_

_

Том 122, номер 1, 2021

_

Электрические и магнитные свойства	
Магнитные свойства быстрозакаленного магнитомягкого сплава на основе кобальта, подвергшегося термической обработке в атмосфере серы	
А. А. Фещенко, Н. А. Кулеш, Е. А. Михалицына, Д. С. Незнахин, Н. В. Селезнева, Е. А. Степанова	3
Структура, фазовые превращения и диффузия	
Лазерная аддитивная 3D-печать титановых сплавов: современное состояние, проблемы, тенденции	
Н. В. Казанцева, П. В. Крахмалев, И. А. Ядройцева, И. А. Ядройцев	8
Определение параметров межфазной границы в гетерогенных бинарных сплавах на основе гипотезы слабой нелокальности	
В. Л. Гапонцев, А. В. Гапонцев, В. В. Гапонцев, В. В. Кондратьев	31
Влияние диффузионного отжига сверхпроводников на основе Nb ₃ Sn с внутренним источником олова на электропроводность стабилизирующей меди	
Д. С. Новосилова, М. В. Поликарпова, И. М. Абдюханов, И. Л. Дерягина, Е. Н. Попова, Е. И. Патраков, А. С. Цаплева, М. В. Алексеев	38
Эволюция частиц вторичных фаз в сплавах системы Cu—Cr—Zr с предельно низкой концентрацией твердого раствора в процессе деформационно-термической обработки	
Р. Г. Чембарисова, А. В. Галактионова, А. М. Ямилева	45
Динамическая теория влияния сильного магнитного поля на мартенситное превращение в сталях при размерах зерна аустенита вблизи критического значения	
М. П. Кащенко, Н. М. Кащенко, В. Г. Чащина	53
Мембранный сплав Pd—7.70 мас. % Lu для получения и очистки водорода	
Н. Б. Кольчугина, С. В. Горбунов, Н. Р. Рошан, Г. С. Бурханов, Т. П. Каминская, Н. А. Дормидонтов, А. С. Бакулина, Д. А. Русинов	61

Прочность и пластичность

Влияние температуры деформации на формирование ультрамелкозернистой структуры в термоупрочняемом Cu–Cr–Zr сплаве	
А. И. Морозова, А. Н. Беляков, Р. О. Кайбышев	67
Влияние теплого равноканального углового прессования на структуру и механические свойства сплава Al–Mg–Ca–Mn–Fe–Zr	
С. О. Рогачев, Е. А. Наумова, Р. Д. Карелин, В. А. Андреев, М. М. Перкас, В. С. Юсупов, В. М. Хаткевич	74

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2021, том 122, № 1, с. 3–7

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.213.27:537.622.4

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА БЫСТРОЗАКАЛЕННОГО МАГНИТОМЯГКОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА, ПОДВЕРГШЕГОСЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ В АТМОСФЕРЕ СЕРЫ

© 2021 г. А. А. Фещенко^{*a*, *}, Н. А. Кулеш^{*a*}, Е. А. Михалицына^{*a*}, Д. С. Незнахин^{*a*}, Н. В. Селезнева^{*a*}, Е. А. Степанова^{*a*}

^аУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, пр. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия *e-mail: asunikname@mail.ru Поступила в редакцию 02.06.2020 г. После доработки 01.09.2020 г. Принята к публикации 03.09.2020 г.

Исследовано влияние термообработок (TO) в атмосфере серы на магнитные свойства быстрозакаленного магнитомягкого сплава 71КНСР ($Co_{72}Ni_{12.2}Fe_{5.7}Si_{6.5}B_{3.6}$). Термообработки были выполнены при температурах выше и ниже температуры Кюри исследуемого сплава. Показано, что в обоих случаях происходит улучшение магнитных свойств. Причиной этого, вероятнее всего, может быть снятие внутренних закалочных напряжений в процессе термообработки. Как показали рентгеноструктурные исследования, после TO в атмосфере серы при температуре 350°С в образцах появляется сульфид кобальта. Это может приводить к созданию дополнительных растягивающих напряжений, вследствие чего уменьшается объем доменов с намагниченностью, перпендикулярной плоскости ленты. Это, в свою очередь, объясняет более существенное улучшение магнитных свойств ленты Со₇₂Ni_{12.2}Fe_{5.7}Si_{6.5}B_{3.6} в результате TO в атмосфере серы при температуре выше температуры Кюри.

Ключевые слова: термообработка, магнитомягкий быстрозакаленный сплав, магнитная проницаемость, распределение намагниченности, быстрозакаленная лента **DOI:** 10.31857/S0015323021010034

ВВЕДЕНИЕ

Быстрозакаленные магнитомягкие сплавы изза особенностей получения [1] обладают уникальными свойствами: высоким сопротивлением и устойчивостью к агрессивным средам, малым значением коэрцитивной силы, высоким значением магнитной проницаемости и т.д. [2–4]. Это делает их привлекательными для применения в качестве магнитных экранов [5, 6], микротрансформаторов [7], датчиков магнитного поля [8].

Для улучшения магнитных свойств быстрозакаленных лент применяют различные термические обработки (TO) [9–11]. Для быстрозакаленных сплавов на основе кобальта исследованы различные виды TO. Так, например, в работе [12] показано, что термообработка при температурах ниже температуры Кюри $T_{\rm C}$ может приводить к ухудшению магнитных свойств аморфных сплавов на основе кобальта: в частности, к увеличению коэрцитивной силы и возможному старению магнитных свойств. Похожий результат обсуждали и в работе [13]. В работе [14] было исследовано влияние термообработок на воздухе на магнитные свойства аморфного сплава на основе кобальта. Показано, что физические причины изменения магнитных характеристик в результате ТО у быстрозакаленных лент на основе кобальта и железа одинаковы и связаны со снятием внутренних закалочных напряжений. Еще одним механизмом изменения магнитных свойств быстрозакаленных лент в результате ТО в некоторых средах (например, на воздухе) является внедрение атомов из этих сред. Это приводит к индуцированию напряжений и, в свою очередь, способствует перераспределению намагниченности в плоскости ленты [15].

ТО быстрозакаленных магнитомягких сплавов можно проводить как в присутствии различных магнитоактивных сред, так и в вакууме. Например, в работе [16] проводили ТО сплава типа Finemet в атмосфере водорода. Было установлено, что атмосфера термообработки влияет на степень окисления поверхности, а температура отжига влияет на образование нанокристаллов α -Fe и α -Fe(Si) различного размера на поверхности лент и их проникновение в объем образ-



Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости образца сплава Co-B-Si-Ni-Fe при нагреве.

цов. В работе [17] были проведены ТО сплава $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ в атмосфере смеси $H_{2x}Ar_{100-x}$. Установлено, что окисление поверхности прекращается при x = 70, ТО приводит к уменьшению эффективной магнитной анизотропии, а изменение магнитных параметров зависит от времени отжига.

Однако влияние присутствия паров серы при проведении ТО на магнитные свойства быстрозакаленных сплавов ранее не исследовали. Известно, что в работе [18] был проведен анализ структуры и магнитных свойств лент сплава Fe-6.5% Si, прошедших высокотемпературный (1175°C) отжиг в атмосфере серы. Показано, что присутствие данного химического элемента в атмосфере TO привело к уменьшению коэрцитивной силы и изменению размеров зерен, а также типа кристаллической структуры.

Данная работа посвящена изучению влияния термообработки в атмосфере серы в интервале температур от 175 до 350°С на магнитные свойства лент быстрозакаленного магнитомягкого сплава 71КНСР (Со₇₂Ni_{12.2}Fe_{5.7}Si_{6.5}B_{3.6}).

ИССЛЕДУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ

Исследования проведены на лентах быстрозакаленного сплава 71КНСР (Со₇₂Ni_{12.2}Fe_{5.7}Si_{6.5}B_{3.6}) производства Ашинского металлургического завода. Ленты обладают положительной константой магнитострикции (0.1 ppm). Плотность сплава составляла 7700 кг/м³. По температурной зависимости магнитной восприимчивости при нагреве образца, измеренной в переменном магнитном поле 8 кА/м при частоте 81 Гц, были определены температура Кюри и температура начала кристаллизации, которые, соответственно, составили $T_{\rm C} = 250^{\circ}$ С и $T_{\rm kp} = 530^{\circ}$ С (рис. 1).

Для лент исследуемого сплава были выбраны две температуры отжига: 175 и 350°С (выше и ниже $T_{\rm C}$ образца) и выше температуры плавления серы 115.2°С. Для проведения ТО в термоустойчивые трубки из молибденового стекла с откачанным воздухом помещали ленты с кусочком кристаллической серы массой около 5 мг или без него (контрольные образцы). Похожая методика ТО использована в работе [19]. ТО проводили в печи МИМП-3УЭ: скорость нагрева составляла 10°С/мин до выбранных температур, время изотермической выдержки 240 мин.

На образцах размером 120 × 10 × 0.025 мм при помощи однополосочного пермеаметра на комплексе ММКС-0.5-100 (НИИ СТТ, г. Смоленск) были измерены следующие магнитные свойства: квазистатические кривые намагничивания, петли магнитного гистерезиса в магнитном поле 100 А/м. Погрешность определения физических величин не превышала 3%.

Для наблюдения магнитной доменной структуры и автоматического измерения магнитооптических петель гистерезиса использован магнитооптический микроскоп на основе эффекта Керра (Evico magnetics GmbH, Германия).

Химический анализ поверхности ленты проведен на рентгенофлуоресцентном спектрометре в режиме полного внешнего отражения NANOHUNTER (Rigaku Corporation, Япония). Источником первичного излучения являлись рентгеновские трубки с Мо и Си анодами мощностью 0.05 кВт.

Структурное состояние образцов определено на рентгеновском дифрактометре BRUKER D8 ADVANCE (Bruker Corporation, Германия) в Си *К*α излучении.

По величине максимальной остаточной индукции с использованием авторской методики Скулкиной [20] был оценен объем доменов с намагниченностью, перпендикулярной плоскости ленты (V_{\perp}). Этот объем можно определить по корреляционной зависимости $B_r/B_m(V_{\perp})$, полученной из анализа Мёссбауэровских спектров лент, прошедших ТО по различным режимам. Погрешность определения V_{\perp} не превышает 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После термообработок лент в атмосфере серы был проведен химический анализ их поверхности, который показал присутствие серы в образцах (рис. 2). Рентгеноструктурные исследования показали, что образцы после всех исследуемых ТО остаются в аморфном состоянии. Однако, как видно из рис. 3, в результате ТО в атмосфере серы при



Рис. 2. Спектры рентгенофлуоресцентного излучения, измеренные на образцах, прошедших TO при 175° C с серой (TO-175-S) или без нее (TO-175-K).



Рис. 3. Рентгенограммы, полученные на образцах, прошедших ТО при 350°C с серой (TO-350-S) или без нее (TO-350-K).

температуре 350°С начинают появляться структурные изменения. Стрелками на рисунке показаны пики, которые можно отнести к сульфиду кобальта.

Измерения квазистатических магнитных свойств показали следующее. Как видно из рис. 4a и 5a, магнитные свойства образцов после ТО при 175°С улучшились: увеличились максимальная магнитная проницаемость и остаточная индукция. Однако стоит отметить, что разница в свойствах контрольных образцов и образцов, прошедших TO в атмосфере серы незначительна (см. табл. 1). Разница в величине µ_{max} составляет 16%.

На рис. 5 представлены предельные петли гистерезиса в интервале магнитных полей ±15 А/м. В результате термообработки петли магнитного гистерезиса приобрели форму, близкую к прямо-



Рис. 4. Зависимость магнитной проницаемости от магнитного поля до и после проведения термообработки со временем изотермической выдержки 240 мин при температуре 175 (а) и 350°С (б).

угольной. Остаточная индукция образца, прошедшего ТО в присутствии серы, немного выше, чем контрольного образца. Но коэрцитивная сила обоих образцов не изменилась после проведения ТО при 175°С.

По величине максимальной остаточной индукции был рассчитан объем доменов с намагниченностью, перпендикулярной плоскости ленты V_{\perp} . У образцов, прошедших ТО при 175°С как в присутствии серы, так и без нее, этот объем уменьшился и составил 7.1 и 8.2% соответственно (см. табл. 1)

Таким образом, при TO при температуре ниже $T_{\rm C}$ происходит улучшение свойств исследуемых лент за счет снятия внутренних напряжений, однако присутствие паров серы приводит к незначительному улучшению магнитных свойств исследуемых лент.

Повышение температуры TO выше $T_{\rm C}$, но ниже температуры кристаллизации привело к следующим результатам. У обоих образцов наблюдали увеличение максимальной магнитной проницае-



Рис. 5. Квазистатические петли гистерезиса для образцов до и после проведения термообработки со временем изотермической выдержки 240 мин при температуре 175 (а) и 350°С (б).

мости (рис. 4б). Однако у образца, прошедшего термообработку в атмосфере серы, значение μ_{max} составило 331000 в сравнении с контрольным образцом — 209000. Таким образом, ТО в парах серы привела к росту максимальной магнитной проницаемости на 58%.

Таблица 1. Магнитные свойства и объем доменов с ортогональной намагниченностью для образцов до и после проведения ТО

Состояние образца	<i>B</i> _{rs} , Тл	$V_{\perp}, \%$	μ_{max}
Исходное состояние	0.28	9	79000
ТО-175-К	0.31	5	144000
TO-175-S	0.34	5	168000
Исходное состояние	0.28	9	102000
ТО-350-К	0.28	5	209000
TO-350-S	0.43	4	331000

Квазистатические петли гистерезиса (рис. 5б) образцов после ТО при 350°С также имеют различия. Петли гистерезиса как образца, прошедшего ТО в атмосфере серы, так и контрольного, приобрели форму, близкую к прямоугольной. Остаточная индукция образца после ТО с серой оказалась намного выше, чем у контрольного образца. Коэрцитивная сила обоих образцов после ТО 350°С в присутствии серы и без нее уменьшилась одинаково и составила 0.55 А/м.

По методике [20] по остаточной индукции образцов, полученной из предельных петель гистерезиса, был рассчитан объем доменов с намагниченностью, перпендикулярный плоскости ленты V_{\perp} . Для образцов в исходном закаленном состоянии это значение составляет 9.2%. Для контрольного образца V_{\perp} составляет 6.0%. Для образца после ТО при 350°C в атмосфере серы, это значение уменьшилось до 4.5%, вероятно, из-за создания дополнительных растягивающих напряжений.

На образцах, прошедших ТО при 350°С, как контрольных, так и в атмосфере серы, были сделаны попытки провести наблюдение магнитооптических петель гистерезиса на Керр-микроскопе. Исследования показали, что поверхность образца, прошедшего ТО в атмосфере серы, имеет непрозрачное покрытие. Данные рентгеноструктурного анализа позволяют сделать вывод, что кобальт, содержащийся в исследуемых лентах, при ТО в данном режиме вступил во взаимодействие с серой и образовал сульфид кобальта. Появление данного покрытия может предотвращать окисление поверхности исследуемых лент.

Таким образом, более эффективным оказался режим ТО при температуре выше $T_{\rm C}$, но ниже $T_{\rm кp}$: наблюдаются более высокое значение максимальной магнитной проницаемости, более низкие значения коэрцитивной силы. Наличие серы при данном режиме ТО привело к дополнительному улучшению свойств, что может быть связано с созданием дополнительных растягивающих напряжений, появившихся в результате образования сульфида кобальта.

выводы

Исследовано влияние ТО в атмосфере серы на магнитные свойства лент быстрозакаленного магнитомягкого сплава 71КНСР Со₇₂Ni_{12.2}Fe_{5.7}Si_{6.5}B_{3.6}. Две термообработки исследуемых лент проведены с одинаковыми скоростями нагрева и временем изотермической выдержки, но при различных температурах: выше и ниже температуры Кюри.

Проведенные исследования показали, что термообработка в атмосфере серы при температуре выше температуры Кюри привела к образованию покрытия, которое может препятствовать окислению поверхности исследуемых лент. Кроме того, произошло существенное улучшение магнитных свойств исследуемого сплава: увеличились максимальная магнитная проницаемость и остаточная индукция, уменьшилась коэрцитивная сила. Механизмом улучшения свойств в результате термообработки в атмосфере серы при температуре 350°С можно считать снятие закалочных напряжений и создание дополнительных растягивающих напряжений от образования на поверхности ленты сульфида кобальта, приводящее к уменьшению объема доменов с намагниченностью, ориентированной перпендикулярно плоскости ленты.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации FEUZ-2020-0051.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kronmüller H. Micromagnetism and microstructure of amorphous alloys // J. Appl. Phys. 1981. T. 52. № 3. C. 1859–1864.
- Судзуки К. Аморфные металлы. М.: Металлургия. 1987. С. 9–12.
- 3. *Бродски М.* Аморфные полупроводники. М.: Мир, 1982. 419 с.
- 4. Хандрих К., Кобе С. Аморфные ферро- и ферримагнетики: Пер. с нем. М.: Мир, 1982.
- 5. *Кузнецов П.А.* Магнитные экраны на основе аморфных сплавов //Инновации. 2013. № 8(178).
- Доронин М.В., Грешняков Г.В., Коровкин Н.В. Магнитные экраны специальной конструкции // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. 2017. Т. 23. № 1. С. 124–133.
- 7. Стародубцев Ю., Белозёров В. Нанокристаллические магнитомягкие материалы // Компоненты и технологии. 2007. № 69. С. 144–146.
- 8. Семиров А.В., Деревянко М.С., Букреев Д.А., Моисеев А.А., Курляндская Г.В. Импеданс и магнитные свойства аморфных лент CoFeCrSiB вблизи температуры Кюри // Журн. технич. физики. 2013. Т. 83. № 5. С. 154.
- Hilzinger H.R., Kunz W. Magnetic properties of amorphous alloys with low magnetostriction //J. Magn. Magn. Mater. 1980. T. 15. C. 1357–1358.
- 10. Theuss H. Hofmann, B., Gómez-Polo, C., Vázquez, M., Kronmüller, H. Temperature dependence of the magnetization process of nearly non-magnetostrictive Co-

rich amorphous wires //JJ. Magn. Magn. Mater. 1995. T. 145. № 1–2. C. 165–174.

- Кекало И.Б., Могильников П.С. Закономерности влияния величины исходных изгибных напряжений на их релаксацию в процессе отжига аморфных магнитно-мягких сплавов разных классов // ФММ. 2017. Т. 118. № 2. С. 130–141.
- Кекало И.Б., Могильников П.С. Закономерности формирования гистерезисных магнитных свойств в аморфных сплавах разных классов при термомагнитной обработке в поперечном поле // ФММ. 2016. Т. 117. № 6. С. 551–551.
- 13. *Köszegi L., Kronmüller H.* Magnetic hysteresis loops for several amorphous alloys after various heat treatments below the Curie point // Appl. Phys. A. 1984. T. 34. № 2. C. 95–103.
- Скулкина Н.А., Иванов О.А., Степанова Е.А., Блинова О.В., Кузнецов П.А., Мазеева А.К. Влияние термообработки на воздухе и химически активной среды на магнитные свойства аморфных магнитомягких сплавов на основе кобальта // ФММ. 2016. Т. 117. № 10. С. 1015–1022.
- Скулкина Н.А., Степанова Е.А., Шубина Л.Н., Кузнецов П.А., Мазеева А.К. Механизмы формирования магнитных свойств аморфного магнитомягкого сплава на основе кобальта в результате термообработки на воздухе // ФММ. 2015. Т. 116. № 12. Р. 1242–1242.
- 16. Zivotsky O., Zivotsky O., Jiraskova Y., Hendrych A., Matejka V., Klimsa L., Bursík J. Influence of annealing temperature and atmosphere on surface microstructure and magnetism in FINEMET-type FeSiNbCuB ribbons // IEEE Trans. Magn. 2012. T. 48. № 4. C. 1367– 1370.
- 17. *Nourmohammadi A., Fesharaki H.M.* Improving the soft magnetic properties of the Fe_{73.5}Si_{13.5}B₉Nb₃Cu₁ nanostructured ribbons by annealing in the hydrogen atmosphere // Japan. J. Appl. Phys. 2018. V. 57. № 12. P. 123002.
- 18. *Jar-Myung Koo, Kazushi Ishiyama, Ken Ichi*. AraiEffect of Annealing Atmosphere on Microstructure and Magnetic Properties of High Si–Fe Alloys // J. Japan Inst Metals. 1994. T. 58. № 5. P. 571–575.
- Dong X.Z., Fernengel W., Kronmüller H. Annealing effects and short-range ordering in the non-magnetostrictive amorphous alloy Co 58 Ni 10 Fe 5 Si 11 B 16 // Appl. Phys. A. 1982. V. 28. № 2. P. 103–107.
- Скулкина Н.А., Иванов О.А., Мазеева А.К., Кузнецов П.А., Степанова Е.А., Блинова О.В., Михалицына Е.А. Процессы намагничивания в лентах аморфных магнитомягких сплавов // ФММ. 2018. Т. 119. Вып. 2. С. 137–143.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.295:548.4:539.374

ЛАЗЕРНАЯ АДДИТИВНАЯ 3D-ПЕЧАТЬ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ, ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ

© 2021 г. Н. В. Казанцева^{*a*, *}, П. В. Крахмалев^{*b*}, И. А. Ядройцева^{*c*}, И. А. Ядройцев^{*c*}

^аИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия ^bУниверситет Карлстада, Университетгатан 2, SE–651 88, Карлстад, Швеция ^cЦентральный университет технологии, Свободный Штат, Отделение механической инженерии и мехатроники. Частный почтовый ящик X20539, Блюмфонтейн 9300, ЮАР

> *e-mail: kazantseva@imp.uran.ru Поступила в редакцию 30.07.2020 г. После доработки 18.08.2020 г. Принята к публикации 25.08.2020 г.

Рассмотрены особенности метода 3D-печати, использующего лазерное сплавление металлических порошков, влияние режима работы лазера на структуру, остаточные напряжения и свойства получаемых металлов. Предложенная авторами данного обзора методика подбора параметров процесса с помощью единичных треков может рассматриваться как универсальная для всех видов металлических 3D-принтеров, использующих лазерную печать. Приведены структурные характеристики и медицинские требования к биосовместимым материалам. Обзор включает как российские, так и зарубежные публикации. В качестве объекта исследования рассмотрен биосовместимый сплав Ti–6Al–4V, однако обнаруженные общие закономерности изменения структуры и свойств этого титанового сплава, связанные с методикой его получения при селективном лазерном сплавлении, могут быть интересны также специалистам, разрабатывающим авиационные материалы.

Ключевые слова: аддитивные технологии, Ti-6Al-4V, кристаллическая структура, механические свойства, селективное лазерное сплавление

DOI: 10.31857/S001532302101006X

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время человечество вступает в эпоху четвертой промышленной революции, которая характеризуется внедрением кибер-физических систем в производственные процессы. Интеграция физических, цифровых и биологических технологий ведет к новым достижениям в таких областях как искусственный интеллект, робототехника, нано- и биотехнологии, энергетика, материаловедение и т.д. Новая индустриальная парадигма "аддитивное производство" (англ. Additive Manufacturing, AM) объединяет класс технологий, позволяющих создавать трехмерные объекты, последовательно добавляя материал, обычно слой за слоем, в противоположность субтрактивным (вычитающим) технологиям и традиционным формообразующим производствам (литье, штамповка) [1]. Аллитивные технологии уникальны и радикально меняют всю цепочку производства и потребления – от дизайна изделий до реализации готового продукта. Сложность и разнообразие форм деталей, сокращение времени от разработки прототипа до конечного изделия, потенциальная возможность использования разных материалов в одном цикле производства, опера-

8

тивное изготовление "продукта по запросу" (product on demand), являются основными преимуществами аддитивного производства.

Важной частью АМ является использование компьютерных технологий для преобразования трехмерной модели в физический объект. Технологии, представленные АМ, являются некоторым аналогом широко распространённых компьютерных принтеров. Сходство АМ с 2D-печатью привело к появлению альтернативного общего названия – 3D-печать. За последние 30 лет современного развития АМ, если брать за точку отсчета изобретение SLS (англ. Selective Laser Sintering) Карлом Декардом (Deckard, Carl Robert 1961-2019) использовали множество наименований этой технологии (англ. free formed fabrication, rapid tooling, rapid prototyping, rapid manufacturing, additive fabrication, additive processes, additive techniques, layer manufacturing, additive layer manufacturing, solid free formed fabrication и т.д.). Термин "additive manufacturing" был официально принят 14 января 2009 г. на первом заседании технического комитета ASTM F42, который в настоящее время является комитетом по разработке стандартов для технологий аддитивного производ-



Рис. 1. Типы процессов аддитивного производства.

ства, и его цель — это продвижение знаний, стимулирование исследований и внедрение AM технологий. Вскоре после этого термин AM был принят техническим комитетом ISO TC261, который способствовал его широкому международному распространению. В настоящее время в мире используют оба термина, как AM, так и 3D-печать. Первый термин больше используются в научном сообществе, в то время как средства массовой информации в основном используют термин "3D-печать".

Системы АМ можно классифицировать по типу используемого материала: жидкостные, твердотельные и порошковые. ISO/ASTM стандарт по терминологии распределяет все АМ процессы на семь подклассов (рис. 1):

1) Прямой подвод энергии и материала (directed energy deposition, DED) – процесс, в котором сфокусированная тепловая энергия (например, лазерного/ электронного луча, или энергия плазменной дуги) плавит материал непосредственно в процессе нанесения. Материалом может быть порошок, динамически подаваемый с помощью газовой струи в заданную область (powder DED) или проволока (wire DED).

2) Плавление порошкового слоя (powder bed fusion, PBF) – процесс, в котором тепловая энергия сфокусированного луча избирательно плавит области предварительно нанесенного порошкового слоя. Российский стандарт ГОСТ Р 57558– 2017 рекомендует использовать термин "синтез на подложке", акцентируя внимание на предварительном нанесении порошкового слоя на субстрат [2].

3) Струйное нанесение связующего (binder jetting) – селективное струйное нанесение

(впрыскивание) связующего агента на порош-ковый слой.

4) Струйная печать, или струйное нанесение материала (material jetting) — процесс, в котором изделие формируется непосредственно из капель материала. Примером таких материалов являют-ся фотополимеры, воски, смеси металлических или керамических порошков и связующего жид-кого агента.

5) Экструзия материала (material extrusion) – процесс, при котором материал селективно выдавливается через сопло или специальную насадку.

6) Листовая ламинация (sheet lamination) –изделие формируется послойным соединением листового материала.

7) Фотополимеризация в ванне (vat photopolymerization) — процесс, в котором жидкий фотополимер выборочно полимеризуется в емкости световым лучом.

Из этих семи категорий только четыре напрямую связаны с изготовлением металлических компонентов – DED, PBF, material jetting и binder jetting, и только первые две используются для работы с титаном и его сплавами.

В данной работе будет рассмотрен только один AM процесс — лазерный синтез на подложке (laser-based powder bed fusion L-PBF, селективное лазерное сплавление СЛС).

2. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ 3-D ИЗДЕЛИЯ ЛАЗЕРНОЙ ПЕЧАТЬЮ

2.1. Лазерный синтез на подложке. Лазерный синтез на подложке (L-PBF, лазерное сплавление или селективное лазерное сплавление) — это тех-

КАЗАНЦЕВА и др.



Рис. 2. Технологическая цепочка процесса лазерного сплавления (L-PBF).

нология плавления порошкового слоя с помощью сфокусированного лазерного луча.

Металлический порошок предварительно наносится на рабочую платформу (подложку). Лазерный луч сканирует поверхность порошка, селективно плавя определенные области порошкового слоя и одновременно переплавляя предыдущий затвердевший слой, тем самым достигая прочного металлургического контакта между слоями. Затем наносится новый слой порошка, и цикл повторяется до тех пор, пока цифровая трехмерная модель детали не преобразуется в физический объект (рис. 2).

В большинстве современных машин изделие формируется не непосредственно на платформе построения, а сначала строится система так называемых "поддержек" или суппортов.

Высокая степень свободы, предлагаемая технологией L-PBF, позволяет создавать объекты с уникальной геометрией и сложными внутренними структурами, применять топологическую оптимизацию и консолидацию деталей, объединяя множество компонентов в одну функциональную деталь, возможно создание градиентных структур, как в плане объемных структур, так и материалов. Следует отметить, что в зарубежной литературе используют разные названия данного процесса, наиболее известные из них — выборочное



Рис. 3. Число производителей, предлагающих системы 3D-печати из металлических материалов [9].

лазерное плавление или селективное лазерное сплавление (selective laser melting, SLM), прямой лазерный синтез металла (direct metal laser sintering, DMLS), LaserCusing, прямое лазерное плавление металла (direct metal laser melting, DMLM), лазерное плавление металла (laser metal fusion, LMF). Однако надо четко понимать, что это коммерческие названия одного и того же процесса. В настоящее время ГОСТ/ISO/ASTM стандарты рекомендуют называть этот процесс "синтез на подложке", или в английском варианте laserbased "powder bed fusion" (L-PBF). Однако в российской литературе для этого процесса принят также термин: лазерное сплавление или селективное лазерное сплавление.

Мировые производители все чаще осознают преимущества производства металлических деталей путем аддитивного производства, поэтому каждый год продажи таких систем растут. Основными и самыми крупными производителями L-PBF систем являются: EOS (Германия) [3]; Concept Laser (GE Additive, Германия) [4]; SLM Solutions (Германия) [5]; 3D Systems (США) [6]; Renishaw (Великобритания) [7]. Несколько лет назад истек срок действия основных патентов на L-PBF, поэтому с каждым годом все больше компаний (особенно из Китая) предлагают свои решения в этой области (рис. 3).

Наиболее исчерпывающую информацию о всех компаниях, производящих оборудование для лазерного сплавления (L-PBF), о ценах на данное оборудование, об используемых материалах, областях применения, новых тенденциях и направлениях исследований, можно узнать из Wohlers Report [8]. Это ежегодное международное издание сообщает о развитии и перспективах AM в мире и отдельно по странам, о новых материалах, приложениях, системах, услугах, дизайне, программном обеспечении, а также о патентах, стандартах, инвестициях.

Аддитивное производство особенно бурно развивается в автомобильной, аэрокосмической, медицинской и других высокотехнологичных областях промышленности.

Производитель	Система для лазерного сплавления L-PBF	Лазерный источник: волоконный лазер, Вт	Рабочий объем (<i>X</i> , <i>Y</i> , <i>Z</i>), мм ³		
EOS [2]	EOS M 300-4	4×400	$300 \times 300 \times 400$		
E03 [5]	EOS M 400-4	4×400	$400 \times 400 \times 400$		
Concept Laser (GE Additive) [4]	M Line Factory	$4 \times 400/4 \times 1000$	$500 \times 500 \times 400$		
Concept Laser (GE Additive) [4]	X Line 2000R	2 × 1000	$800 \times 400 \times 500$		
SI M Solutions [5]	SLM [®] 500	$4 \times 400/4 \times 700$	500 × 280 × 365		
SEM Solutions [5]	SLM [®] 800	$4 \times 400/4 \times 700$	$500 \times 280 \times 850$		
3D Systems [6] DMP Factory 500 Solution		3 × 500	$500 \times 500 \times 500$		
Renishaw [7]	RenAM 500Q	4 × 500	$250 \times 250 \times 350$		

Таблица 1. L-PBF системы, имеющие наибольшее количество лазерных источников и наибольшие рабочие объемы

Хотя технология лазерного сплавления (L-PBF) пока не является массовой, она достаточно широко тестируется в ряде высокотехнологичных отраслей с низким и средним объемом производства. Например. Bugatti разработала самые мошные в мире тормоза для нового Chiron [10]. Тормозные суппорты были спроектированы с использованием бионических принципов и изготовлены из Ti-6AI-4V в Laser Zentrum Nord (Гамбург) на L-PBF системе SLM[®] 500 (SLM Solutions). Hoвая архитектура сочетает в себе минимальный вес (2.9 кг) с максимальной жесткостью. Суппорт имеет длину 41 см, ширину 21 см и высоту 13.6 см. По сравнению с используемым в настоящее время алюминиевым компонентом, который весит 4.9 кг. Bugatti снизил вес тормозного суппорта примерно на 40%, одновременно обеспечивая еще более высокую прочность благодаря использованию материала из Ti-6AI-4V и новой L-PBF технологии. До настоящего времени такой подход был неосуществим, потому что чрезвычайно трудно или даже невозможно фрезеровать или выковывать компоненты такой сложности из Ti-6AI-4V, как это обычно делают с алюминиевым сплавом, из-за высокой прочности материала.

Эта проблема теперь решена с появлением высокопроизводительных систем для лазерного сплавления (L-PBF) нового поколения. Это также открывает возможность создания деталей относительно большого размера с еще более сложной структурой, которые значительно более жесткие, прочные и функциональные, чем это было бы возможно достичь при любом обычном производственном процессе (табл. 1).

Другим примером, где преимущества функциональной интеграции, объединяющей элементы изделия особенно важно, является изготовление с помощью AM системы EOS M 400-4 критически важного компонента двигателя нового ракетного ускорителя Ariane-6. Традиционный дизайн ракетного инжектора состоит из 248 компонентов. которые изготавливают и собирают с помощью литья, пайки, сварки, сверления. Обычное производство требует просверлить более 8000 поперечных отверстий в медных гильзах, которые затем прецизионно привинчивают к 122 инжекторным элементам, чтобы смешивать водород, протекающий через них, с кислородом. Это трудоемкий и сложный процесс, который может привести к появлению "слабых" мест и представлять риск при экстремальных нагрузках. Благодаря технологии лазерного сплавления (L-PBF), Ariane Group удалось кардинально упростить инжектор ракетного двигателя до конструкции "все в одном" (AiO) и вывести его функциональность на совершенно новый уровень [11]. Существует множество индустриальных приложений, в которых особенно важен компактный. пространственно-эффективный дизайн с той же функциональностью.

2.2 Факторы, влияющие на качество изделий, полученных лазерным сплавлением. На первый взгляд, лазерное сплавление (L-PBF) — это красивая и простая концепция, но она достаточно сложна в воплощении. В физические основы лазерного сплавления (L-PBF) заложены: лазерная физика, оптика, точная механика, физика твердого тела, газодинамика, и др. Процесс лазерного сплавления можно интерпретировать как результат наложения и взаимодействия множества подпроцессов, включающих поглощение и отражение лазерного излучения дисперсной средой, тепло- и массоперенос, фазовые превращения, подвижную границу раздела между твердой и жидкой фазой, газо— и гидродинамику, химические реакции и т.д. [12—15].

Основные параметры, влияющие на процесс лазерного сплавления (L-PBF), и, в конечном итоге, на качество изготавливаемых деталей, можно представить в виде Ishikawa диаграмм [16–19]. В работе [17] сообщается о более чем 130 входных параметрах, влияющих в целом на процесс лазерного сплавления. Кроме того, 49 параметров были описаны в работе [18]. Среди этих параметров можно выделить группу заранее предопределенных, к которым можно отнести, например, свойства используемого материала - плотность, температуру плавления и кипения, теплопроводность, удельную теплоемкость, коэффициент поверхностного натяжения, коэффициент поглощения на длине волны используемого лазерного источника и т.д. В группу изменяемых или контролируемых параметров входят мощность лазерного излучения, диаметр фокального пятна, скорость сканирования, толшина порошкового слоя, уровень кислорода в окружающей атмосфере, скорость потока защитного газа, и др. В целом параметры, оказывающие наибольшее влияние на процесс лазерного сплавления (L-PBF), можно разделить на три большие группы: "оборудование", "материал", "процесс изготовления". Нередко изменение одного из параметров приводит к изменению нескольких других параметров, что может привести к появлению дефектов.

2.2.1. Исходный материал для процесса лазерного сплавления

Одной из наиболее важных групп параметров является "материал". Свойства материала влияют на дальнейший выбор всех остальных параметров процесса. Химический состав, теплофизические, оптические, металлургические, механические и реологические характеристики материала играют ключевую роль в лазерном сплавлении (L-PBF). Обычно в лазерном сплавлении (L-PBF) используют металлические порошки размером до 60 микрон. Грануломорфометрические свойства, такие как форма и размер частиц, шероховатость, удельная площадь поверхности, распределение (доля) частиц порошка по размерам, влияют на процесс нанесение слоя, его гомогенность, коэффициент поглощения лазерного излучения.

В работе [20] представлен анализ связи свойств порошка, формирования слоя, влияние параметров на процесс и на качество L-PBF-детали. Наиболее подходящими для лазерного сплавления (L-PBF) являются порошки со сферическими частицами, которые имеют высокую плотность упаковки, хорошую текучесть, и равномерно наносятся на подложку. Порошки, содержащие фракции мелких частиц (1–2 микрон и менее), легко агломерируются и не могут быть нанесены на рабочую платформу должным образом. Крупные порошки, с размером частиц более 60 микрон, не используют в L-PBF, так как для их применения потребуется наносить достаточно толстые слои, что приведет к потере точности изготовления и значительно увеличивает риск повышения пористости, с последующим ухудшением механических свойств деталей.

2.2.2. Выбор стратегии сканирования при изготовлении изделий в процессе лазерного сплавления

Стратегия лазерного сканирования — это шаблон, по которому движется лазерный луч в процессе плавления порошкового материала. Существует множество возможных стратегий сканирования: однозонные, многозонные, сканирование в одном направлении или зигзагообразное (вперед—назад), стратегия сканирования полосами или островками, спиральное сканирование, изменение направления сканирования для каждого последующего слоя и т.д., и каждая из них может применяться для достижения определенных целей [22–24].

Оптимальный выбор стратегии лазерного сканирования определяет морфологию поверхности переплавленного слоя и помогает достичь равномерной толщины при нанесении последующих слоев порошка или улучшает шероховатость поверхности и точность изготовления. Специальные стратегии применяют для достижения минимально возможных остаточных напряжений. Так наилучшее качество поверхности достигается при применении стратегии с повторным сканированием, а для минимизации остаточных напряжений используют "островную" стратегию со сканированием областей ("островков") в шахматном порядке [23].

В современных системах лазерного сплавления (L-PBF) для изготовления сложных объектов используют различные стратегии сканирования и параметры процесса для определенных областей детали, например, для первых и последних слоев, для основной части и контура, преконтурной и постконтурной обработки, для навесных частей детали, и т.д. Все это делается с целью улучшения металлургического контакта между слоями, качества поверхности, или даже для специальной термической обработки с целью изменения микроструктуры, а значит, и свойств материала в определенных областях изготавливаемой детали. Современные многолучевые лазерные (L-PBF) системы (табл. 1) могут значительно расширить спектр применяемых стратегий сканирования и тем самым улучшить механические свойства деталей, добиться уникальной микроструктуры, а также уменьшить остаточные напряжения.

2.2.3. Выбор оптимальных параметров системы лазерного сплавления с помощью технологии одиночных треков

Свойства детали, изготовленной по технологии лазерного сплавления (L-PBF), сильно зависят от свойств каждого отдельного трека и каждого отдельного слоя, формируемого в слое порошка. Углубленное изучение механизмов образования одиночных лазерно-расплавленных треков и нестабильности расплавленной ванны, предложенное в работе [25], позволяет не только успешно подбирать оптимальные параметры работы системы лазерного сплавления (L-PBF), но и экономно использовать весь спектр коммерчески доступных металлических порошков для аддитивных технологий. В результате взаимодействия лазерного излучения с предварительно нанесенным слоем металлического порошка формируется единичный трек, который является фундаментальной единицей трехмерных L-PBF-объектов. Единичные треки формируют отдельные слои, а слои формируют объемное изделие. И это уже своего рода конструкция, состоящая из огромного количества единичных треков, от качества которых в конечном итоге зависит качество всей детали, так как невозможно построить высококачественную конструкцию из некачественных конструктивных элементов. Технология подбора параметров системы лазерного сплавления методом одиночных треков заключается в следующем: 1) получение одиночных треков при различных параметрах процесса; 2) проведение последующего анализа целостности, регулярности и 3) анализ геометрических характеристик треков с помощью микроскопии. В случае слишком высокой мошности лазера, достаточной для кипения и испарения расплавленного материала, можно наблюдать эффект "замочной скважины" (keyhole effect), хампинг-эффект, образование сателлитов и множественных брызг, которые ведут к пористости в 3D изделии. При недостаточной мощности лазера глубина ванны расплава уменьшается, и треки превращаются в последовательность отдельных капель (balling effect) [25], что также ведет к пористости изделия. Таким образом, при формировании единичного трека всегда очень важно соблюдать баланс между параметрами процесса. Также надо помнить, что сушествует несколько оптимальных наборов параметров для мощности лазерного излучения, толщины порошкового слоя и скорости сканирования, которые обеспечивают высокое качество единичных треков и, наконец, 3D-изделия.

2.2.4. Контроль качества изделий, полученных лазерным сплавлением

Изготовление детали сложной формы и относительно большого размера может продолжаться достаточно длительное время: от нескольких дней и более. Поэтому для предотвращения непредвиденных ситуаций информация о ходе процесса построения, оперативный мониторинг и контроль качества являются одними из актуальнейших задач. Для L-PBF-технологии очень важен непрерывный контроль, измерение и документирование основных параметров процесса обработки (например, мощности лазера, размера фокального пятна, распределения интенсивности излучения, скорость сканирования), порошкового слоя (наблюдение за слоем оптическими методами) и свойств порошка (контроль текучести, распределение частиц по размерам, оценка морфологии).

Хотя L-PBF-процесс достаточно стабилен, отклонение параметров процесса за определенные границы значений приводит к нестабильности процесса и ухудшению качества изготавливаемой детали (шероховатость, пористость, плохие механические свойства). Методы онлайн мониторинга в процессе L-PBF являются важным аспектом внедрения аддитивных технологий в индустрию. Необходимо разработать дополнительные решения для мониторинга, чтобы осуществлять контроль не только параметров процесса, но и оценивать качество консолидированного материала в каждом слое. Предлагаемая система должна создавать отчеты в режиме реального времени и на выходе представлять "сертификат качества" произведенных L-PBF-объектов с указанием местоположения возможных дефектов.

Онлайн мониторинг также является источником для разработки систем управления с обратной связью для оптимизации качества изготавливаемой продукции, чтобы не только регистрировать дефекты, но и динамически исправлять проблемные места во время процесса L-PBF. Результаты мониторинга должны быть соотнесены с данными неразрушающего контроля, такими, например, как компьютерная томография (КТ), и разрушающего контроля, например, механическими испытаниями. Корреляция мониторинга и качества изделий служит базой для разработки рекомендаций построения деталей, а также допустимых размеров и типов дефектов.

В настоящее время отдельные виды мониторинга начинают успешно внедрять в программные комплексы L-PBF-систем всеми ведущими изготовителями данного оборудования. Так фирма EOS использует EOSTATE – модульное решение, состоящее из четырех блоков, и предназначенное для мониторинга всей производственной цепочки L-PBF-процесса и контроля качества изготавливаемых деталей [26]. Похожий по функциональности мониторинг Additive.Quality разработала и внедряет в свои системы фирма SLM Solutions [27]. Кроме того, используя современные программные комплексы для компьютерного моделирования аддитивных процессов (MSC Software Simufact Additive, Ansys Additive Print, Siemens NX, Autodesk Netfabb и многие другие), можно анализировать процесс при различных параметрах, прогнозировать отклонения формы детали от цифровой модели, остаточные напряжения, процесс нанесения порошкового слоя и т.д. Таким образом, современные оборудование и программные комплексы позволяют не только изготавливать L-PBF-детали высочайшего качества, но и контролировать процесс, и получить сертификат гарантии качества. Надежность и повторяемость являются жизненно важными задачами для этой инновационной технологии.

3. СПЛАВ Ті-6АІ-4V

Для того чтобы понять специфику L-PBF-процесса, в рамках данного обзора мы рассмотрим особенности структуры и механических свойств образцов титанового сплава Ti–6Al–4V, полученных с помощью лазерного 3D-принтера. Для начала приведем краткие характеристики этого сплава, получаемого традиционными методами.

3.1. Промышленное получение сплава Ti-6Al-4V. Деформируемый сплав Ti-6Al-4V (Grade 5, pocсийский аналог ВТб) относится к классу титановых сплавов с двухфазной α -(ГПУ) + β -(ОЦК)-структурой, подвергающейся упрочнению при термической обработке [28]. Основными легирующими элементами для этого сплава являются алюминий и ванадий. Легирование алюминием повышает прочность и жаропрочность, а дополнительное легирование ванадием повышает не только значения механической прочности, но также приводит к увеличению пластичности [29]. Ті-6АІ-4V - самый используемый титановый сплав класса $\alpha + \beta$ и наиболее распространенный из всех титановых сплавов (занимает более 50% мирового титанового производства) благодаря своим уникальным физическим и механическим свойствам. В связи с этим область применения сплава велика: от медицины до аэрокосмической промышленности. Этот коммерчески важный сплав активно используют в судостроении, поскольку он обладает низкой склонностью к солевой коррозии и высокой степенью технологичности, сплав хорошо сваривается всеми промышленными видами сварки, а также и диффузионной. Прочность и пластичность сварного шва сплава Ti-6Al-4V практически не отличается от основного металла [30]. Рабочая температура сплава Ti-6Al-4V (BT6) авиационного назначения ~350°С [31]. Низкий удельный вес наряду с высокой механической и усталостной прочностью и высокой коррозионной и эрозионной стойкостью обуславливает его использование в авиационных газотурбинных двигателях [32].

Сверхчистый сплав Ti-6Al-4V ELI (Grade 23) медицинского назначения обладает хорошей

биохимической совместимостью, коррозионной стойкостью, он немагнитен и имеет низкий удельный вес по сравнению со сталями [33]. В отличие от Grade 5, Grade 23 медицинского назначения имеет ограниченный набор химических элементов, используемых для микролегирования, и меньшее содержание кислорода и азота [34, 35]. Сплав Ti-6Al-4V (Grade 5) содержит менее 0.2 мас. % кислорода, в то время как в сплаве мелицинского назначения Ti-6Al-4V ELI (Extra Low Interstitial) содержание кислорода составляет менее 0.13 мас. %. Прочность сплава Ti-6Al-4V ELI при комнатной температуре ниже, чем конструкционного Grade 5, а пластичность и усталостные свойства выше [36]. В медицине сплав Ті-6АІ-4V используют для производства ортопедических постоянных и временных протезов, а также в стоматологии для зубных имплантатов [33].

Сплав Ti-6Al-4V имеет хорошую высокотемпературную пластичность и легко деформируется в разогретом состоянии. Термическая обработка титановых сплавов не позволяет провести нормализацию структуры, поэтому для получения требуемого структурного состояния необходимо проведение термомеханической обработки (ТМО). Этапы термической обработки включают: гомогенизацию (1050°С – 30 мин) с последующей закалкой, отжиг в двухфазной α + β -области с последующим охлаждением, а также может быть произведена упрочняющая термообработка – старение (600°С – 1 ч). Титан активно взаимодействует с атмосферными газами и водородом при повышенных температурах, поэтому все термические обработки титановых слитков проводят в вакууме. Высокотемпературную деформацию слитков Ti-6Al-4V, позволяющую снизить размер исходного зерна, проводят как в β -, так и в α + β -области. Формирование мелкозернистой (размер зерен α-фазы 0.2-10 мкм) микроструктуры в сплаве было обнаружено после многоходовой всесторонней изотермической ковки в двухфазной α + β-области [37, 38]). В промышленном варианте нагрев заготовок проводят в защитной атмосфере, а деформацию и последующее охлаждение слитка производят на воздухе. После чего удаляют поверхностный окисленный слой путем дробеструйной обработки и травления, затем проводят релаксационный неполный отжиг в вакууме для снятия остаточных внутренних напряжений после механообработки и удаления водорода, образовавшегося после травления заготовки [30, 39].

Рекристаллизационный (полный) отжиг сплава приводит к разупрочнению или устранению остаточных внутренних напряжений, что сопровождается изменением механических свойств. В зависимости от температуры, отжиг может быть без полного фазового перехода (ниже температуры $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения) или сопровождаться полным фазовым переходом (отжиг с фазовой перекристаллизацией в области выше температуры $\alpha \to \beta$ -превращения).

Морфология структуры сплава Ti-6Al-4V зависит от температуры термической выдержки и скорости охлаждения. Полностью равноосную (глобулярную) $\alpha + \beta$ -структуру можно получить после гомогенизации и последующего рекристаллизационного отжига (800°С), если скорость охлаждения от температуры рекристаллизации будет достаточно низкая [40]. Глобулярно-пластинчатая (бимодальная) структура, в которой α-составляющая состоит из первичных равноосных α-зерен и вторичных областей α-фазы пластинчатой (Видманштеттовой) морфологии, формируется при ступенчатой термомеханической обработке, включающей: гомогенизацию (I), деформацию в α + β -области (II), рекристаллизацию в α + β -области (III) и старение (IV) [40]. Формирование такой структуры способствует повышению вязкости разрушения и ударной вязкости при сохранении высоких пластических свойств [30]. Объемная фракция ОЦК-В-фазы после гомогенизации и закалки составляет 5-6%, после полного рекристаллизационного отжига объемная фракция ОЦК-фазы увеличивается до 14-15% [29].

В России титановый прокат ВТ6 выпускают согласно ГОСТ 19807-91 и поставляют в отожженном состоянии либо в технически упрочненном состоянии после закалки и старения [28]. По требованиям, предъявляемым к медицинским материалам, сплав Ti-6Al-4V должен иметь двухфазное $\alpha + \beta$ -состояние и глобулярную равновесную структуру [34]. Листы, полосы ($\sigma_b = 860 \text{ МПа}$, $\delta = 8\%$) и прутки ($\sigma_{\rm b} = 860~{
m M\Pi a}, \, \delta = 10\%$) сплава Ti-6Al-4V медицинского назначения поставляются в отожженном состоянии и не должны иметь трещин на поверхности. Отжиг листов, тонкостенных труб, профилей и деталей из них обычно проводят при 750-800°С - 3.5 ч с последующим охлаждением вместе с печью, что позволяет предотвратить их коробление.

Как известно, титан обладает высокой химической активностью по отношению к атмосферным газам и водороду. Титан коррозионно устойчив до температур 500–550°С [41]. При нагреве до 600°С титан активно поглощает кислород, а при нагреве до 700°С и выше – азот. При высоком содержании этих химических элементов в сплаве возможно формирование фаз внедрения – оксидов и нитридов, в значительной мере повышающих твердость и снижающих пластичность материала [30].

Активное газонасыщение поверхностного слоя титановых полуфабрикатов происходит при температурах свыше 500°С во время технологических операций, связанных с высокотемпературным на-гревом без защитной атмосферы (горячей деформа-

ции, термообработки) [41]. На поверхности слитка в этом случае образуется окалина, а также происходит диффузия кислорода вглубь металла. Под окалиной формируется газонасыщенный слой, толщина которого может достигать 2 мм. Кислород и азот стабилизируют в титановых сплавах альфа-фазу, в связи с чем этот насышенный кислородом и азотом слой называют альфированным (alpha case layer) [42, 43]. Механические и физические свойства альфированного поверхностного слоя резко отличаются от свойств основного металла. Температура полиморфного превращения в этом слое значительно выше, объемный эффект превращения меньше, а коэффициент линейного расширения больше, чем у основного металла. Это приводит к образованию трещин во время остывания слитка.

В отличие от водорода, кислород и азот невозможно удалить из титана вакуумным отжигом. поэтому при проведении каждой последующей технологической операции требуется тщательная механическая (пескоструйная, гидропескоструйная [41]) и химическая очистка поверхности титанового слитка от окалины и альфированного слоя, поскольку окисленные и газонасыщенные слои резко снижают механические и эксплуатационные свойства сплава. При завершении технологического процесса получения титанового полуфабриката отходы составляют до 70% от массы исходной шихты. При этом в отличие от большинства металлов, при производстве титановых сплавов титановые отходы используются ограниченно [44]. Все это в значительной мере увеличивает себестоимость производства с одной стороны, и влияет на экологию, с другой, обуславливает поиск альтернативных способов производства титановых изделий.

3.2. Фазовые превращения в сплаве Ti–6Al–4V. Сплав Ti–6Al–4V имеет широкое промышленное применение, поэтому сегодня свойства, микроструктура и фазовые превращения в нем хорошо изучены. На рис. 4 приведен изотермический разрез равновесной диаграммы состояния Ti–Al–V при 1000°С, построенный с помощью программного пакета CALPHAD [45].

Как показано на рис. 4, в системе Ti–Al–V образуются как твердые растворы на основе титана, ванадия и алюминия, так и интерметаллидные фазы. Образование интерметаллидных фаз связано с высокой химической активностью алюминия.

Квазибинарный разрез для сплава Ti-6Al-4V приведен на рис. 5. В равновесном состоянии при комнатной температуре сплав Ti-6Al-4V состоит из двух фаз – β (ОЦК, пространственная группа Im-3m, a = 0.332 нм) и α (ГПУ, пространственная группа $P6_3/mmc$, a = 0.295 нм, c = 0.468 нм, c/a == 1.586). Растворимость ванадия, который является β -стабилизатором, в α -фазе в сплаве Ti-



Рис. 4. Изотермический разрез равновесной диаграммы состояния Ti-Al-V [45].



Рис. 5. Квазибинарный разрез для сплава Ti-6Al-4V [46].

6Al—4V составляет ~2 мас. % [47]. Между фазами выполняются ориентационные соотношения Бюргерса [48]:

$$\{110\}\beta \| (0001)\alpha, \langle 111\rangle\beta \| (11-20)\alpha.$$

Кроме равновесных фаз, в сплаве Ti-6Al-4V возможно образование метастабильных мартенситных фаз и интерметаллидной фазы Ti₃Al (α_2 , $D0_{19}$, $\Gamma\Pi Y$, a = 0.574 нм, c = 0.498 нм, пространственная группа $P6_3/mmc$, прототип Mg₃Cd). Кристаллическая решетка этой интерметаллидной фазы когерентно связана с кристаллической решеткой α -фазы. Фаза α_2 гомогенно зарождается внутри α -областей в результате длительного (300– 576 ч) старения в диапазоне температур 500–600°С [49]. Температура полиморфного $\beta \rightarrow \alpha$ -превраще-



Рис. 6. Микроструктура промышленного сплава Ti-6Al-4V ELI, ПЭМ: (а) светлопольное изображение; (б) микроэлектронограмма.

ния в сплаве Ti-6Al-4V находится в диапазоне температур 980 -1000° C (978°C для Grade 23) и зависит от содержания микролегирующих добавок. Например, при увеличении содержания кислорода, который является альфа-стабилизатором, температура полиморфного превращения увеличивается, а при увеличении содержания железа (бетастабилизатора), она понижается [36]. Типичная равновесная структура промышленного сплава Ti-6Al-4V приведена на рис. 6.

Две мартенситные фазы: α' (ГПУ, пространственная группа $P6_3/mmc$, a = 0.293 нм, c = 0.467 нм) и α'' (базоцентрированная орторомбическая решетка, пространственная группа *Стст, a* = 0.3152 нм, b = 0.4854 нм, c = 0.4642 нм) [50, 51] могут образовываться при быстрой закалке сплава из различных температурных областей. Мартенситная α' -фаза образуется при закалке из высокотемпературной β -области (выше температуры $\alpha \rightarrow \beta$ полиморфного превращения), α'' -фаза образуется при закалке из промежуточной $\alpha + \beta$ области (750–850°С) [52, 53]. Ориентационные соотношения между кристаллическими решетками мартенситных фаз и кристаллической решеткой ОЦК β-фазы удовлетворяют следующим выражениям:

$$\begin{array}{l} (110)\beta \| (0001)\alpha', \ \langle 1-11\rangle\beta \| \langle 11-20\rangle\alpha' \ [53]; \\ \{001\}\alpha'' \| \{110\}\beta, \ \langle 100\rangle\alpha'' \| \langle 001\rangle\beta \ [54]. \end{array}$$

 α' -Мартенсит образуется, когда концентрация ванадия в β -фазе составляет менее 4.27 ат. % (4.65 мас. %). В пересыщенной ванадием мартенситной α'' -фазе (5.45–8.0 мас. % V) параметры решетки зависят от состава сплава [55]. В сплаве Ti–6Al–4V эта фаза образуется в локализованных областях с повышенной концентрацией ванадия 9–13 мас. % [52].

Морфологически области с орторомбическим α "-мартенситом обычно характеризуются наличием микродвойников, образующихся внутри пластин [52, 55]. Появление α '-мартенсита приводит к повышению прочности и снижению пластичности сплава, α "-мартенсита — к снижению прочности и повышению пластичности [51, 52, 56]. При старении обе мартенситные фазы (α '- и α "-фаза) распадаются с образованием равновесных α - и β -фаз [49].

4. СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВЕ Ті–6А1–4V, ПОЛУЧЕННОМ ЛАЗЕРНЫМ СПЛАВЛЕНИЕМ

4.1. Порошок для лазерного сплавления и способы его получения

Сегодня изделия, получаемые в процессе лазерной 3D-печати достаточно дорогие, поскольку в их стоимость входит стоимость порошка (например, титанового \$200—\$400 за килограмм). Получение высококачественных металлических порошков для 3D-печати и снижение стоимости их производства являются самыми важными задачами для быстрого развития аддитивных 3D-технологий.

На рис. 7 приведено изображение порошка Ti-6Al-4V (ELI), используемого в L-PBF-процессе. Это типичная морфология порошка, полученного методом индукционной вакуумной плавки вращающегося электрода с распылением падающих с него капель инертным газом (EIGA, Electrode Induction Melting Inert Gas Atomization). Этот метод используют для получения порошков реактивных металлов – Ti, Zr, Hf, V, Pt, Ir, Nb, Мо, и т.д., для которых плавка в керамических тиглях затруднена даже в условиях вакуума. Суть этого метода получения порошков заключается в следующем: прутки после предварительной выплавки в форме электродов проходят индукционную вакуумную плавку и распыляются инертным газом без использования плавильного тигля через систему форсунок. Диаметр сферических металлических частиц регулируется расположением форсунок и давлением инертного газа [57]. Осо-



Рис. 7. Характерная морфология Ti–6Al–4V (Grade 23) порошка, сканирующая электронная микроскопия.

бенностью этого метода является возможность получать мелкодисперсные порошки сферической формы, что обеспечивает максимальную плотность металлического изделия при последующем его изготовлении в 3D-принтере. Недостатком метода является высокая стоимость получаемого материала за счет многочисленных технологических переделов, невысокая скорость распыливания — около 0.5 кг/с [57], образование в порошинках внутренних пор, заполненных газом, а также химическая неоднородность за счет образования дендритной структуры и формирование конгломератов из крупных и мелких частиц.

Лучшее качество порошка (в частности, Ti-6Al-4V) может быть получено с помощью центробежной плазменной обработки (PREP – Plasma Rotating Electrode Process), в которой плавление металлического прутка производят посредством высокоскоростного потока ионизированного инертного газа [57]. Плазменная обработка (сфероидизация) также может быть использована для улучшения качества уже готового низкосферичного порошка. Известно, что плазменная обработка снижает геометрические недостатки поверхности порошинок, способствует снижению производственных затрат процесса получения качественного порошка, обеспечивает однородность и сыпучесть порошка, устраняет внутренние дефекты порошинок, повышает его чистоту за счет высокой температуры плазмы [58].

Чистота исходного порошка для лазерного сплавления является существенным моментом [59, 60]. Низкое качество исходного порошка при лазерной 3D-печати, даже при выборе оптимальных параметров работы L-PBF-системы, приводит к формированию внутренних дефектов (ка-



Рис. 8. Микроструктура различных сечений образца Ti-6Al-4V: (a) — в направлении перпендикулярном построению; (б) вдоль направления построения, (оптическая микроскопия).

верн и пор), нарушению химической однородности, которые не всегда удается минимизировать последующими термическими или термомеханическими (горячее изостатическое прессование, ГИП) обработками. Как было обнаружено в работах [61, 62], при проведении термического отжига после горячего изостатического прессования происходит восстановление внутренней пористости СЛС-материала. Все это ведет к снижению эксплуатационных свойств полученного 3D-изделия. Также некоторые авторы рекомендуют использовать высококачественный порошок после плазменной сфероидизации для исключения последующего горячего изостатического прессования, которое применяют для устранения газовых пор и повышения плотности полученного изделия [63].

В работе [64] была проведена оценка возможности вторичного использования титанового порошка (re-usage). Авторы показали, что при соблюдении условий работы в защитной среде никаких существенных изменений в химическом составе и в структуре порошка после 11 циклов не обнаружено.

4.2. Структура сплава Ti-6Al-4V, полученного лазерным сплавлением

Учитывая послойный характер построения, материалы, полученные лазерным сплавлением, фактически можно рассматривать как слоистые композиционные материалы с направлением слоев, расположенных перпендикулярно направлению построения изделия в 3D-принтере. На рис. 8 приведены фотографии микроструктуры сплава Ti-6Al-4V, полученные в различных сечениях образца. Структура сплава состоит из пластин α' мартенсита, образовавшегося в объеме зерен первичной β-фазы, вытянутых вдоль направления построения. В поперечном сечении размер зерен составляет ~100-200 мкм (рис. 8а). Внутри зерен хорошо видны мартенситные пластинки α'-фазы. Как показали исследования [62], направление роста зерен совпадает с направлением [100] кубической β-фазы.

Появление ростовой текстуры в металлах, полученных лазерным сплавлением, связано непосредственно с технологическими особенностями послойного изготовления. Это является существенным моментом в формировании структуры, поскольку оказывает влияние на физические и механические свойства 3D-изделия. Наличие текстуры в Ti-6Al-4V-образцах, полученных лазерным сплавлением, было исследовано в работах [62, 65-67]. Образующаяся в образцах кубическая (100) (001) текстура ОЦК-бета-фазы сходна с ОЦК-текстурой, наблюдаемой в ОЦК-металлах при плоской прокатке, когда ось текстуры лежит в направлении проката, а плоскость текстуры совпадает с плоскостью проката. Таким образом, образование ГПУ-текстуры в СЛС-титановых образцах можно рассматривать как текстурно-фазовый переход с образованием (11-20) - (НН), [1-100] - (НП), [0001] - (ПН) текстуры в а'-фазе. Где НН – нормаль к плоскости прокатки, НП – направление прокатки, ПН – поперечное направление [66, 67]. Слабая ГПУ текстура сохраняется в образце и после неполного релаксационного отжига при 650°С в течение 3 ч (рис. 9).

Благодаря высокой скорости процесса лазерного сплавления (L-PBF) в образцах Ti-6Al-4V формируется α' -мартенситная структура. Кроме того, на рентгенограммах образцов не наблюдаются дифракционные линии ОЦК β -фазы [65, 67–70]. Таким образом, учитывая фазовую чувствительность рентгеновских аппаратов, можно сказать, что присутствие бета фазы в Ti-6Al-4V образцах, полученных лазерным сплавлением,



Рис. 9. Результаты текстурного анализа образца Ti–6Al–4V ELI, полученного лазерным сплавлением, EBSD: (а) исходное состояние (as-build); (б) после релаксационного отжига 650°С в течение 3 ч.

составляет менее 5%. Иногда слабые дифракционные линии бета фазы могут быть обнаружены на дифрактограммах в больших углах, что также свидетельствует о присутствии текстуры и малом количестве этой фазы в СЛС–образцах. По данным просвечивающей электронной микроскопии после релаксационного отжига 650°С – 3 ч (область α + β на равновесной диаграмме состояния) в структуре сплава Ti–6Al–4V ELI обнаружено присутствие бета-фазы в виде дисперсных нано выделений [62].

В ряде работ были предприняты попытки получения двухфазной $\alpha + \beta$ -структуры в Ti–6Al–4V образцах непосредственно сразу после их изготовления в лазерном 3D-принтере [71–73]. Путем варьирования режимов работы лазерного принтера авторам этих работ удалось получить образцы Ti–6Al–4V ELI с различной морфологией фаз



Рис. 10. Двойники ГПУ α'-фазы в сплаве Ti-6Al-4V, полученном лазерным сплавлением.

и фазовым составом: от полностью мартенситной α' -структуры до пластинчатой (не мартенситной) $\alpha + \beta$. Присутствие β -фазы в сплаве в работе [71] было определено с помощью сканирующей электронной микроскопии по контрастности на снимках, а также по изменению механических свойств полученных образцов. Интересно, что прочность образцов с разной структурой и фазовым составом практически одинаковая (980 МПа), а пластичность различная. В образце с двухфазной $\alpha + \beta$ -пластинчатой структурой она составила 11% [71].

Снижение пластичности в сплаве с мартенситной структурой авторы [71] также объясняют присутствием нерасплавленных порошинок и большим размером пор. В работе [72] авторы также получили пластинчатую α + β -структуру, при этом кроме варьирования параметров процесса L-PBF был использован предварительный нагрев подложки до 170°С (200°С [73]). Присутствие β-фазы в сплаве подтверждено данными рентгеноструктурного анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. В отличие от результатов механических испытаний, полученных в работе [71], образцы с однофазной мартенситной α' структурой показали выше прочность (1150 МПа) и более высокую пластичность (15%), по сравнению с образцами с пластинчатой α + β структурой, для которых прочность составила 1105 МПа, а пластичность 12% [72]. Очень медленное сканирование в лазерном 3D-принтере способствует не только образованию пластинчатой $\alpha + \beta$ -структуры, но и формированию интерметаллидной Ti₃Al-фазы [73].

Тщательное исследование структуры с помощью просвечивающей электронной микроскопии, проведенное в [53, 69, 74–76], показало, что структура сплава Ti–6Al–4V, полученного лазерным сплавлением, неоднородна и состоит из областей мартенситных фаз α' и α'' . Особенностью α' -мартенсита в структуре сплава Ti–6Al–4V, полученного лазерным сплавлением, является присутствие двойников с плоскостями двойникования системы {10–12}(–1011). Внутри двойниковых пластин были обнаружены дефекты упаковки [62]. Двойники сохраняются в структуре сплава и после релаксационного отжига [62].

Двойники системы $\{10-12\}$ являются двойниками растяжения, они активируются только при растяжении вдоль оси *с* матрицы. Система двойникования $\{10\overline{1}2\}_{\Gamma\Pi Y}$ в титане имеет самое низкое критическое скалывающее напряжение сдвига для двойникования и приводит к деформации 16.7% в направлении (1.00) в ГПУ структуре [76]. Присутствие двойников растяжения в структуре означает наличие высокого уровня предшествующих сжимающих напряжений (рис. 10).

 α "-Мартенсит с орторомбической кристаллической решеткой в сплаве Ti-6Al-4V, полученном лазерным сплавлением, имеет типичную пластинчатую морфологию с внутренними поперечными двойниками [69]. Ширина внутренних двойников составляет от 10 до 20 нм. Такие мартенситные области были обнаружены в локальных областях, обогащенных ванадием (рис. 11).

Появление орторомбического α"-мартенсита в сплаве Ti-6Al-4V связано с циклическим нагревом слоев материала во время изготовления образца в 3D-принтере. Это еще одна особенность процесса лазерного сплавления, которая оказывает влияние на химическую однородность формирующегося образца и которую необходимо учитывать при изготовлении деталей этим методом. Особенно это существенно для материалов, испытывающих фазовые переходы в неравновесном состоянии при промежуточных температурах. Благодаря послойному способу изготовления, предыдущие слои образца несколько раз нагреваются и охлаждаются, таким образом, происходит процесс многократного термоциклирования [69, 78]. Температурный диапазон термоциклирования может быть широк, так как он связан с технологическими параметрами работы 3D-принтера. А также температуры и скорости охлаждения в процессе лазерного сплавления зависят от параметров и геометрии изделия.

5. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Ті–6Аl–4V, ПОЛУЧЕННОГО ЛАЗЕРНЫМ СПЛАВЛЕНИЕМ

5.1. Структурные параметры, влияющие на механические свойства L-PBF Ti-6Al-4V

L-PBF-материалы характеризуются мелкокристаллической структурой с присутствием химической негомогенности и неравновесных фаз. В случае высокой пористости, механические характеристики полученного материала также обычно низкие, и в значительной степени определяются не микроструктурой, а пористостью [79].

Дополнительным фактором, влияющим на прочностные характеристики материалов, изготовленных аддитивными технологиями, является содержание примесей внедрения, которые повышают прочностные характеристики, но негативно влияют на пластичность титановых сплавов [80]. В образцах, свойства которых приведены в табл. 2, содержание примесей внедрения не измеряли, поэтому оценить количественно их влияние на свойства затруднительно. Можно предполагать некоторое повышение содержания кислорода и водорода из-за адсорбирования поверхностью порошинок молекул воды. Формирование оксидов и других примесей может происходить при изготовлении, транспортировке и хранении порошка, а также при его многократном использовании. Исследования, проведенные в работе [60], показали, что содержание кислорода и азота в полученных методом лазерного сплавления Ti-6Al-4V образцах при использовании свежего порошка и оптимальных параметров процесса в соответствующей защитной атмосфере находится в пределах нормы.

Таблица 2 содержит механические характеристики сплава Ti-6Al-4V, изготовленного методами лазерного сплавления с плотностью 99.5% и выше. Из таблицы видно, что сплав Ti-6Al-4V, изготовленный методом лазерного сплавления, имеет более высокие прочностные характеристики, чем материал, полученный при помощи электронно-лучевого сплавления. В случае электроннолучевого сплавления вследствие предварительного нагрева, а также медленного охлаждения материала в вакуумной камере, образуется структура, содер-



Рис. 11. Двойники α"-фазы в сплаве Ti-6Al-4V, полученном лазерным сплавлением.

жащая равновесные $\alpha + \beta$ -фазы. Прочность этих материалов определяется дисперсностью (lamellar or platelet thickness) α -фазы, а пластичность достигает 25% [85–88]. Из-за разных условий охлаждения различных частей изделия в камере в изделиях, изготовленных электронно-лучевым спеканием, наблюдается градиент микроструктуры и свойств по сечению [86–89]. Механические свойства сплава Ti–6Al–4V, изготовленного методами аддитивных технологий, определяются в первую очередь микроструктурой и дефектами материала, которые, в свою очередь, зависят от метода и параметров изготовления (мощности лазера, диаметра пятна, скорости сканирования лазера, тол-

Таблица 2. Механические характеристики сплава Ti–6Al–4V, изготовленного с помощью аддитивных технологий без термообработки (as-built)

Технология	σ _{0.2} , МПа	σ _B , МПа	δ, %	Микроструктура	Ссылка
	990-1333	1095-1407	2-8.5	α'-мартенсит	[74, 80]
Лазерное сплавление	980-1130	1050-1165	11-12	$\alpha + \beta$	[70, 71, 81, 82]
	1098-1150	1100-1265	9.6-15	α'-мартенсит	[62, 81-83]
	1060-1070	1200-1230	10-11	α'-мартенсит	[26]
Электронно-лучевое сплавление	883-1150	953-1200	12-25	$\alpha + \beta$	[84-87]

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 1 2021



Рис. 12. Поверхность разрушения L-PBF Ti–6A–l4V образцов без термообработки после испытаний на растяжение: (а) чашечный/ямочный вязкий излом, (б) и (в) фасетки квазискола, (г) ямки.

щины порошкового слоя, стратегии сканирования и др.).

При лазерном сплавлении в отсутствие предварительного нагрева платформы, скорости охлаждения высоки, что ведет к образованию α'-мартенсита [75, 81, 89–91]; как было описано раньше, β-фаза обычно не обнаруживается или образуется в незначительных количествах. Мартенситная гексагональная α'-фаза в сплаве Ti-6Al-4V имеет кристаллографическое ориентационное соотношение с высокотемпературной β-фазой и незначительно упрочняет материал. Принято считать, что образование α' -мартенсита в сплаве Ti-6Al-4V, изготовленного методами лазерного сплавления, негативно влияет на пластичность материала. Для улучшения пластичности сплава Ti-6Al-4V, изготовленного методом лазерного сплавления, были предложены альтернативные стратегии сканирования лазерного луча. Подстройкой параметров изготовления материала: мощности лазера, скорости сканирования лазера и расстояния между единичными треками, было достигнуто медленное охлаждение изготовленного компонента. Более низкие скорости охлаждения приводят к образованию равновесных $\alpha + \beta$ -фаз без дополнительной термообработки [71, 72, 82, 83].

Однако, как было показано некоторыми авторами [71, 82, 83], высокие значения пластичности 10–15% могут быть достигнуты и в материале со структурой α'-мартенсита.

Морфология поверхностей излома сплава Ti-6Al-4V, изготовленного методами аддитивных технологий, определяется микроструктурой. В том случае, когда материал изготовлен лазерным сплавлением, на поверхности обнаруживаются фасетки квазискола, часто ориентированные вдоль направления роста мартенситной колонии [62]. На микроскопическом уровне поверхность имеет выраженные особенности чашечного/ямочного вязкого излома (рис. 12), что показывает наличие пластической деформации. Излом сплава Ti-6Al-4V, изготовленного методом электроннолучевого сплавления, обычно имеет признаки типичного вязкого разрушения [92].

Другим методом, приводящим к формированию равновесной микроструктуры и повышению пластичности, является применение термообработки к компонентам, изготовленным методами аддитивных технологий. В объектах, изготовленных методом лазерного сплавления, обычно наблюдается высокий уровень остаточных напряже-

ний [15, 93]. Поэтому их подвергают термообработке до того, как изделие отрезают от платформы. Поскольку микроструктура исходных СЛС-образцов в значительной степени не идентична микроструктурам образцов, полученных традиционными методами, то стандартные режимы термообработки часто не дают требуемый результат. Для термообработки СЛС-образцов сплава Ti-6Al-4V опробованы различные режимы, например, 2-4 часа при 630-680°С для снятия напряжений с последующим отжигом в вакууме [15, 94], или отжиг при 800°С в течение нескольких часов в защитной атмосфере аргона [26]. В работе [95] было проанализировано влияние режимов термообработки на фазовый состав и микроструктуру образцов Ti-6Al-4V ELI, полученных лазерным сплавлением. После двухстадийного отжига сначала 1050°C – 30 мин (охлаждение с печью) и последующего отжига 700°С – 2 ч (охлаждение с печью) микроструктура образца была бимодальная α (ГПУ) + β (ОЦК) с размером зерен ~80 мкм. В результате первого отжига произошел распад мартенситной структуры, а второй отжиг был использован как релаксационный для снятия внутренних напряжений. Границы исходных столбчатых бета-зерен после такой обработки становятся размытыми. Снижение температуры отжига на каждой ступени (950°С - 1 ч + 650°С - 2 ч) приводит к сохранению столбчатых зерен и α'-мартенсита, размер зерен увеличивается до 100 мкм. Не очень эффективной оказалась и термоводородная обработка, в результате которой в сплаве образовалась бимодальная α -(ГПУ) + β -(ОЦК)-структура с крупной игольчатой α-фазой и вытянутыми бета зернами размером ~200 мкм [95]. Сохранение границ исходных столбчатых зерен и формирование игольчатой α- с прослойками β-фаз после отжига образцов Ti-6Al-4V, полученных лазерным сплавлением, в области температур ниже $\beta \rightarrow \alpha$ перехода (β-transus) подтверждено и в работе [96].

Для залечивания пор эффективно используется горячее изостатическое прессование. Использование дополнительной обработки позволяет контролировать свойства в широком диапазоне и получать структуры схожие с горячекатанными изделиями [97–99], однако это ведет и к удорожанию процесса.

5.2. Влияние качества поверхности на механические свойства сплава Ti-6Al-4V, полученного лазерным сплавлением

Сопротивление усталости сплава Ti-6Al-4V, изготовленного методами аддитивных технологий, определяется шероховатостью поверхности, дефектами, остаточными напряжениями в материале и микроструктурой. Шероховатость поверхности может являться решающим фактором, влияющим на сопротивление усталости, особенно в тех частях изделия, где поверхностная обработка затруднена или невозможна (внутренние поверхности, каналы, полости). Обычно горизонтальные верхние части изделия менее шероховаты, чем вертикальные или горизонтальные нижние. Шероховатость можно интерпретировать как поверхностный дефект, вызывающий концентрацию напряжений и являющийся местом более легкого зарождения усталостной трещины на поверхности. Известно, что образцы, изготовленные методом электронно-лучевого сплавления, обычно имеют более шероховатую поверхность по сравнению с поверхностью изделий, изготовленных при помощи лазера. Это приводит к тому, что в случае испытания образцов с шероховатой поверхностью, при заданном циклическом напряжении и амплитуде образцы материала, изготовленного электронно-лучевым методом, разрушаются первыми [100, 101].

В материалах, изготовленных методом лазерного сплавления, поверхность имеет меньшую шероховатость и также зависит от направления изготовления образца. При усталостных испытаниях на изгиб образцов сплава Ti-6Al-4V, изготовленного методом лазерного сплавления, большее количество циклов до разрушения наблюдали, когда максимальные напряжения были на горизонтальной. менее шероховатой поверхности [101–103]. Микроструктура, текстура и внутренние дефекты также влияют на рост усталостной трещины. Было показано, что скорость роста трещины в сплаве Ti-6Al-4V, изготовленного методами аддитивных технологий, зависит от направления изготовления образцов (building direction) и контролируется как границами слоев, так и границами первичной высокотемпературной фазы [94, 103]. Наличие дефектов, в частности, пор, оказывает негативное влияние на сопротивление усталости сплава Ti-6Al-4V, изготовленного методами аддитивных технологий.

Механическая обработка поверхности, а также термическая обработка и горячее изостатическое прессование значительно увеличивает количество циклов до разрушения сплава Ti-6Al-4V, изготовленного методами аддитивных технологий [101]. На рис. 13 приведены сводные результаты усталостных испытаний сплава Ti-6Al-4V, полученного аддитивными технологиями. Необходимо отметить, что проведение термообработки позволяет лишь некоторым образом улучшить усталостные характеристики сплава Ti-6Al-4V, изготовленного как лазерным, так и электроннолучевым сплавлением. В то время как после проведения поверхностной обработки в комбинации с термообработкой усталостные свойства сплава Ti-6Al-4V, полученного как электронно-лучевым, так и лазерным сплавлением, не уступают типичным свойствам для промышленного горячекатанного сплава Ti-6Al-4V (рис. 13).



Рис. 13. Усталостная долговечность сплава Ti-6Al-4V в зависимости от способа получения и постобработки, адаптировано из [99].

5.3. Остаточные напряжения в сплаве Ti-6Al-4V, полученном лазерным сплавлением

Как известно, неконтролируемые остаточные упругие напряжения могут приводить к ухудшению эксплуатационных свойств металла [104]. Многие исследователи указывают на образование микротрещин в полученном СЛС-образце или коробление металлических образцов, полученных лазерным сплавлением, при отрезании их от подложки [105]. В обычных материалах коробление связано с нарушением баланса между внутренними растягивающими и поверхностными сжимающими напряжениями [104]. В промышленном производстве неконтролируемые упругие растягивающие остаточные напряжения в объеме материала обычно стараются скомпенсировать контролируемыми поверхностными сжимающими напряжениями с помощью различных поверхностных обработок, таких как ультразвуковая, дробеструйная обработка или азотирование [106].

Как было показано в работе [107], упругие остаточные напряжения возникают в образце во время процесса лазерного производства в 3D принтере за счет высоких термических напряжений. При охлаждении расплавляемого лазером участка порошкового слоя возникает температурный градиент. При этом в зоне воздействия лазера возникают растягивающие напряжения, а в охлажденной зоне – сжимающие. Присутствие высокого уровня остаточных растягивающих напряжений в сплаве Ti-6Al-4V, полученном лазерным сплавлением, отмечено в нескольких работах [62, 93, 105, 108, 109]. В работе [108] в образцах Ті-6АІ-4V, полученных лазерным сплавлением, были обнаружены растягивающие остаточные напряжения первого рода (макронапряжения), связанные с неоднородным накоплением дефектов в объеме материала, и микронапряжения второго рода (структурные), возникающие в пределах одного или нескольких

зерен и связанные со структурными превращениями или неоднородным нагревом и охлаждением образца.

Уровень остаточных напряжений зависит от ориентации Ti-6AL-4V образца в 3D-принтере. Самые низкие остаточные напряжения обнаружены в образце, расположенном вертикально, а самые высокие – горизонтально. Эти результаты свидетельствуют о влиянии формы образца на ширину температурного диапазона, в который попадает строящийся в 3D-принтере образец при термоциклировании.

В целом, можно сказать, что физические процессы, протекающие при селективном лазерном сплавлении порошка Ti-6Al-4V и формировании образца в процессе лазерного сплавления, отличаются от процессов, которые протекают при высокотемпературной пластической деформации литого промышленного сплава. В деформированном литом образце наблюдается высокий уровень остаточных сжимающих напряжений, который возникает за счет неоднородной объемной пластической деформации, в то время как в образце, полученном с помошью лазерного сплавления, присутствуют упругие остаточные растягивающие напряжения, связанные с фазовым (мартенситным) превращением и термическими искажениями [108].

6. ТЕНДЕНЦИИ В ИСПОЛЬЗОВАНИИ L-PBF Ti-6AI-4V В МЕДИЦИНЕ

Сплавы на основе титана широко применяют для биомедицинских приложений, в частности, для производства имплантатов, так как являются биосовместимыми, легкими, немагнитными, имеют высокие прочностные и усталостные характеристики [110]. Золотым стандартом при замене костной ткани все еще является аутотрансплантат (удаление кости из другого участка у того же пациента для восстановления участка дефекта кости) [111], однако при наличии больших дефектов используются металлические имплантаты. Начиная с середины прошлого века, титан и его сплавы начали применять в ортопедии для производства пластин и винтов. В настоящее время титановые сплавы применяют для зубного протезирования, для замены тазобедренного и коленного суставов, локтевого и плечевого суставов, а также производства имплантатов позвонков. Винты, пластины, скобы, сетки и проволока из титана и его сплавов применяют для фиксации костей.

Пассивная оксидная пленка на поверхности титана обеспечивает хорошие коррозионные свойства, титановые имплантаты могут служить более 20 лет. Предполагается, что способность титана к остеоинтеграции обусловлена высокой диэлектрической проницаемостью его поверхностного оксида TiO₂, который не денатурирует белки [112].

Одной из серьезных проблем, возникающих при использовании металлических имплантатов, является их высокий модуль упругости по сравнению с модулем упругости кости. Было замечено, что высокий модуль упругости материалов имплантатов, в частности, из сплава Ti-6Al-4V, приводит к эффекту "экранирования напряжений" и резорбции здоровой костной ткани [113]. Так среднее значение и 95%-ный доверительный интервал для прочности на растяжение кортикальной кости в продольном направлении составляет около 135 (104; 166) МПа и 205 (170; 239) МПа при сжатии, а модуль упругости составляет 17.9 (10.1-25.7) ГПа [114]. В поперечном направлении кортикальная кость имеет прочность и модуль упругости на 30-70% ниже. Механические свойства губчатой кости варьируются как в продольном направлении, так и от одной кости к другой, а средние значения прочности на сжатие варьируются от 2 до 5 МПа [115].

Однако L-PBF Ti-6Al-4V ELI в отожженном состоянии имеет предел прочности при растяжении 900-1000 МПа и, как и для полученного традиционным способом, высокий модуль упругости 110-120 ГПа [94], а соответствующие значения костной ткани почти в 10 раз ниже. Это обуславливает активный поиск L-PBF титановых сплавов с низкими модулями упругости.

Перспективным направлением в аддитивном производстве является изготовление ячеистых/решетчатых структур с особыми механическими характеристиками и специфической поверхностью. На рис. 14 представлено изображение ячеистых спинальных имплантатов, изготовленных в Центре быстрого прототипирования и аддитивного производства (CRPM) Центрального технологического университета (Фри-Стейт) в сотрудничестве с SASPINE Pty (ЮАР).



Рис. 14. L-PBF Ti–6Al–4V ELI спинальные имплантаты.

Подобные ячеистые периодические структуры могут быть изготовлены только методами аддитивных технологий. Эти структуры могут найти широкое применение как пористые материалы в медицинской промышленности для изготовления имплантатов [116, 117]. С помощью аддитивных технологий могут быть получены ячеистые структуры с широким диапазоном механических характеристик, в том числе с модулем упругости, близким к костным тканям.

Особенности послойного изготовления изделий из металлических порошков приводят к высокой шероховатости имплантатов, что повышает удельную площадь и вероятность прикрепления клеток к поверхности имплантатов. Но при этом важно учитывать реакцию не только костных, но и мягких тканей, а также коррозию материала. Изучение коррозионных свойств пористых L-PBF-материалов, поверхностная обработка и эвакуация порошка, а также усталостные свойства требуют отдельного анализа и являются актуальной научной проблемой [117, 118].

Таким образом, с помощью аддитивных технологий возможно создание не только индивидуальных имплантатов, у которых адаптирована форма для идеального соответствия участку дефекта кости у конкретного пациента, но и выполнена адаптация свойств самого материала, используя ячеистые структуры [114].

Ячеистые/решетчатые структуры могут найти широкое применение не только в медицине, но и в автомобильной, авиационной и аэрокосмической индустрии для изготовления облегченных изделий с высокой удельной прочностью. Моделирование периодических ячеистых структур, топологическая оптимизация размера и геометрии ячейки, а также возможность градиентно изменять параметры по сечению изделия [114, 119] открывает широкие перспективы для производства легких конструкций сложной формы с высокой удельной прочностью. Вариативность свойств достигается контролем направления структуры в изделии, изменением типа ячейки, толщины стенок и оптимизацией макропористости [120–122].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данный обзор представляет основные аспекты развития аддитивных технологий и общую информацию о большой научно-поисковой работе, которая ведется учеными всего мира по аттестации селективного лазерного сплавления для получения сложных высококачественных металлических компонентов из титанового сплава Ti-6Al-4V. Цифровая 3D-лазерная печать металлов успешно внедряется в современное промышленное производство. В настоящее время она стремительно занимает нишу в мелкосерийном производстве сложно-профильных изделий, которые очень дорого или невозможно изготовить традиционными методами.

Сегодня экспериментально подтверждено многочисленными научными работами, что as-built сплав Ti-6Al-4V, полученный методом лазерного сплавления в 3D-принтере, имеет мелкокристаллическую структуру, находится в неравновесном состоянии с высоким уровнем остаточных упругих напряжений. Однако по статическим механическим свойствам и усталостной долговечности, СЛС-сплав Ti-6Al4V после термических обработок сравним, и даже превышает, его литейный аналог.

Уникальность цифрового 3D-производства заключается в синергетике возможностей компьютерного дизайна и прямой 3D-печати изделий. Например, изготовление изделий с внутренними конформными каналами или стенками сложной формы, или с внутренними подвижными деталями без сборки. Цифровая 3D-печать способствует развитию "гибкого", персонализированного производства с учетом пожеланий заказчика (flexible manufacturing, custom design, manufacturing by demand), которое позволит быстро перестраивать производство с одной детали на другую.

Также можно сказать, что цифровая 3D лазерная печать металлов требует подготовки новых специалистов, обладающих знаниями, сочетающими в себе инженерные и информационные технологии, материаловедение и лазерные технологии.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ по теме "Диагностика" № АААА-А18-118020690196-3, при поддержке РФФИ (грант № 17-03-000-84), в рамках соглашения о научном сотрудничестве между ИФМ и Карлстадским университетом, Швеция, от 16.10.2015, а также при содействии международного совместного исследовательского проекта между Центральным технологическим университетом, Южная Африка, и Карлстадским университетом, Швеция, при поддержке Департамента науки и техники и Национального исследовательского фонда Южной Африки (South African Research Chairs Initiative, Grant № 97994).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- ISO/ASTM 52900:2015(en) Additive manufacturing. General principles. Terminology [Электронный реcypc]. https://www.iso.org/ru/standard/69669.html.
- ГОСТ Р 57558–2017/ISO/ASTM 52900:2015 Аддитивные технологические процессы. Базовые принципы. Часть 1. Термины и определения. [Электронный ресурс]. http://docs.cntd.ru/document/1200146332.
- 3. Сайт компании ЭОС, Германия. [Электронный pecypc]. https://www.eos.info/en.
- Сайт компании Лазер, Франция. [Электронный pecypc]. https://www.ge.com/additive/who-weare/concept-laser.
- 5. Сайт компании SLM Solution, Германия. [Электронный pecypc]. https://www.slm-solutions.com.
- Сайт компании 3D System, США. [Электронный pecypc]. https://www.3dsystems.com/3d-print-ers/metal.
- Сайт компании Renishaw, США. [Электронный pecypc]. https://www.renishaw.com/en/metal-3dprinting-32084.
- Сайт компании Wohlers Associates, США. [Электронный pecypc]. https://wohlersassociates.com.
- 9. [Электронный pecypc]. https://amfg.ai/whitepaperthe-additive-manufacturing-landscape-2019.
- Сайт компании Bugatti, Франция. [Электронный pecypc]. https://www.bugatti.com/media/news/2018/ world-premiere-brake-caliper-from-3-d-printer.
- Сайт компании ЭОС, Германия. [Электронный реcypc]. https://www.eos.info/en/3d-printing-examplesapplications/innovation-stories/aerospace-additivemanufacturing-for-ariane-injection-nozzles.
- 12. *Yadroitsev I.* Selective laser melting: Direct manufacturing of 3D-objects by selective laser melting of metal powders. Lap Lambert Acad. Publ., 2009. 280 p.
- Meier C., Penny R., Zoua Y., Gibbs J.S., Hart A.J. Thermophysical phenomena in metal additive manufacturing by selective laser melting: fundamentals, modeling, simulation and experimentation // Annual Review of Heat Transf. 2017. V. 20. P. 241–316.
- 14. *Rubenchik A., King W., Wu S.* Scaling laws for the additive manufacturing // Journal of Materials Processing Technology. 2018. V. 257. P. 234–243.
- DebRoy T., Wei H.L., Zuback J.S., Mukherjee T., Elmer J.W., Milewski J.O., Beese A.M., Wilson-Heid A., De A., Zhang W. Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties // Progress in Mater. Sci. 2018. V. 92. P. 112–224.
- Schmidt M., Merklein M., Bourell D., Dimitrov D., Hausotte T., Wegener K., Overmeyer L., Vollertsen F., Levy G. N. Laser based additive manufacturing in industry and academia // CIRP Annals. V. 66(2). 2017. P. 561–583.

- Rehme O., Emmelmann C. Reproducibility for Properties of Selective Laser Melting Products. in Beyer E, (Ed.) Lasers in Manufacturing 2005: Proceedings of the Third International WLT Conference Lasers in Manufacturing, LIM 2005, Munich, Germany, June 13th–16th, 2005, AT–Fachverl. Stuttgart.
- O'Regan P., Prickett P., Setchi R., Hankins G., Jones N. Metal Based Additive Layer Manufacturing: Variations, Correlations and Process Control // Procedia Computer Science. 2016. V. 96. P. 216–224.
- Moges T., Ameta G., Witherell P. A review of model inaccuracy and parameter uncertainty in laser powder bed fusion models and simulations // J. Manuf. Sci. Eng. 2019. V. 141(4). P. 040801.
- Vock S., Klöden B., Kirchner A., Weißgärber T. & Kieback B. Powders for powder bed fusion: a review // Prog. Additive Manuf. 2019. V. 4. P. 383–397.
- Yadroitsev I., Krakhmalev P., Yadroitsava I. Hierarchical design principles of selective laser melting for high quality metallic objects // Additive Manuf. 2015. V. 7. P. 45–56.
- 22. Valente E.H., Gundlach C., Christiansen T.L., Somer M.A.J. Effect of scanning strategy during selective laser melting on surface topography, porosity, and microstructure of additively manufactured Ti– 6Al–4V // Appl. Sci. 2019. V. 9. P. 5554
- Parry L., Ashcroft I.A., Wildman R.D. Understanding the effect of laser scan strategy on residual stress in selective laser melting through thermo-mechanical simulation // Additive Manuf. 2016. V. 12. Part A. P. 1–15.
- Mugwagwa L., Dimitrov D., Matope S., Yadroitsev I. Evaluation of the impact of scanning strategies on residual stresses in selective laser melting // The International J. Advanced Manufacturing Technology. 2019. V. 102(5–8). P. 2441–2450.
- Yadroitsev I., Smurov I. Selective laser melting technology: from the single laser melted track stability to 3D parts of complex shape // Physics Procedia. 2010. V. 5. P. 551–560.
- Сайт компании ЭОС, Германия. [Электронный pecypc]. https://www.eos.info/en/additive-manufacturing/software-3d-printing/monitoring-software.
- 27. Сайт компании SLM Solution, Германия. [Электронный pecypc]. https://www.slm-solutions.com/en/products/software/additivequality.
- 28. Титан и сплавы титановые деформируемые. Марки ГОСТ 19807–911. [Электронный ресурс]. http://docs.cntd.ru/document/12000063901.
- 29. *Цвикер У.* Титан и его сплавы. Москва: Металлургия. 1979. 511 с.
- 30. Илларионов А.Г., Попов А.А. Технологические и эксплуатационные свойства титановых сплавов: учебное пособие. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та. 2014. 137 с.
- 31. *Колачев Б.А., Полькин И.С., Талалаев В.Д.* Титановые сплавы разных стран. М.: ВИЛС. 2000. 316 с.
- 32. Гецов Л.Б. Материалы и прочность деталей газовых турбин. М.: Недра. 1996. 591 с.
- Колобов Ю.Р. Технологии формирования структуры и свойств титановых сплавов для медицинских имплантатов с биоактивными покрытиями //

Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 11–12. С. 69–81.

- 34. ГОСТ Р ИСО 5832-3—2014 Национальный стандарт российской федерацииимплантаты для хирургии металлические материалы. Часть 3. Деформируемый сплав на основе титана, 6-алюминия и 4-ванадия. [Электронный ресурс]. http://docs.cntd.ru/document/1200116339.
- Implants for surgery. Metallic materials. Part 3: Wrought titanium 6-aluminium 4-vanadium alloy, ISO 2016, Published in Switzerland. 1–7 p.
- Prasad Y.V.R.K., Seshacharyulu T., Medeiros S.C., Frazier W.G. A study of beta processing of Ti-6Al-4V: Is it trivial? // J. Engineering Materials and Technology. 2001. V. 123(3). P. 355-360.
- 37. Зарипова Р. Г., Шундалов В.А., Шарафутдинов А.В., Ситдиков В.Д., Кандаров И.В., Латыш В.В., Зарипов Н.Г., Александров И.В. Влияние интенсивной пластической деформации и режимов обработки на структуру и механические свойства титанового сплава ВТ6 // Вестник УГТУ. 2012. Т. 16. № 7(52). С. 17–24.
- Salishev G.A., Galeev R.M., Valiahmetov O.R., Zherebtsov S.V., Gigliotti, Salishev G.A., Galeev R.M., Valiahmetov O.R., Zherebtsov S.V., Gigliotti M.F.X., Bewlay B.P. Fine Grain Processing of Titanium Alloys / In: Titanium"99: Science and Technology. 1999. V. 1. P. 1563–1568.
- Peters M., Lutjering G., Ziegler G. Control of microstructures of (α + β)-titanium alloys // Zeitschrift für Metallkunde. 1983. V. 74. № 5. P. 274–282.
- 40. *Lutjering G., Williams J.C., Gysler A.* Titanium. 2nd Edition. Springer. 2007. 442 p.
- Константинова М.В., Гусева Е.А., Шведков Л.В. Подготовка поверхности заготовок титановых сплавов для последующих технологических операций // Системы. Методы. Технологии. 2013. № 2(18). С. 119–123.
- 42. Gaddam R, Sefer B., Pederson R., Antti M–L. Study of alpha–case depth in Ti–6Al–2Sn–4Zr–2Mo and Ti–6Al–4V // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2013. V. 48. P. 012002.
- Bauristhene A.M., Mutombo K., Stump W.E. Alpha case formation mechanism in Ti–6Al–4V alloy investment castings using YFSZ shell moulds // The J. Southern African Institute of Mining and Metallurgy. 2013. V. 113. P. 357–361.
- 44. Андреев А.Л., Аношкин Н.Ф. Борзецовская К.М., Бочвар Г.А. Плавка и литье титановых сплавов. М.: Металлургия, 1994. С. 128–135.
- 45. Saunders N. Modelling of phase equilibria in Ti-alloys / Proc. "Titanium'95: Science and Technology", Eds. Bleckinsop P., Evans W.J., and Flower H.M., Institute of Materials, London. 1996. 2167 p.
- 46. Babu B. Physically based model for plasticity and creep of Ti–6Al–4V. 2008, Luleå University of Technology Department of Applied Physics and Mechanical Engineering Division of Material Mechanics, Sweden. 55 p.
- 47. *Sahoo R., Jha B.B., Sahoo T.K.* Effect of primary alpha phase variation on mechanical behaviour of Ti–6Al–

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 1 2021

4V alloy // Mater. Sci. Technol. 2015. V. 31(12). P. 1486–1494.

- 48. *Burgers W.G.* On the process of transition of cubic body–centered modification into the hexagonal–close packed modification of zirconium // Physica. 1934. V. 1. № 7. P. 561–586.
- Carreon H., Ruiz A., Santoveña B. Study of Aging Effects in a Ti–6Al–4V Alloy with Widmanstätten and Equiaxed Microstructures by Non–Destructive Means // AIP Conference Proceedings. 2014. V. 1581. P. 739.
- 50. *Froes F.H.* (Eds), Titanium: Physical Metallurgy, Processing, and Applications, ASM International, Materials Park, Ohio, 2015.
- 51. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А., Металловедение и термообработка цветных металлов и сплавов. М.: МИСИС, 2005. 416 с.
- 52. *Boyer R., Welsch G., Collings E.W.*, Materials Properties Handbook: Titanium Alloys, ASM International. Metals Park, Ohio. 1994. P. 1079–1082.
- Wielewski E., Siviour C.R., Petrinic N. On the correlation between macrozones and twinning in Ti–6Al–4V at very high strain rates // Scripta Mater. 2012. V. 67. P. 229–232.
- 54. Li C., Li G., Yang Yi, Varlioglu M., Yang Ke. α" martensitic twinning in alpha + beta Ti-3.5Al-4.5Mo titanium alloy // J. Metall. 2011. P. 1–5.
- Moffat D.L., Larbeliestier D.C. The competition between martensite and omega in quenched Ti–Nb alloys // Metall. Trans. 1988. V. 19. P. 1677–1686.
- Ivasishin O.M., Flower H.M., Lutjering G. Mechanisms of martensite formation and tempering in titanium alloys and their relationship to mechanical property development / Proc. titanium'99, Sci. Technol. 1999. P. 77–84.
- 57. Довбыш В.М., Забеднов П.В., Зленко М.А. Аддитивные технологии и изделия из металла // Библиотечка литейщика. 2014. № 9. С. 1–57.
- 58. Дудихин Д.В., Сапрыкин А.А. Применение плазменной обработки для производства Специализированного металлического порошка // Технологии и материалы. 2017. С. 1–5.
- 59. Kazantseva N. Main factors affecting the structure and properties of Titanium and cobalt alloys manufactured by the 3D printing // IOP Conf. Series: J. Physics: Conf. Series 1115. 2018. P. 042008.
- Kazantseva N., Krakhmalev P., Fefelov A., Merkushev A., Ilyinikh M., Vinogradova N., Ezhov I., Kurennykh T. Oxygen and nitrogen concentrations in the Ti–6Al– 4V Alloy manufactured by direct metal laser sintering (DMLS) process // Materials Letters. 2017. V. 209. P. 311–314.
- 61. *Cunningham R.* Analyzing the effects of powder and post–processing on porosity and properties of electron beam melted Ti–6Al–4V // Mater. Res. Lett. 2017. V. 5. № 7. P. 516–525.
- Krakhmalev P., Fredriksson G., Yadroitsava I., Kazantseva N., Du Plessis A., Yadroitsev I. Deformation behavior and microstructure of Ti₆Al₄V manufactured by SLM // Physics Procedia. 2016. V. 83. P. 778–788.

- Bi Zhang, Yongtao Li, Qian Bai. Defect Formation Mechanisms in Selective Laser Melting: A Review // Chin. J. Mech. Eng. 2017. V. 30. P. 515–527.
- Cordova L., Campos M., Tinga T. Revealing the Effects of Powder Reuse for Selective Laser Melting by Powder Characterization // JOM. 2019. V. 71. P. 1062– 1070.
- 65. *Simonelli M., Tse Y.Y., Tuck C.* Effect of the build orientation on the mechanical properties and fracture modes of SLM Ti–6Al–4V // Mater. Sci. Eng. 2014. A616. P. 1–11.
- 66. Казанцева Н.В., Крахмалев П.В., Фредрикссон Г., Виноградова Н.И., Ядройцев И.А., Ежов И.В. Двойники в сплаве Ti–6Al–4V после селективного лазерного сплавления // Титан. 2017. № 2. С. 8–15.
- Kazantseva N., Krakhmalev P., Yadroitsev I., Fefelov A., Vinogradova N., Ezhov I., Kurennykh T. Texture and Twinning in Selective Laser Melting Ti–6Al–4V Alloys // Intern. J. Mater. Metal. Eng. 2017. V. 11(11). P. 723–726.
- Thijs L., Verhaeghe F., Craeghs T., Van Humbeeck J., Kruth J.–P. A study of the microstructural evolution during selective laser melting of Ti–6Al–4V // Acta Mater. 2010. V. 58. P. 3303–3312.
- Kazantseva N., Krakhmalev P., Thuvander M., Yadroitsev I., Vinogradova N., Ezhov I. Martensitic transformations in Ti–6Al–4V (ELI) alloy manufactured by 3D Printing // Mater. Characteriz. 2018. V. 146. P. 101–112.
- Ming Yan, Peng Yu. An overview of densification, microstructure and mechanical property of additively manufactured Ti–6Al–4V – comparison among selective laser melting, electron beam melting, laser metal deposition and selective laser sintering, and with conventional powder, in A. Lakshmana (Eds): Sintering techniques of materials, InTech, 2015. Ch. 5. P. 77–106.
- 71. *Lui E.W., Xu W., Pateras A., Qian M., Brandt M.* New development in selective laser melting of Ti–6Al–4V: a wider processing window for the achievement of fully lamellar α + β microstructures // JOM. 2017. V. 69(12).P. 2679–2683.
- 72. Zafari A., Barati M.R., Xia K. Controlling martensitic decomposition during selective laser melting to achieve best ductility in high strength Ti–6Al–4V // Mater. Sci. Eng.: A. 2019. V. 744. P. 445–455.
- 73. Barriobero–Vila P., Gussone J., Haubrich J., Sandlöbes S., Da Silva J. C., Cloetens P., Schell N., Requena G. Inducing Stable $\alpha + \beta$ Microstructures during Selective Laser Melting of Ti–6Al–4V Using Intensified Intrinsic Heat Treatments // Materials. 2017. V. 10. P. 268 1–14.
- 74. Tan X., Kok Yi., Toh W.Q., Tan Y. J., Descoins M., Mangelinck D., Tor S. B., Leong K. F., Chua Ch. K. Revealing martensitic transformation and α/β interface evolution in electron beam melting three-dimensional-printed Ti–6Al–4V // Sci. Reports. 2016. V. 6(26039). P. 1–10.
- 75. Murr L.E., Quinones S.A., Gaytan S.M. Lopez, M.I., Rodela A., Martinez E.Y., Hernandez D.H., Martinez E., Medina F., Vicker R.B. Microstructure and mechanical behavior of Ti–6Al–4V produced by rapid-layer man-

ufacturing, for biomedical applications // J. Mechan. Behavior Biomedical Materials. 2009. V. 2. P. 20–32.

- Moletsane M.G., Krakhmalev P., Kazantseva N., Du Plessis A., Yadroitsava I. Yadroitsev I. Tensile properties and microstructure of direct metal laser sintered Ti6Al4V (ELI) alloy // South African J. Industrial Engineering. 2016. V. 27(3). Special Edition. P. 110–121.
- Partridge P.G. Cyclic twinning in fatigued close– packed hexagonal metals / P.G. Partridge // Philosoph. Magazine: A J. Theor. Experim. Appl. Phys. 1965. V. 12(119). P. 1043–1054.
- Beese A.M., Carroll B.E. Review of mechanical properties of Ti–6Al–4V made by laser-based additive manufacturing using powder feedstock // JOM. 2016. V. 68. P. 724–734.
- Du Plessis A., Yadroitsava I. Yadroitsev I. Effects of defects on mechanical properties in metal additive manufacturing: A review focusing on X-ray tomography insights // Mater. Design, 2019. V. 187. P. 108385.
- 80. *Donachie M.J.* Titanium: A Technical Guide, Materials Park (OH): ASM international. 2000. 369 p.
- Rafi H., Karthik N.V., Gong H., Starr Th.L., Stucker B.E. Microstructures and mechanical properties of Ti6Al4V parts fabricated by selective laser melting and electron beam melting // J. Mater. Eng. Performance. 2013. V. 22. P. 3873–3883.
- Xu W., Brandt M., Sun S., Elambasseril J., Liu Q., Latham K., Xia K., Qian M. Additive manufacturing of strong and ductile Ti–6Al–4V by selective laser melting via in situ martensite decomposition // Acta Mater. 2015. V. 85. P. 74–84.
- Xu W., Lui EW., Pateras A., Qian M., Brandt M. In situ tailoring microstructure in additively manufactured Ti-6Al-4V for superior mechanical performance // Acta Mater. 2017. V. 125. P. 390–400.
- Zafari A., Xia K. High ductility in a fully martensitic microstructure: a paradox in a Ti alloy produced by selective laser melting // Mater. Research Letters. 2018. V. 6(11). P. 627–633.
- Scharowsky T., Jüchter V., Singer R.F., Körner C. Influence of the scanning strategy on the microstructure and mechanical prop-erties in selective electron beam melting of Ti–6Al–4V // Adv. Eng. Mat. 2015. V. 17. P. 11.
- Murr L.E., Exquivel E.V., Quinones S.A., Gaytan S., Lopes M.I., Martinez E.Y., Medina F., Hernandez D.H., Martinez J.L., Stafford S.W., Brown D.K., Hoppe T., Meyers W., Lindhe U., Wicker R.B. Microstructures and mechanical properties of electron beam rapid manufactured Ti–6Al–4V biomedical prototypes compared to wrought Ti–6Al–4V // Mater. Charact. 2009. V. 60(2) P. 96–105.
- Hrabe N. and Quinn T. Effects of processing on microstructure and mechanical properties of a titanium alloy (Ti-6Al-4V) fabricated using electron beam melting (EBM). Part 1: distance from build plate and part size // Mater. Sci. Eng. A. 2013. V. 573(20). P. 264–270.
- 88. Lu S.L., Tang H.P., Ning Y.P. Liu N, StJohn D.H., Qian M. Microstructure and Mechanical Properties of Long Ti-6Al-4V Rods Additively Manufactured by Selective Electron Beam Melting Out of a Deep Powder Bed and the Effect of Subsequent Hot Isostatic Press-

ing // Metal and Mat Trans A. 2015. V. 46. P. 3824–3834.

- Vilaro T., Colin C., Bartout J.D. As-fabricated and heat-treated microstructures of the Ti-6Al-4V alloy processed by selective laser melting // Metallurgical and Materials Transactions A. 2011. V. 42(10). P. 3190-3199.
- Mertens A., Reginster S., Paydas H., Contrepois Q., Dormal T., Lemaire O., Lecomte–Beckers J. Mechanical properties of alloy Ti–6Al–4V and of stainless steel 316L processed by selective laser melting: influence of out-of-equilibrium microstructures // Powder Metallurgy. 2014. V. 57(3). P.184–189.
- Facchini L., Magalini E., Robotti P., Molinari A., Hoges S., Wissenbach K. Ductility of a Ti–6Al–4V alloy produced by selective laser melting of prealloyed powders // Rapid Prototyping J. 2010. V. 16/6. P.450–459.
- 92. Mohammadhosseini A., Fraser D., Masood S.H. and Jahedi M. Microstructure and mechanical properties of Ti-6Al-4V manufactured by electron beam melting process // Materials Research Innovations. 2013. V. 17(sup2). P. s106-s112.
- Yadroitsev I., Yadroitsava I. Evaluation of residual stress in stainless steel 316L and Ti6Al4V samples produced by selective laser melting // Virtual and Physical Prototyping. 2015. V. 10(2). P. 67–76.
- 94. Yadroitsev I., Krakhmalev P., Yadroitsava I., Du Plessis A. Qualification of Ti6Al4V ELI Alloy Produced by Laser Powder Bed Fusion for Biomedical Applications // JOM. 2018. V. 70. P. 372–377.
- Becker T., Van Rooyen M., Dimitrov D. Heat treatment of Ti-6Al-4V produced by lasercusing // South African J. Industrial Engineering. 2015. V. 26(2). P. 93– 103.
- Vrancken B., Thijs L., Kruth J.–P., Van Humbeeck J. Heat treatment of Ti6Al4V produced by Selective Laser Melting: Microstructure and mechanical properties // J. Alloys Compounds. 2012. V. 541. P. 177–185.
- 97. Wu M.W., Lai P.H. The positive effect of hot isostatic pressing on improving the anisotropies of bending and impact properties in selective laser melted Ti–6Al–4V alloy // Mater. Sci. Eng.: A, 2016. V. 658. P. 429–438.
- Tammas-Williams S., Withers P.J., Todd I., Prangnell P.B. The effectiveness of hot isostatic pressing for closing porosity in titanium parts manufactured by selective electron beam melting. Metal. Mater. Trans. A // 2016. V. 47(5). P. 1939–1946.
- 99. Hernández-Nava E., Mahoney P., Smith C.J., Donoghue J., Todd I., Tammas-Williams S. Additive manufacturing titanium components with isotropic or graded properties by hybrid electron beam melting/hot isostatic pressing powder processing // Sci. Rep. 2019. V. 9. P. 4070.
- Chan K.-S. Characterization and analysis of surface notches on Ti–alloy plates fabricated by additive manufacturing techniques // Surface Topography: Metrology and Properties. 2015. V. 3(4). P.044006.
- Greitemeier D., Dalle Donne C., Syassen F., Eufinger J., Melz T. Effect of surface roughness on fatigue performance of additive manufactured Ti-6Al-4V// Mater. Sci. Techn. 2016. V. 32(7). P. 629–634.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 1 2021

- 102. Vilardell A.M., Krakhmalev P., Fredriksson G., Cabanettes F., Sova A., Valentin D., Bertrand P. Influence of surface topography on fatigue behavior of Ti6Al4V alloy by laser powder bed fusion // Procedia CIRP. 2018. V. 74. P. 49–52.
- 103. Leuders S., Thöne M., Riemer A., Niendorf T., Tröster T., Richard H.A., Maier H.J. On the mechanical behaviour of titanium alloy TiAl6V4 manufactured by selective laser melting: Fatigue resistance and crack growth performance // International J. Fatigue. 2013. V. 48. P. 300–307.
- 104. *Буркин С.П., Шимов Г.В., Андрюкова Е.А.* Остаточные напряжения в металлопродукции, Екатеринбург: Изд. Урал. ун-та, 2015. 248 с.
- 105. Van Zyl I., Yadroitsava I., Yadroitsev I. Residual stress in Ti6Al4V objects produced by direct metal laser sintering // South African Journal of Industrial Engineering. 2016. V. 27(4). P. 134–141.
- 106. *Новиков И.И*. Теория термической обработки. М.: Металлургия, 1978. 392 с.
- 107. Knowles C.R., Becker T.H., Tait R.B. Residual stress measurements and structural integrity implications for selective laser melted Ti–6Al–4V // South African J. Industrial Engineering. 2012. V. 23(3). P. 119–129.
- Kazantseva N., Ezhov I., Vinogradova N., Davidov D., Fefelov A., Merkushev A., Ilyinikh M., Volkov A. Comparative analysis of the structure and internal stress in TI–6AL–4V alloys manufactured by 3D printing and processing with screw extrusion // IOP Conf. Series: J. Physics: Conf. Series. 2018. V. 1115. № 042007. P. 1–7.
- Kazantseva N.V., Ezhov I.V., Vinogradova N.I., Il'inykh M.V., Fefelov A.S., Davydov D.I., Oleneva O.A., Karabanalov M.S. Effect of Built Geometry on the Microstructure and Strength Characteristics of the Ti-6Al-4V Alloy Prepared by the Selective Laser Melting // Phys. Met. Metal. 2018. V. 119(11). P. 1079-1086.
- Williams D.F. On the mechanisms of biocompatibility // Biomaterials. 2008. V. 29. P. 2941–2953.
- Dimitriou R., Jones E., McGonagle D., Giannoudis V P. Bone regeneration: current concepts and future directions // BMC Medicine. 2011. V. 9(66). P. 1–10.
- 112. Silva–Bermudez P, Rodil S.E. An Overview on Protein Adsorption on Metal Oxide Coatings for Biomedical

Implants // Surface Coatings Technology. 2013. V. 233. P. 147–158.

- Hollister S.J. Porous scaffold design for tissue engineering // Nature Mater. 2005. V. 4(7). P. 518–524.
- 114. Wang X., Xu S., Zhou S., Xu W., Leary M., Choong P., Qian M., Brandt M., Xie Y.M. Topological design and additive manufacturing of porous metals for bone scaffolds and orthopaedic implants: a review // Biomaterials. 2016. V. 83. P. 127–141.
- 115. *Nouri A., Hodgson P.D., Wen S.U.* Effect of process control agent on the porous structure and mechanical properties of biomedical Ti–Sn–Nb alloy produced by powder metallurgy // Acta Biomater. 2010. V. 6. P. 1630–1639.
- 116. *Du Plessis A., Yadroitsava I., Yadroitsev I.,* Ti6Al4V lightweight lattice structures manufactured by laser powder bed fusion for load-bearing applications // Optics and Laser Technology. 2018. V. 108. P. 521–528.
- 117. Yadroitsava I., du Plessis A., Yadroitsev I. Bone regeneration on implants of titanium alloys produced by laser powder bed fusion: a review / a book chapter in: Froes F., Qian M., Niinomi M. (Eds.) "Titanium for Consumer Applications. Real World Use of Titanium". Elsevier. 2019. P. 197–233.
- Eliaz N. Corrosion of Metallic Biomaterials: A Review // Materials (Basel). 2019. V. 12(3). P. 407.
- Mahmoud D., Elbestawi M.A. Lattice structures and functionally graded materials applications in additive manufacturing of orthopedic implants: a review // J. Manufacturing Mater. Proces. 2017. V. 1(2). P. 1–19.
- 120. Epasto G., Palomba G., D'Andrea D., Guglielmino E., Di Bella S. and Traina F. Ti–6Al–4V ELI microlattice structures manufactured by electron beam melting: Effect of unit cell dimensions and morphology on mechanical behavior // Mater. Sci. Eng.: A. 2019. V. 753. P. 31–41.
- 121. Choy S.Y., Sun C.N., Leong K.F., Wei J. Compressive properties of Ti–6Al–4V lattice structures fabricated by selective laser melting: Design, orientation and density // Additive Manufacturing. 2017. V. 16. P. 213–224.
- 122. Zhao S., Li S.J., Hou W.T., Hao Y.L., Yang R., Misra R.D.K. The influence of cell morphology on the compressive fatigue behavior of Ti–6Al–4V meshes fabricated by electron beam melting // J. Mechan. Behavior Biomedical Mater. 2016. V. 59. P. 251–264.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2021, том 122, № 1, с. 31–37

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 539.219.3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ В ГЕТЕРОГЕННЫХ БИНАРНЫХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ГИПОТЕЗЫ СЛАБОЙ НЕЛОКАЛЬНОСТИ

© 2021 г. В. Л. Гапонцев^{*a*}, *, А. В. Гапонцев^{*b*}, В. В. Гапонцев^{*c*}, В. В. Кондратьев^{*c*}

^аУральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия ^bAO "СКБ ПН", ООО "3Д-Технологии.Ру", Большой Сампсониевский пр., 60 лит. Щ, Санкт-Петербург, 194044 Россия ^cИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия *e-mail: vlgap@mail.ru Поступила в редакцию 20.07.2020 г. После доработки 18.08.2020 г. Принята к публикации 03.09.2020 г.

На основе предложенной нами ранее гипотезы слабой нелокальности разработана методика расчета температурных зависимостей ширины и удельной энергии межфазной границы для бинарных сплавов замещения, использующая концентрационную зависимость внутренней энергии или равновесную фазовую диаграмму сплава. Приведены результаты численных расчетов температурных зависимостей пределов растворимости, удельной энергии и толщины межфазной границы для трех термодинамических моделей: модели регулярного раствора (сплав Nb–Cu), модели квазирегулярного раствора, и общего случая (сплав Fe–Cu и сплав A–B, отличающийся от Fe–Cu знаком избыточной энтропии).

Ключевые слова: термодинамика неоднородных систем, сплавы замещения, гипотеза слабой нелокальности, фазовое равновесие, удельная энергия и толщина межфазной границы **DOI:** 10.31857/S0015323021010046

ВВЕДЕНИЕ

Расчеты равновесных характеристик межфазных границ в сплавах проводятся на основе строгих статистических подходов [1-4] и методов атомного моделирования [5–7], а также в рамках термодинамического описания [8–13]. Две первые группы подходов, в принципе, могут дать детальное описание сплавов, однако они достаточно трудоемки и имеют особенности, затрудняющие их применение в конкретных случаях. Хорошей альтернативой им может служить термодинамический метод, достоинством которого является относительная простота и универсальность, что позволяет получить искомые параметры для широкого круга сплавов. В этом случае оказался весьма продуктивным подход, основанный на применении градиентных разложений свободной энергии [9, 11–13], или внутренней энергии [8]. Однако, как отмечалось в [10], при этом остается неизвестной зависимость коэффициентов градиентного разложения от состава сплава и температуры [9, 13].

Недавно нами был предложен новый способ разложений, подобных градиентным, который был применен для нахождения бинодали при различных вариантах термодинамической модели твердого раствора [14]. В его основе лежит гипотеза слабой нелокальности [15], обобщающая гипотезу локального равновесия на неоднородные многофазные системы. В рамках гипотезы слабой нелокальности была также проведена интерпретация экспериментальных данных [16—18] по распаду межфазной границы при механосплавлении смесей порошков чистых металлов.

Применение гипотезы слабой нелокальности позволило получить уравнение для равновесного распределения компонента *А* вблизи плоской межфазной границы [14], которое имеет вид

$$\Lambda^2 \frac{d\mu_{XS}(C_A)}{dC_A} \frac{d^2 C_A}{dx^2} + \frac{dF}{dC_A} = \mu_e, \qquad (1)$$

где $dF/dC_A|_{T,p} = \mu_{id}(C_A) + \mu_{XS}(C_A) = \mu(C_A)$. Вели-

чины μ_{id} , μ_{XS} и μ определены как разности химических потенциалов компонентов бинарного сплава замещения, для идеального раствора, избыточной части химического потенциала и полного химического потенциала компонентов, соответственно. Величина Λ — это единственный структурный параметр теории, значение которого мы примем равным трем межатомным рассто-

яниям, т.е. $\Lambda \sim 1$ нм. В этой работе мы будем использовать величину $F(C_A)$ – энергию одного моля сплава, а не объемную плотность свободной энергии $f(C_A)$, как в [14]. Их связывает соотношение $f(C_A) = n_0 F(C_A)$, где $n_0 = N_0/N_A$, N_0 – число узлов решетки в единице объема и N_A – число Авогадро. Для бинарных сплавов параметры концентрационной зависимости $F(C_A)$ приведены в [19]. Они подобраны на базе реконструкции равновесной фазовой диаграммы сплава. Характерный вид этой зависимости по данным [19]

$$F = F_{id} + F_{XS} = RT \left(C_A \ln C_A + C_B \ln C_B \right) + C_A C_B \left[\left(b_A^f C_A + b_B^f C_B \right) - T \left(b_A^s C_A + b_B^s C_B \right) \right].$$
(2)

Если $d\mu_{XS}/dC_A$ не обращается в нуль, то уравнение (1) можно поделить на эту величину и проинтегрировать. Для определения равновесного распределения состава в области интерфейса получим уравнение

$$\frac{1}{2}\Lambda^2 \left(\frac{dC_A}{dx}\right)^2 + U(C_A) = E,$$
(3)

где потенциальная функция определена выражением, приведенным в [14],

$$U(C_A) = \int \frac{\mu(C_A) - \mu_e}{(d\mu_{XS}/dC_A)} dC_A,$$
(4)

С_{А.В.} – числовые концентрации компонентов сплава, в пренебрежении концентрацией вакансий для них справедливо условие $C_A + C_B = 1$. Наиболее существенное отличие уравнения (3) от уравнений, полученных на основе градиентного разложения в [8-10], заключается в том, что в нем коэффициент при старшей производной не зависит от состава, а является характеристикой структуры сплава. Вся зависимость от состава обусловлена потенциальной функцией (4) и с ней же связано влияние на распределение состава параметров термодинамической модели и конкретного вида $F(C_A)$. Указанное отличие позволяет трактовать уравнение (3) как аналог уравнения нелинейных колебаний материальной точки в заданном потенциале, что не имеет смысла для подобных уравнений в [8-10].

Знание вида $U(C_A)$ при известной концентрационной зависимости $F(C_A)$ позволяет сформулировать условия сосуществования α - и β -равновесных гомогенных фаз сплава, определить равновесные пределы растворимости $C_{A\alpha}$ и $C_{A\beta}$ и постоянные E и μ_e , задающие условия равновесия [14]. Их значения зависят не только от вида концентрационной зависимости $F(C_A)$, но также от выбора одного из двух вариантов описания равновесного распределения состава. Один из них эквивалентен подходу, использованному Гиббсом для определения значений равновесных пределов растворимости. В нашем описании ему соответствует модель квазирегулярного раствора, в которой производная $d\mu_{XS}/dC_A$ в выражениях (1) и (4) заменяется на ее среднее значение $\langle d\mu_{XS}/dC_A \rangle$. Второй вариант не использует этого ограничения, а опирается непосредственно на анализ решений уравнения (3). Было обнаружено [14], что для некоторых термодинамических моделей сплава равновесная концентрация одного из компонентов, полученная в рамках общего подхода, превышает ее значение, получаемое в рамках модели квазирегулярного раствора, на 36–158%.

Возможность построения распределения $C_A(x)$ на основе решения уравнения (3) позволяет рассчитать температурные зависимости удельной межфазной энергии σ_S , а также толщину межфазной границы δ , что и является целью данной работы.

ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ УДЕЛЬНОЙ МЕЖФАЗНОЙ ЭНЕРГИИ

Определим энергию межфазной границы G_S как разность энергий сплава с непрерывным распределением состава $C_A(x)$ и сплава, состоящего из двух

гомогенных фаз, с концентрациями C_{Ae}^- и C_{Ae}^+ , где верхний индекс относится к фазе, а нижний индекс *е* указывает на равновесное состояние двухфазного сплава. Будем считать, что каждая из гомогенных фаз занимает все пространство от середины межфазной границы до торцов образца, а торцы расположены вдали от нее. Тогда

$$G_{S} = G_{V} - (G_{V_{1}} + G_{V_{2}}) = S\sigma_{S},$$
(5)

где *S* – площадь межфазной границы, σ_s – ее удельная энергия и G_s – термодинамический потенциал, $G_{V_{1,2}}$ – термодинамические потенциалы гомогенных фаз, расположенных в объемах V_1 и V_2 , G_V – термодинамический потенциал сплава с непрерывным распределением состава. Объемные плотности термодинамических потенциалов гомогенных фаз равны $g(C_{Ae}^+) = n_0 \left(F(C_{Ae}^+) - \mu_e C_{Ae}^+\right)$ и $g(C_{Ae}^-) = n_0 \left(F(C_{Ae}^-) - \mu_e C_{Ae}^-\right)$ и $g(C_{Ae}^-) = n_0 \left(F(C_{Ae}^-) - \mu_e C_{Ae}^-\right)$ для первой и второй фазы соответственно.

Тогда
$$G_{V_1} = n_0 \left(F \left(C_{Ae}^- \right) - \mu_e C_{Ae}^- \right) V_1$$
 и $G_{V_2} =$

 $= n_0(F(C_{Ae}^+) - \mu_e C_{Ae}^+)V_2$. Вычислим G_V как интеграл по объему от плотности термодинамического по-тенциала сплава:

$$G_{V} = n_{0} \iiint_{V} \left(F\left(C_{A}\right) - \mu_{e}C_{A} \right) dV$$

Для образца в форме цилиндра с межфазной границей, расположенной на расстоянии L от торцов, и осью цилиндра x, направленной по нормали к границе, можно записать

$$\sigma_{S} = n_{0} (J_{+} - J_{-}),$$

$$J_{\pm} = \int_{0}^{\pm L} [F(C_{A}(x)) - F(C_{Ae}^{\pm}) - (6) - \mu_{e}(C_{A}(x) - C_{Ae}^{\pm})]dx.$$

Распределение состава $C_A(x)$ имеет хорошо известный вид сглаженной ступеньки, с полушириной Д. Существенное отличие от нуля значений подынтегральных функций выражения (6) возникает только в области межфазной границы шириной $\delta = 2\Delta$, поэтому в качестве значений пределов интегралов вместо L можно взять полуширину межфазной границы Δ. Полагая, что на ней концентрация достигает значений, соответствующих гомогенным фазам $C_A(\pm \Delta) = C_{Ae}^{\pm}$ и пе-

реходя от интегрирования по координате к интегрированию по концентрации, получим

$$\sigma_{S} = n_{0} \left(J_{+} - J_{-} \right), \quad J_{\pm} = \int_{C_{Ae}(0)}^{C_{Ae}(\pm \Delta)} \left(\frac{dC_{A}}{dx} \right)^{-1} \times \left(F \left(C_{A} \left(x \right) \right) - F \left(C_{Ae}^{\pm} \right) - \mu_{e} \left(C_{A} \left(x \right) - C_{Ae}^{\pm} \right) \right) dC_{A}.$$

Начало координат можно поместить в точку перегиба профиля концентрации, но это приводит к дополнительным сложностям технического характера при расчетах. Более простой вариант обеспечивается помещением начала координат в точку, где значение концентрации определено условием $C_{Ae}(0) = 0.5(C_{Ae}^{+} + C_{Ae}^{-})$. Численные расчеты показали, что различие получаемых значений σ_s в этих двух вариантах отмечается только в девятой значащей цифре. Для вычисления производной (dC_A/dx) используем выражения (17)–(19) из [14] с заменой объемной плотности свободной энергии f на удельную свободную энергию на один моль вещества *F*. Тогда

$$\sigma_{S} = \frac{\Lambda n_{0}}{\sqrt{2}} (I_{+} - I_{-}),$$

$$I_{\pm} = \int_{0.5(C_{Ae}^{\pm} + C_{Ae}^{-})}^{C_{Ae}^{\pm}} \frac{F(C_{A}(x)) - F(C_{Ae}^{\pm}) - \mu_{e}(C_{A}(x) - C_{Ae}^{\pm})}{\sqrt{\left(E - \int_{C_{A}}^{\frac{\mu_{e}}{2} - \left(dF(C_{A}^{'})/dC_{A}^{'}\right)}{d\mu_{XS}/dC_{A}^{'}}\right)}} dC_{A}.$$

Подкоренное выражение в в общем случае является суммой постоянной интегрирования Е и потенциальной функции $U(C_{A})$ (4), выраженной неопределенным интегралом (18) в [14]. В той же работе показано, что в условиях сосуществования двух равновесных фаз $U(C_A)$ должно иметь два минимума, которым соответствуют равновесные пределы растворимости C_{Ae}^{\pm} , причем в точках минимумов выполняется равенство $U(C_{Ae}^{+}) = U(C_{Ae}^{-})$. Выбирая значения потенциальной функции в точках минимумов в качестве начала отсчета по оси энергий, мы тем самым выбираем конкретное значение постоянной Е, при котором получаем:

$$\sigma_{S} = \frac{\Lambda n_{0}}{\sqrt{2}} (I_{+} - I_{-}),$$

$$I_{\pm} = \int_{0.5(C_{Ae}^{+} + C_{Ae}^{-})}^{C_{Ae}^{\pm}} \frac{F(C_{A}(x)) - F(C_{Ae}^{\pm}) - \mu_{e}(C_{A}(x) - C_{Ae}^{\pm})}{\sqrt{\int_{C_{Ae}^{\pm}}^{C_{A}} \frac{\mu_{e} - (dF(C_{A}^{'})/dC_{A}^{'})}{d\mu_{XS}/dC_{A}^{'}}} dC_{A}.$$
(7)

2021

В модели квазирегулярного твердого раствора [14] выражение для определения σ_S принимает вид:

$$\sigma_{S} = \frac{\Lambda n_{0}}{\sqrt{2}} (I_{+} - I_{-}), \quad I_{\pm} = \sqrt{|\mu_{XS}/dC_{A}|},$$

$$\int_{0.5(C_{Ae}^{\pm} + C_{Ae}^{-})}^{C_{Ae}^{\pm}} \sqrt{F(C_{A}) - F(C_{Ae}^{\pm}) - \mu_{e}(C_{A} - C_{Ae}^{\pm})} dC_{A}.$$
(8)

И, наконец, если сплав описывается моделью регулярного раствора, то $|\mu_{XS}/dC_A| = 2b_{reg}$ и не зависит от состава, а $\mu_e = 0$. В этом случае $F(C_{Ae}^+) = F(C_{Ae}^-)$, и выражение для σ_S принимает наиболее простой вид

$$\sigma_{S} = \frac{n_{0}\Lambda}{\sqrt{2}} \sqrt{2b_{reg}} \int_{C_{Ae}^{-}}^{C_{Ae}^{+}} \sqrt{F(C_{A}(x)) - F(C_{Ae}^{\pm})} dC_{A}, \quad (9)$$

где *b_{reg}* — коэффициент концентрационной зависимости энтальпии одного моля регулярного раствора.

Выражения (8), (9) по форме совпадают с соотношением (8.11) в [13], только у нас роль параметра *К* выполняет функция от величин Λ , n_0 , $|\mu_{XS}/dC_A|$, которые, как и величина μ_e , выражаются через конкретные характеристики сплава и температуру.

ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ ТОЛЩИНЫ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ

При выборе в качестве начала отсчета значений потенциальной функции в точках ее минимумов, для градиента концентрации имеем [14]

$$\frac{dC_A}{dx} = \frac{\sqrt{2}}{\Lambda} \sqrt{\int_{C_{Ae}}^{C_A} \frac{\mu_e - \left(dF\left(C_A'\right) \middle/ dC_A'\right)}{d\mu_{XS} \middle/ dC_A'}} dC_A'$$

Максимальное значение градиента достигается в месте перегиба профиля концентрации и, как упоминалось выше, концентрация при этом с высокой степенью точности оценивается как $0.5(C_{Ae}^{+} + C_{Ae}^{-})$. С учетом этого получаем

$$\left(\frac{dC_A}{dx}\right)_{\max} \approx \frac{\sqrt{2}}{\Lambda} \sqrt{\int_{C_{Ae}^{\pm}}^{0.5\left(C_{Ae}^{+}+C_{Ae}^{-}\right)} \frac{\mu_e - \left(dF\left(C_A^{\prime}\right) / dC_A^{\prime}\right)}{d\mu_{XS} / dC_A^{\prime}}} dC_A^{\prime}.$$

Взяв разность координат точек пересечения касательной к профилю, имеющей максимальный наклон, с прямыми, заданными условиями

 $C_A = C_{Ae}^{\pm}$, приходим к выражению для толщины границы

$$\delta = \frac{\Lambda}{\sqrt{2}} \frac{C_{Ae}^{+} - C_{Ae}^{-}}{\sqrt{\int_{C_{Ae}^{+}}^{0.5(C_{Ae}^{+} + C_{Ae}^{-})} \frac{\mu_{e} - \left(dF\left(C_{A}^{'}\right) / dC_{A}^{'} \right)}{d\mu_{XS} / dC_{A}^{'}}}.$$
 (10)

РАСЧЕТ УДЕЛЬНОЙ МЕЖФАЗНОЙ ЭНЕРГИИ

Вид $F(C_A)$ определен выражениями (2)—(5). Связь $F(C_A)$ с химическим потенциалом $dF/dC_A|_{T,p} = = \mu_{id}(C_A) + \mu_{XS}(C_A)$, позволяет вычислить

$$\frac{d\mu_{XS}}{dC_A} = -2\left[\left(2b_B^f - b_A^f + T\left(2b_B^s - b_A^s\right)\right) - 3\left(b_B^f - b_A^f + T\left(b_B^s - b_A^s\right)\right)C_A\right].$$

В результате правая часть выражения (4) определяется через конкретные функции концентрации и температуры. Рассматривая неопределенный интеграл в правой части (4) как определенный интеграл с переменным верхним пределом, представим $U(C_A)$ в виде

$$U(C_{A}) = \int_{0}^{C_{A}} \frac{\mu - \left(dF(C_{A}) / dC_{A}' \right)}{d\mu_{XS} / dC_{A}'} dC_{A}'.$$
 (11)

Используя данное соотношение, мы добиваемся выполнения условия $U(C_{Amin}^-) = U(C_{Amin}^+)$ посредством варьирования величины µ. При выполнении этого условия система состоит из двух равновесных гомогенных фаз [14]. Значение µ, для которого оно выполняется, обозначим µ_e, а концентрации в точках минимумов – как значения равновесных пределов растворимости C_{Ae}^- и

 C_{Ae}^+ . В числитель правой части (4) входит производная от $F(C_A)$, поэтому в выражении (2) из $F(C_A)$ исключены постоянная и линейные по концентрации слагаемые. После определения μ_e и C_{Ae}^{\pm}

становится возможным вычисление σ_s и δ согласно выражениям (7)–(9) и (10). В случае квазирегулярного раствора $d\mu_{xs}/dC_A$

заменяется осредненным значением и выносится из-под знака интегралов в правой части (7) и (10). Тогда вместо выражения (11) следует взять объемную плотность термодинамического потенциала

$$g(C_A) = n_0(F(C_A) - \mu C_A)$$

и провести с ней те же процедуры, а затем вычислить σ_s , используя (8). Для регулярного раствора процедура строится так же, все отличие заключается в замене $F(C_A)$ на $F_{\text{reg}}(C_A)$, для которого в выражении (2) полагаем $(b_A^f = b_B^f = b_{\text{reg}}), b_A^s = b_B^s = 0.$

Оценка величины n_0 произведена в соответствии с соотношением $n_0 = \rho/m_0 N_A$, где m_0 – масса атома, ρ – плотность вещества. Величину Λ оценивали соотношением $\Lambda \approx 3a$, где a – параметр решетки [14]. Получено для ОЦК Nb: $\Lambda = 0.990$ нм, $\Lambda n_0/\sqrt{2} = 0.648 \times 10^{-4}$ моль/м², для ГЦК Cu: $\Lambda = 1.086$ нм, $\Lambda n_0/\sqrt{2} = 1.081 \times 10^{-4}$ моль/м² и для ГЦК Fe: $\Lambda = 1.089$ нм, $\Lambda n_0/\sqrt{2} = 1.089 \times 10^{-4}$ моль/м².

ОЦК-сплав Nb—Си был взят как сплав, хорошо описывающийся моделью регулярного твердого раствора, для которого $F_{XS} = 46024 \times C_{Nb} \times C_{Cu} \, \text{Дж/моль}$ при $b_{Nb}^f = b_{Cu}^f = b_{reg} = 46024 \, \text{Дж/моль}, \ b_{Nb}^s = b_{Cu}^s = 0 \, \text{Дж/(моль K)}$ [19]. В соответствии с этой термодинамической моделью, значение постоянной μ_{NbCu}^{reg} принято равным нулю, а расчет σ_S проводили по выражению (14) с $(\Lambda n_0/\sqrt{2})\sqrt{2b_{reg}} = 1.966 \times 10^{-4} \, (\text{Дж моль})^{1/2}/\text{м}^2$. Модель регулярного раствора наиболее проста при расчетах и позволяет тестировать результаты для более сложных моделей.

При заданной для системы Nb-Cu зависимости F от состава полное взаимное растворение компонентов сплава наступает при температуре 2769.2 К. Отметим, что пределы, в которых эта концентрационная зависимость принята к описанию – это 300–2800 К [19]. По данным той же работы, сплав имеет ОЦК-решетку, поэтому для него взято значение, приводимое для ОШК-Nb. Отметим, что используемые термодинамические модели сплавов не учитывают специфику, связанную с агрегатным состоянием, поэтому мы не разделяем области твердого тела и жидкости. Для сплава ГЦК Си-Fe взято усредненное значение $\Lambda n_0 / \sqrt{2} \approx 1.085 \times 10^{-4}$ моль/м² (среднее между ГЦК-Си и ГЦК-Fe). Этот сплав описывается моделью нерегулярного твердого раствора, для которого $b_{\text{Fe}}^{f} = 54124.0 \, \text{Дж/моль и} \, b_{\text{Cu}}^{f} = 42288.0 \, \text{Дж/моль а ко-$ эффициенты вклада в энергию избыточной энтропии положительны: $b_{\text{Fe}}^s = 13.4637 \text{ Дж}/(\text{моль K})$ и $b_{Cu}^{s} = 3.4292 \, \text{Дж}/(\text{моль K})$. Это приводит к тому, что вклад избыточной энтропии отрицателен по отношению к вкладу избыточной энтальпии (5), поэтому значение избыточной энергии с ростом температуры уменьшается. Такое поведение типично для большинства сплавов.

ГЦК-сплав Fe—Cu описывается концентрационной зависимостью F, приведенной в [19], в интер-

Таблица 1. Температурные зависимости пределов растворимости, удельной межфазной энергии и толщины межфазной границы, рассчитанные для ОЦК-сплава Nb-Cu

<i>Т</i> , К	$C_{\rm Nb} = C_{\rm Cu}, \%$	σ_S , Дж/м ²	δ, нм
500	0.002	1.4057	2.287
900	0.218	1.1676	2.656
1300	1.591	0.8938	3.181
1700	5.086	0.6022	3.951
2100	11.72	0.3202	5.266
2500	24.07	0.0870	8.715
2750	42.81	0.0017	33.56

вале (700–1800) К. При этом полное взаимное растворение компонентов достигается при 1879.4 К.

По данным [19] существуют сплавы, например, Ni-W, Ti-W, Ni-Cu, Fe-Mn, Fe-Co, для которых коэффициенты избыточной энтальпии и избыточной энтропии имеют противоположные знаки. Для того чтобы исследовать влияние этой особенности концентрационных зависимостей на параметры межфазной границы, получаемые в рамках предлагаемого нами подхода, мы рассмотрели некоторый формальный бинарный сплав А-В с ГЦК-решеткой и теми же значениями параметров $\Lambda n_0 / \sqrt{2} \approx 1.085 \times 10^{-4}$ моль/м² и $\Lambda = 1.087$ нм, что и у сплава Fe-Cu, но с противоположными знаками коэффициентов избыточной энтропии: b_A^f = = 54124.0 Дж/моль и b_B^f = 42288.0 Дж/моль, b_A^s = = -13.4637 Дж/(моль K) и $b_B^s = -3.4292$ Дж/ (моль K). В предыдущей работе [14] по ошибке именно этот сплав был указан как Fe-Cu, поэтому ниже мы показываем результаты расчетов и параметров интерфейса, и бинодали для обеих систем – реальной Fe-Cu и системы A-B, полученной инверсией знаков коэффициентов. Мы рассматриваем это как допустимый вариант, поскольку нашей основной задачей является изучение влияния выбора вариантов моделирования, а не описание конкретных систем.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ

В табл. 1–3 приведены данные численного расчета для трех термодинамических моделей: модели регулярного раствора (сплав Nb–Cu), модели квазирегулярного раствора, и общего случая (сплав Fe–Cu и сплав *A*–*B*, отличающийся от Fe–Cu знаком избыточной энтропии).

ГАПОНЦЕВ и др.

Таблица 2. Температурные зависимости постоянной равновесия, пределов растворимости, удельной межфазной энергии и толщины межфазной границы, рассчитанные для ГЦК-сплава Fe–Cu в варианте квазирегулярного раствора (G) и в общем случае (U)

<i>T</i> , K	μ_G , Дж/моль	$C_{\rm Fe}^G,\%$	$C_{Cu}^G, \%$	δ_G , нм	σ_S^G , Дж/м ²	μ_U , Дж/моль	$C_{\mathrm{Fe}}^{U},\%$	$C_{\mathrm{Cu}}^{U},\%$	δ_U , нм	σ_S^U , Дж/м ²
700	3.48	0.11	0.05	1.955	1.930	1420.5	0.14	0.04	1.956	1.931
900	12.89	0.56	0.38	2.176	1.608	653.1	0.61	0.35	2.176	1.608
1100	12.54	1.67	1.52	2.478	1.265	142.9	1.70	1.50	2.478	1.263
1300	-46.89	3.80	4.30	2.912	0.908	-172.0	3.74	4.36	2.912	0.906
1500	-253.70	7.42	9.94	3.596	0.557	-424.7	7.25	10.17	3.598	0.554
1700	-734.50	13.5	20.4	4.924	0.246	-826.4	13.3	20.28	4.928	0.242
1870	-1465.70	23.2	36.1	8.460	0.052	-1481.2	23.1	36.27	8.453	0.049

Таблица 3. Температурные зависимости постоянной равновесия, пределов растворимости, удельной межфазной энергии и толщины межфазной границы, рассчитанные для ГЦК-сплава A-B, параметры которого отличаются от параметров ГЦК-сплава Fe–Cu знаком избыточной энтропии, в варианте квазирегулярного раствора (G) и в общем случае (U)

<i>Т</i> , К	μ_G , Дж/моль	$C^G_A, \%$	$C^G_B,\%$	δ_G , нм	σ_S^G , Дж/м ²	μ_U , Дж/моль	$C^U_A, \%$	$C^U_B,\%$	δ_U , нм	σ_S^U , Дж/м ²
900	16.4	0.24	0,02	1.923	2.564	6301.7	0.56	0.006	1.929	2.577
1100	55.6	0.67	0.05	2.022	2.463	6074.0	1.33	0.027	2.032	2.478
1300	133.3	1.40	0.13	2.124	2.358	5837.0	2.45	0.078	2.137	2.374
1500	259.3	2.41	0.26	2.226	2.250	5623.0	3.85	0.168	2.241	2.267
1700	439.3	3.67	0.44	2.329	2.142	5455.0	5.45	0.304	2.345	2.158
1900	675.5	5.14	0.67	2.433	2.035	5348.0	7.18	0.487	2.449	2.051

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что модель квазирегулярного раствора, в отличие от модели регулярного раствора, позволяет описывать сплавы, у которых бинодаль имеет асимметричную форму, т.е. эта модель лучше описывает реальные системы. С другой стороны, модель квазирегулярного твердого раствора приводит практически к тем же температурным зависимостям удельной энергии межфазной границы и ее толщины, что и расчеты, проводимые без характерных для этой модели ограничений. Так, значения толщины интерфейса, рассчитанные для сплава Fe-Cu в общем случае и в модели квазирегулярного раствора, отличаются не более, чем на 0.09%. Значения удельной межфазной энергии в диапазоне температур 700-1700 К отличаются не более, чем на 1.65%, и только при температуре 1870 К вблизи критической точки отличие достигает 6.2%.

Из сравнения пределов растворимости для сплава Fe–Cu (табл. 2) и сплава A-B (табл. 3) видно, что положения бинодалей этих сплавов существенно отличаются. Кроме того, для сплава A-B, в противоположность Fe–Cu, положение бинодали существенно различно для модели квазирегулярного раствора и более общей модели, не

имеющей дополнительных ограничений. Тем не менее, различие толщин интерфейса, рассчитанных в модели квазирегулярного раствора и в общей модели, не превосходит 0.7%, а соответствующее различие значений удельной энергии интерфейса не больше 0.8% в диапазоне температур от 900 до 1900 К.

Расчеты температурных зависимостей удельной межфазной энергии и толщины межфазной границы, проводимые в модели квазирегулярного раствора, существенно проще, чем расчеты в общем случае. Кроме того, построение бинодали в рамках модели квазирегулярного раствора использует непосредственно вид концентрационной зависимости $F(C_A)$ и полностью эквивалентно построению Гиббса для определения значений равновесных пределов растворимости. Это позволяет достаточно легко решить обратную задачу и определить коэффициенты $F(C_A)$ по положению бинодали. Фактически, такой анализ выполнен при нахождении распределения $F(C_A)$ на основе экспериментальных данных о равновесных фазовых диаграммах бинарных сплавов в [19]. Однако подход авторов [19] не позволяет построить температурные зависимости параметров межфазной границы. Эту задачу решает предложенный в
данной работе метод, который дает способ расчета температурных зависимостей $\delta(T)$ и $\sigma_s(T)$ для бинарных сплавов, опирающийся на вид равновесных фазовых диаграмм, значение длины корреляции состава Λ и число узлов решетки в единице объема. Две последние величины характеризуют структуру сплава и в рамках предлагаемого подхода рассматриваются как не зависящие от состава и температуры. Можно отметить, что их зависимость от температуры нетрудно учесть, не прибегая к существенному изменению формализма.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Работа частично выполнена в рамках гос. задания Минобрнауки (тема "Давление" № АААА-А18-118020190104-3 и тема "Квант" No AAAA-A18-118020190095-4).

Авторы выражают признательность участникам семинара Лаборатории диффузии ИФМ УрО РАН и особенно заведующему лабораторией д. т. н., проф. В.В. Попову, д. ф.-м. н., проф. И.М. Куркину и д. ф.-м. н., проф. А.Е. Ермакову за обсуждение работы и полезные замечания. Особую признательность авторы выражают также к. ф.-м. н. В.Я. Раевскому за помощь, оказанную при выполнении численных расчетов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Belashchenko K.D., Vaks V.G. The master equation approach to configurational kinetics of alloys via the vacancy exchange mechanism: general relations and features of microstructural evolution // J. Phys.: Condens. Matter. 1998. V. 10. № 9. P. 1965–1983.
- Yang A.J.M., Fleming P.D., Gibbs J.H. Molecular theory of surface tension // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. № 9. P. 3732–3747.
- Plapp M., Gouyet J.-F. Spinodal decomposition of an ABv alloys: Patterns at unstable surfaces // Eur. Phys. J. B.1999. V. 9. № 2. P. 267–282.
- Gouyet J.-F, Appert C. Stochastic and hydrodynamic lattice gas models: mean-field kinetic approaches // Int. J. Bifurc. and Chaos. 2002. V. 12. № 2. P. 227–259.
- Martin G., Bellon P., Soisson F. Modelling Diffusion Controlled Solid State Kinettics in Equilibrium and Driven Alloys // Defect and Diffusion Forrum. 1997. V. 143–147. P. 385–402.
- 6. *Prochet P., Bellon P., Chaffron L., Martin G.* Phase Transformations under Ball Milling: Theory versus Ex-

periment // Mater. Sci. Forum. 1996. V. 225–227. P. 207–216.

- Gornostyrev Yu.N., Razumov I.K., Yermakov A.Ye. Finite Size Effect in Spinodal Decomposition of Nanograined Materials // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. № 16–17. P. 5003–5009.
- 8. *Hart E.W.* Thermodynamics of Inhomogeneous Systems // Phys. Rev. 1959. V. 113. № 3. P. 412–416.
- Cahn J.W., Hilliard J.E. Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. № 2. P. 258–267.
- Cahn J.W. Free Energy of a Nonuniform System. II. Thermodynamic Basis // J. Chem. Phys. 1959. V. 30. № 5. P. 1121–1124.
- Pankratov I.R., Vaks V.G. Generalized Ginzburg-Landau functionals for alloys: General equations and comparison to the phase-field method // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. № 13. P. 134208–134225.
- Вакс В.Г., Журавлев И.А., Хромов К.Ю. Расчеты бинодалей и спинодалей в многокомпонентных сплавах различными статистическими методами с применением к сплавам железо-медь-марганец // ЖЭТФ. 2010. Т. 138. Вып. 5. С. 902–920.
- Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 384 с.
- Гапонцев В.Л., Гапонцев А.В., Кондратьев В.В. Определение положения бинодали бинарного сплава на основе гипотезы слабой нелокальности // ФММ. 2019. Т. 120. № 12. С. 1166–1171.
- Гапонцев В.Л., Селезнев В.Д., Гапонцев А.В. Распад равновесной межфазной границы в сплавах замещения при механосплавлении // ФММ. 2017. Т. 118. № 7. С. 665–678.
- Czubayko U., Wanderka N., Naundorf V., Ivchenko V.A., Yermakov A.Ye., Uimin M.A., Wollenberg H. Characterization of nanoscaled heterogeneities in mechanically alloyed and compacted Cu–Fe // Mater. Sci. Forum. 2000. V. 343–346. P. 709–714.
- Ivchenko V.A., Uimin M.A., Yermakov A.Ye., Korobeinikov A.Yu. Atomic Structure and Magnetic Properties of Cu₈₀Co₂₀ Nanocrystalline Compounds Produced by Mechanical Alloying // Surf. Sci. 1999. V. 40. № 3. P. 420–428.
- Costa B.F.O., Le Caër G., Luyssaert B. Mőssbauer studies of phase separation in nanocrystalline Fe_{0.55 - x}Cr_{0.45}Sn_x alloys preparred by mechanical alloying // J. Alloys Compounds. 2003. V. 350. № 1. P. 36–46.
- Kaufman L., Nesor H. Coupled phase diagrams and termodchemmical data for transition metal binary systems. Ch. III // CALPHAD. 1978. V. 1, 2. № 2. P. 117–146.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2021, том 122, № 1, с. 38-44

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.6'293:621.763

ВЛИЯНИЕ ДИФФУЗИОННОГО ОТЖИГА СВЕРХПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ Nb₃Sn С ВНУТРЕННИМ ИСТОЧНИКОМ ОЛОВА НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕЙ МЕДИ

© 2021 г. Д. С. Новосилова^{*a*}, М. В. Поликарпова^{*a*}, И. М. Абдюханов^{*a*}, И. Л. Дерягина^{*b*}, *, Е. Н. Попова^{*b*}, Е. И. Патраков^{*b*}, А. С. Цаплева^{*a*}, М. В. Алексеев^{*a*}

^аАО Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. акад. А.А. Бочвара, ул. Рогова, 5а, Москва, 123098 Россия

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

*e-mail: deryagina@mail.ru Поступила в редакцию 29.07.2020 г. После доработки 01.09.2020 г. Принята к публикации 14.09.2020 г.

Для создания обмоток магнитной системы Будущего Кольцевого Коллайдера требуется модернизация композитных Nb₃Sn сверхпроводников, получаемых методом внутреннего источника олова, в том числе повышение теплопроводности и электропроводности матричной меди, определяемой по величине параметра RRR (Residual Resistance Ratio – отношение значений электросопротивления меди при 273 и 20 К). Достижение высоких значений RRR определяется балансом между геометрическими размерами, объемными долями компонентов сверхпроводника и режимом реакционной термообработки (PTO), проводимой для образования фазы Nb₃Sn. В работе приведено экспериментальное и расчетное исследование влияния диаметра стрендов и режима РТО на параметр RRR. Методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа исследована диффузия олова из зоны субэлементов в стабилизирующую медь во время РТО в стрендах различных диаметров. Исследование проведено на экспериментальных образцах многоволоконных сверхпроводников на основе Nb₃Sn с распределенным Nb-барьером.

Ключевые слова: RRR, Nb₃Sn, многоволоконные сверхпроводники, реакционная термообработка **DOI:** 10.31857/S0015323021010095

введение

Современные сверхпроводники на основе Nb₃Sn с высокой токонесущей способностью востребованы для создания самого большого ускорителя заряженных частиц – Будущего Кольцевого Коллайдера (Future Circular Collider – FCC). Несмотря на значительный прогресс последних двух лет [1], в настоящее время задача по достижению целевого комплекса свойств сверхпроводников (стрендов) на основе Nb₃Sn остается актуальной. В частности, необходимо обеспечить плотность критического тока J_c выше 1500 А/мм² в поле 16 Тл при 4.2 К, относительное остаточное сопротивление (параметр RRR) на уровне не менее 150 единиц и эффективный диаметр $d_{\text{eff}} < 60$ мкм [2]. Плотность критического тока является одной из важнейших эксплуатационных характеристик многоволоконных сверхпроводников и зависит, в основном, от количества и качества сверхпроводящих слоев Nb₃Sn [3]. Не менее важным является и RRR, высокие значения которого обеспечивают стабильность работы кабеля по отношению к тепловым возмущениям. Значение RRR определяется не только электропроводностью и объемной долей медной составляющей в композиционных сверхпроводниках на основе Nb₃Sn, но и рядом параметров, связанных с технологией их изготовления, одним из которых может стать загрязнение меди при длительных диффузионных отжигах. Деградация RRR после диффузионных отжигов наблюдалась в сверхпроводниках на основе Nb₃Sn, разработанных для магнитной системы ИТЭР (Международного термоядерного экспериментального реактора) и полученных по "бронзовой" технологии как на российских [4], так и на европейских [5] стрендах.

В настоящее время для создания сверхпроводящих стрендов на основе Nb₃Sn по методу внутреннего источника питания в виде олова (ВИП-метод), предназначенных для высокополевых магнитов, предлагаются два типа конструкции сверхпроводников, отличающиеся видом диффузионного барьера. Первый вариант предполагает наличие еди-

ного барьера, отделяющего зону стренда, содержащую группы сверхпроводящих волокон, от внешней стабилизирующей меди. Во втором варианте каждая из групп сверхпроводящих волокон отделена от стабилизирующей меди индивидуальным (распределенным) барьером, образуя диффузионно изолированные от меди субэлементы с центральным расположением источника олова [6]. При этом диаметр кольцевого распределенного Nb-барьера практически равен эффективному диаметру волокна. Установлено, что второй вариант конструкции обеспечивает более высокую токонесущую способность стренда, поскольку при малых размерах отдельных субэлементов (<60 мкм) высокие значения J_c достигаются путем увеличения количества субэлементов в стренде.

Параметр RRR, являющийся мерой чистоты матричной меди, определяется сохранением целостности диффузионных барьеров, которые не допускают диффузии олова из зоны формирования сверхпроволяшей фазы. Для каждой конструкции стренда важно определить оптимальный режим диффузионного отжига или реакционной термообработки (РТО), обеспечивающий не только высокую токонесушую способность, но и сохранение достаточно высокого уровня параметра RRR, а также определить критическую толщину барьера, ниже которой происходит деградация параметра RRR. Так, согласно [7] в стрендах, разрабатываемых компанией Bruker-OST, снижение толщины барьера с 6 до 3 мкм приводит к падению RRR со 160 до 20 единиц, а причины такой деградации RRR связаны с разрушением внутренней структуры стренда и утечкой олова в матричную медь.

В настоящей работе рассматривается влияние режимов РТО и диаметра сверхпроводящего стренда на величину RRR на примере разработанного АО ВНИИНМ (Акционерное общество "Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. акад. А.А. Бочвара") оптимизированного сверхпроводника на основе Nb₃Sn со 120 субэлементами. Плотность критического тока данного типа провода при диаметре провода 1 мм и соотношении "медь-к-не-меди" 1.16 составляет 2800 А/мм² в поле 12 Тл и 1100 А/мм² в поле 16 Тл [8].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

Экспериментальные образцы Nb_3Sn стрендов диаметром 1, 0.7 и 0.5 мм изготовлены на AO ЧМЗ (Акционерное общество "Чепецкий механический завод") по технологии AO ВНИИНМ. Стренд состоит из 120 субэлементов (рис. 1). В центре каждого субэлемента расположен источник олова, окруженный Nb-волокнами и кольцевым ниобиевым барьером. Конструкция субэлементов по-



Рис. 1. Поперечное сечение Nb₃Sn стренда \emptyset 1 мм до РТО. Число субэлементов – 120.

дробно представлена в [9] на примере стренда с 37 субэлементами. Субэлементы равномерно распределены в медной матрице. Стабилизирующая медь в стрендах данной конструкции включает в себя внешнюю медную оболочку, матричную медь между субэлементами и внутреннюю медь, расположенную в центре стренда. Геометрические размеры структурных составляющих образцов приведены в табл. 1.

Средняя толщина барьера для наибольшего диаметра провода (Ø1 мм) составляет около 3 мкм (табл. 1), что в соответствии с [7], уже является критичным для сохранения высоких значений параметра RRR. Учитывая измеренные отклонения толщины барьера от среднего значения в стренде до РТО, видно, что локальная толщина барьера может быть ниже среднего значения в два раза.

Реакционная термообработка образцов провода проведена в лабораторной вакуумной печи с остаточным давлением не более 2×10^{-5} мм рт. ст. с целью формирования соединения Nb₃Sn внутри субэлементов. Термообработка состояла из двух температурных ступеней – 370°С, 100 ч и 665°С разной продолжительности. Двухступенчатая ТО необходима для формирования мелкодисперсной (с минимальным размером зерна) фазы Nb₃Sn при максимально полной проработке Nb-волокон. В данном исследовании мы изучали влияние на параметр RRR длительности (от 1 ч до 100 ч) второй ступени отжига (665°С) стренда диаметром 1 мм и уменьшения диаметра стренда (1, 0.7, 0.5 мм) при фиксированной длительности (40 ч) второй ступени отжига.

Электрическое сопротивление стрендов измеряли четырехконтактным методом по стандартной методике. Относительное остаточное электриче-

Параметр	Значение			
Диаметр провода, мм	1.0	0.7	0.5	
Средняя толщина барьера, мкм	2.8	2.0	1.4	
Максимальная толщина барьера, мкм	4.1	2.9	2.1	
Минимальная толщина барьера, мкм	1.5	1.1	0.8	
Размер субэлемента, мкм	57	40	29	
Расстояние между субэлементами, мкм	3.2	2.2	1.6	
Диаметр источника олова, мкм	27.0	19.0	13.5	
Отношение объемных долей Nb к Sn	2.8			
Число субэлементов, шт.	120			

Таблица 1. Геометрические параметры Nb₃Sn стрендов до РТО

ское сопротивление определяли в соответствии с требованиями стандарта [10] как отношение электрических сопротивлений образца при температурах 273 и 20 К. Установленная погрешность определения RRR не превышала 2%.

Металлографический анализ травленых шлифов поперечных сечений образцов композитов был проведен на оптическом микроскопе "Olympus". Исследования микроструктуры и состава композитов проводили в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Inspect F (FEI) с приставкой EDAX для рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) в ЦКП ИФМ УрО РАН. Шлифы композитного провода готовили по стандартной технологии заливки образца в сплав Вуда с последующей шлифовкой на наждачном полотне различной зернистости и финальной полировкой на влажном сукне с окисью хрома. Для того чтобы избежать влияния травления на результаты элементного анализа, микроанализ проводили на нетравленом полированном шлифе, поверхность которого очищали спиртом.

Таблица 2. RRR Nb₃Sn стрендов в зависимости от диаметра стренда и длительности второй ступени отжига

Диаметр стренда, мм	Выдержка при 665°С, ч	RRR
1.0	1	224
1.0	10	234
1.0	25	149
1.0	40	106
1.0	60	59
1.0	100	24
0.7	40	22
0.5	40	5

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

Продолжительность второй ступени реакционной термообработки образцов Nb_3Sn стрендов разных диаметров и измеренные значения параметра RRR приведены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что для стренда \emptyset 1 мм увеличение длительности отжига от 1 ч до 10 ч не приводит к падению RRR, тогда как дальнейший рост продолжительности отжига вызывает резкое, вплоть до десятикратного (при длительности отжига 100 ч) снижение параметра RRR. Поскольку 10-часовой отжиг не приводит к снижению RRR, данное время можно считать периодом ретардации, т.е. временем, в течение которого Nb-барьер сохраняет свою целостность.

В образцах стрендов различных диаметров (1.0, 0.7 и 0.5 мм), выдержанных на второй ступени отжига в течение 40 ч, уменьшение диаметра провода сопровождается резким снижением параметра RRR (от 106 до 22 и 5, соответственно). Мы полагаем, что такое поведение может быть связано с изменениями внутренней структуры стренда, которые мы наблюдали, анализируя данные оптической микроскопии и СЭМ.

На рис. 2 представлены полученные в оптическом микроскопе изображения фрагментов поперечного сечения образца Nb₃Sn-проводника Ø1 мм после РТО 370°С, 100 ч + 665°С, 40 ч. На этих изображениях слои сверхпроводящей фазы Nb₃Sn, образовавшейся при отжиге, выглялят как темные кольцевые области толщиной 10-15 мкм на фоне светлой медной матрицы. Области Nb-барьера (указаны стрелками) выглядят как светло-серые тонкие кольцевые участки, расположенные между внешней границей сверхпроводящего слоя и матрицей. Видно, что Nb-барьер после РТО с длительностью отжига на второй ступени 40 ч имеет неравномерную толщину. При этом максимальная толщина барьера не превышает 2 мкм, тогда как до отжига максимальная толщина барьера составляла 4.1 мкм (табл. 1). Это свидетель-



Рис. 2. Фрагменты поперечного сечения Nb₃Sn стренда Ø1 мм после РТО 370°С, 100 ч + 665°С, 40 ч. Стрелками указан ниобиевый барьер. Оптическая микроскопия.

ствует о том, что при таком режиме РТО атомы олова из источника вследствие термически активированной диффузии провзаимодействовали не только с Nb-волокнами, но и с ниобием барьера. В результате часть барьера превратилась в интерметаллическое соединение и перестала выполнять защитную функцию, создав возможность диффузии олова в медь. В таком случае загрязнение меди оловом вполне может быть причиной, которая приводит к двукратному снижению RRR после отжига с выдержкой 40 ч на второй ступени (табл. 2). Для проверки этого предположения мы провели исследование методами СЭМ и РСМА структуры образцов различного диаметра (1.0, 0.7 и 0.5 мм) после одинакового времени выдержки 40 ч на второй ступени РТО.

На рис. 3 показаны СЭМ-изображения образца \emptyset 1 мм (а, б), карты распределения характеристического излучения Cu, Nb, Sn (в-д), а также изменение интенсивности излучения данных элементов на границе между одним из субэлементов и стабилизирующей медью (е) вдоль заданной линии сканирования. На СЭМ-изображении субэлемента, приведенном на рис. 36, максимальная толщина барьера составляет 2 мкм (напомним, что это в два раза меньше, чем в композите до отжига, табл. 1), что согласуется с результатами оптической микроскопии, приведенными выше (рис. 2б). Карты распределения элементного состава показывают, что излучение меди (рис. 3в) локализовано в межсубэлементной матрице и в области источника олова, излучение ниобия внутри сформированного при отжиге слоя Nb₃Sn и в области барьера (рис. 3г). В отличие от излучения меди и ниобия, излучение олова (рис. 3д) присутствует во всех участках этого фрагмента стренда: в слое Nb₃Sn, в источнике олова, в области Nb-барьера и в области стабилизирующей меди. Интенсивность излучения олова максимальна в слое сверхпроводящей фазы, минимальна – в



Рис. 3. СЭМ-изображения фрагментов композита Cu/Nb/Sn \emptyset 1 мм после отжига 370°C, 100 ч + 665°C, 40 ч. Изображения получены в режимах: *Z*-контраста (а, б), характеристических излучений элементов в виде карты распределения Cu (в), Nb (г), Sn (д) и изменения интенсивности излучений элементов вдоль линии сканирования на границе субэлемент/медная оболочка (е).

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 1 2021



Рис. 4. СЭМ-изображения субэлементов, граничащих со стабилизирующей медью (Си-оболочка), в образцах Ø1.0 мм (а), Ø0.7 мм (б) и Ø0.5 мм (в) после отжига 370°С, 100 ч + 665°С, 40 ч. Перекрестиями отмечены точки ло-кального микроанализа, результаты которого приведены в табл. 3.

медной матрице. Тем не менее мы видим явные признаки диффузии олова в область Nb-барьера и стабилизирующую медь.

Небольшой пик в интенсивности излучения олова в области Nb-барьера (указан стрелкой на рис. 3e) при сканировании вдоль линии, проходящей через границу субэлемента с медной оболоч-

Таблица 3. Результаты микроанализа стрендов Nb₃Sn после РТО 370° C, $100 + 665^{\circ}$ C, 40 +

Ø, мм	№ точки анализа	Си, мас. %	Nb, мас. %	Sn, мас. %	<i>L,</i> мкм
	1	*	93.6	1.2	0
1.0	2	98.3	**	0.5	10
1.0	3	99.6	*	*	20
	4	97.3	**	1.9	1
	1	**	73.1	2.3	0
	2	99.6	*	0.4	5.0
0.7	3	99.4	*	0.3	10
	4	99.5	*	0.3	40
	5	99.6	*	*	50
	1	**	84.6	6.1	0
0.5	2	97.8	**	1.4	2.5
	3	97.7	**	1.8	5.0
	4	98.2	*	1.6	10
	5	98.1	*	1.5	12.5
	6	98.6	*	1.1	30

L — расстояние от Nb-барьера до центра зоны локального микроанализа; * — результаты находятся на уровне фона (не более 0.2%) или ** — присутствуют в данных анализа вследствие рассеяния электронного пучка.

кой, также демонстрирует наличие олова в Nb-барьере. Согласно результатам микроанализа (центры зон микроанализа отмечены на рис. 4а) в медной матрице между субэлементами образца диаметром 1 мм концентрация олова после отжига составляет 1.9 мас. %, в барьере субэлемента, граничащего с медной оболочкой, — 1.2 мас. %, а в медной оболочке на расстоянии 10 мкм от барьера — 0.5 мас. % (табл. 3). Микроанализ состава Nb-барьеров и медной оболочки был проведен на двух стрендах меньшего диаметра (0.7 и 0.5 мм) с такой же РТО.

Данные микроанализа образцов Ø0.7 мм и Ø0.5 мм приведены в табл. 3, а зоны микроанализа указаны на рис. 4б и 4в. Результаты РСМА показывают, что концентрация олова в зоне Nb-барьера и в прилегающей к барьеру меди нарастает с уменьшением диаметра стренда, достигая 6 мас. % в барьере в образце Ø0.5 мм. Концентрация олова в медной оболочке на расстоянии 10 мкм от барьера в стренде Ø0.5 мм в два раза выше, чем в стренде Ø1 мм. Отметим, что в связи с низкой концентрацией олова в анализируемых участках (Sn < 2 мас. %) точность количественного анализа, получаемого методом РСМА без эталона, невелика (±0.2 мас. %). Однако качественный анализ достоверно показывает наличие олова в стабилизирующей меди после РТО во всех образцах. При этом в образце Ø1 мм на расстоянии 20 мкм от барьера присутствие олова методом РСМА не зафиксировано (интенсивность излучения олова в этой области не превышает уровень фона), а в образце Ø0.5 мм олово определяется даже на расстоянии 30 мкм от барьера, что свидетельствует о росте глубины диффузионного проникновения олова через барьер с уменьшением диаметра стренда. Этот результат можно объяснить тем, что в начале отжига градиент концентрации олова на границе источник олова/Nb-волокна одинаков в образцах различных диаметров (концентрация олова в источниках, также как и соотношение

объемных долей Nb/Sn, равное 2.8, одинакова для всех образцов, табл. 1), а диаметр субэлементов и, соответственно, входящих в них Nb-волокон, так же, как и толщина барьера уменьшаются в 1.4—2 раза при уменьшении диаметра стренда от 1 до 0.7 и 0.5 мм соответственно (табл. 1). В результате во время отжига в стренде меньшего диаметра Nb-волокна быстрее насыщаются оловом, необходимым для формирования в них слоев Nb₃Sn, а незадействованное в формировании слоев олово из источника диффундирует к области барьера и взаимодействует с ним более активно, чем в стренде большего диаметра. Действительно, согласно измерениям толщины барьера на СЭМизображениях этих стрендов после РТО средняя толщина барьера в образцах диаметром 1.0, 0.7 и 0.5 мм составляет 2.0, 1.3 и 0.7 мкм соответственно, что свидетельствует об уменьшении толщины барьера на 30, 35 и 50% от его исходной величины до отжига. С учетом того, что в стренде Ø0.5 мм толщина барьера в исходном состоянии (до отжига) минимальна по сравнению с остальными образцами, а снижение толщины барьера при отжиге максимально, можно говорить о том, что этот образец наиболее уязвим с точки зрения сохранения параметра RRR. Именно вследствие активной диффузии олова через истонченный барьер (<1 мкм) и максимального "загрязнения" оловом медной оболочки (>1 мас. % Sn на расстоянии 30 мкм от барьера) деградация RRR в стренде Ø0.5 мм максимальна (табл. 1).

Ранее [11] нами был определен коэффициент диффузии олова при температуре 665° C ($D = 2.2 \times 10^{-11}$ см²/с) в медную матрицу на стренде с распределенным Nb-барьером и 37 субэлементами, конструкция которого приведена в работе [6]. С увеличением продолжительности отжига, концентрация олова в медной оболочке может быть выражена уравнением Фика:

$$C(x,t) = C_{o} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2(Dt)^{1/2}} \right) \right], \qquad (1)$$

где C_0 — концентрация олова по границе сверхпроводящей сердцевины (вблизи крайних субэлементов); x — глубина проникновения олова в медную оболочку от крайних субэлементов. D и t коэффициент и время диффузии.

Для описания изменения концентрации олова по границе сверхпроводящей сердцевины (*C*₀) использовалась сигмоидальная функция:

$$C_{0} = C_{\max} - \frac{C_{\max}}{1 + \exp\left(\frac{t - t_{0}}{k}\right)},$$
 (2)

где C_{max} определено пределом растворимости олова в меди при температуре второй ступени РТО, t_0 – период ретардации, k – масштабный коэффициент. Подбор коэффициентов (t_0 и k) про-



Рис. 5. Зависимости RRR от длительности второй ступени РТО при 665°С. Расчетные кривые обозначены пунктиром. Экспериментальные точки: \diamond – стренд Ø1 мм, \triangle – стренд Ø0.7 мм, \bullet – стренд Ø0.5 мм.

водился с использованием данных микроанализа по концентрации олова на границе раздела внешнего ряда субэлементов и матричной меди.

Увеличение глубины проникновения олова (*x*) приводит к распределению атомов Sn в медной оболочке и, как следствие, увеличению остаточного сопротивления меди, которое может быть выражено как

$$D(x)_{\text{oct}} = \rho_{\text{oct}} + \Delta \rho C(x, t), \qquad (3)$$

где ρ_{oct} — остаточное удельное сопротивление исходной меди (свободной от примеси олова), которое определяется при температуре <10 К (при отсутствии тепловых колебаний решетки); $\Delta \rho$ прирост удельного сопротивления меди при растворении 1 ат. % Sn, равный 2.88 мкОм × см/ат. % [12]; C(x, t) — концентрация олова в зависимости от глубины проникновения и времени выдержки. Профиль $\rho(x)_{oct}$ распределения олова по глубине (*x*) медной оболочки определяет набор локальных значений параметра RRR_{лок}:

$$RRR_{\pi o \kappa} = \frac{\rho_i + \rho(x)_{oct}}{\rho(x)_{oct}},$$
(4)

где ρ_i — удельное электрическое сопротивление идеальной меди при температуре 273 K, равное 1.56 мкОм см.

Интегрирование уравнения (4) по x_i , величина которого определяет долю медной оболочки с определенным значением параметра RRR_{лок}, позволяет получить профиль расчетных значений RRR в зависимости от продолжительности отжига (рис. 5). Из графика следует, что для данной конструкции стренда диаметром 1 мм значение параметра RRR более 150 единиц достигается при ограничении продолжительности отжига 25 ч.

Для проводов малого диаметра расчетные значения RRR превышают измеренные, что может быть связано как с отсутствием периода ретардации, так и с увеличением электрического сопротивления в субэлементной и центральной зоне за счет диффузионных процессов. Поэтому при проектировании стрендов диаметром менее 1 мм следует увеличить толщину диффузионных барьеров до 3 мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате диффузии олова при отжиге ниобиевые барьеры вокруг сверхпроводящих субэлементов в ВИП-стрендах с распределенным Nbбарьером претерпевают качественные изменения и частично теряют свои зашитные свойства. После отжига 370°С. 100 ч + 665°С. 40 ч в зоне Nb-барьера присутствует олово, концентрация которого увеличивается с уменьшением диаметра стренда. В результате взаимодействия Sn с Nb часть барьера превращается в соединение Nb₃Sn, что приводит к уменьшению толщины барьера относительно его толщины до отжига. Снижение толщины барьера в процессе отжига до 2 мкм и менее делает его проницаемым для диффузии олова из сверхпроводящей зоны в зону стабилизирующей мели. При уменьшении лиаметра стренла и. соответственно, поперечных размеров структурных составляющих, происходит резкое снижение параметра RRR, связанное с усилением диффузионных процессов и загрязнением стабилизируюшей мели оловом.

Расчет изменения параметра RRR в зависимости от длительности второй ступени отжига показал, что для данной конструкции стренда при температуре второй ступени отжига 665°С значение параметра RRR > 150 при диаметре стренда 1 мм достигается при ограничении продолжительности отжига на второй ступени 25 ч.

Работа выполнена на экспериментальных образцах АО ВНИИНМ, изготовленных на АО ЧМЗ. Режимы отжигов разработаны в АО ВНИИНМ. Отжиги и измерения параметра RRR проведены в АО ВНИИНМ. СЭМ-исследования проведены на оборудовании ЦКП ИФМ УрО РАН, в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема "Давление" № АААА-А18-118020190104-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Ballarino A., C. Hopkins S.C., Bordini B., Richter D., Tommasini D., Bottura L. Benedikt M., Sugano M., Ogitsu T., Kawashima S., Saito K., Fukumoto Y., Sakamoto H., Shimizu H., Pantsyrny V., Abdyukhanov I., Shlyakov M., Zernov S., Buta F., Senatore C., Shin I., Kim J., Lachmann J., Leineweber A., Pfeiffer S., Baumgartner Th. Eisterer M., Bernardi J., Malagoli A., Braccini V., Vignolo M., CNR-SPIN, Putti M., Ferdeghini C. The CERN FCC Conductor Development Program: A Worldwide. Effort for the Future Generation of High-Field Magnets // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2019. V. 29. № 5. P. 1–9. Art no. 6001709.

- 2. *Ballarino A., Bottura L.* Targets for R&D on Nb₃Sn Conductor for High Energy Physics // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2015. V. 25. № 3. Art. Numb. 6000906.
- Попова Е.Н., Дерягина И.Л. Оптимизация микроструктуры слоев Nb₃Sn в сверхпроводящих композитах // ФММ. 2018. Т. 119. № 12. С. 1290–1296.
- Новосилова Д.С., Абдюханов И.М., Воробьева А.Е., Дергунова Е.А., Поликарпова М.В., Мареев К.А., Трактирникова Н.В., Попова Е.Н., Дерягина И.Л., Сударева С.В. Влияние диффузионного отжига на остаточное электросопротивление хромированных стрендов на основе Nb₃Sn, полученных по бронзовой технологии // ФММ. 2012. Т. 113. № 10. С. 1008–1013.
- Alknes P., Bordini B., Bartova B., Izquierdo G.A., Cantoni M., Devred A., Vostner A., Ballarino A., Bottura L. Degradation of the Cu Residual Resistivity Ratio in Cr-Plated Composite Nb₃Sn Wires // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2015. V. 25. Art. Numb. 7038153.
- Lukyanov P., Pantsyrny V., Polikarpova M., Guryev V., Novosilova D., Bazaleeva K., Tsapleva A., Alekseev M., Silaev A., Abdyukhanov I., Sergeev V. The comparative study of the Internal Tin Nb₃Sn wires with different layouts // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1559. Art. Numb. 012061.
- Barzi E. and Zlobin A.V. Nb₃Sn wires and cables for high-field accelerator magnets / Chapter from the book edited by D. Schoerling. Nb₃Sn accelerator magnets. Designs, Technologies and Performance. Springer Open, Switzerland, 2019. P. 23–53. https://doi.org/10.1007/978-3-030-16118-7_2
- Цаплева А.С., Абдюханов И.М., Базалеева К.О., Александрова А.А., Алексеев М.В. Текстура Nb-волокон и фазы Nb₃Sn в технических сверхпроводниках, изготовленных по бронзовой технологии и методом внутреннего источника олова // ФММ. 2020. Т. 121. № 5. С. 522–527.
- Abdyukhanov I., Pantsyrny V., Tsapleva. A., Lukyanov P., Konovalova N., Mareev K., Novosilova D., Drobyshev V., Kravtsova M., Krylova M., Savel'ev I., Potapenko M., Alekseev M., Silaev A., S. M. Zernov., Shljahov M. J., Eseneev A.V., Kropachev A.S. Superconducting properties of Nb₃Sn superconductors doped with Ti, Zr and Ti, Ti and Ta // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2020. V. 30(4) Art. Numb. 19621359.
- M9K(IEC)61788-11 Residual Resistance Ratio measurement – Residual Resistance Ratio of Nb₃Sn composite superconductors. 2011. https://gostperevod.ru/ st-iec-61788-11-2003.html.
- Новосилова Д.С., Поликарпова М.В., Лукьянов П.А., Крылова М.В., Цаплева А.С., Алексеев М.В., Абдюханов И.М., Панцырный В.И. Влияние режимов термообработка на параметр RRR Nb₃Sn стрендов с внутренним источником олова // ВАНТ. Материаловедение. 2018. № 2. С. 48-61.
- Linde J. An Experimental study of the resistivity-concentration dependence of alloys // Helv. Phys. Acta. 1968. V. 41. P. 1007–1015.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.296:539.89

ЭВОЛЮЦИЯ ЧАСТИЦ ВТОРИЧНЫХ ФАЗ В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Cu–Cr–Zr С ПРЕДЕЛЬНО НИЗКОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ТВЕРДОГО РАСТВОРА В ПРОЦЕССЕ ДЕФОРМАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

© 2021 г. Р. Г. Чембарисова^{а, *}, А. В. Галактионова^а, А. М. Ямилева^а

^аУфимский государственный авиационный технический университет, ул. К. Маркса, 12, Уфа, 450008 Россия

**e-mail: chroza@yandex.ru* Поступила в редакцию 05.08.2020 г. После доработки 01.09.2020 г. Принята к публикации 14.09.2020 г.

Методами аналитического моделирования проведен анализ эволюции частиц вторичных фаз в процессе равноканального углового прессования и последующего отжига сплава Cu-0.6Cr-0.1Zr с предельно низкой концентрацией твердого раствора. Показано, что наблюдающееся экспериментально падение удельной электрической проводимости сплава в процессе деформирования возможно при условии фрагментации частиц вторичных фаз. А восстановление удельной электропроводимости в результате последующего отжига – при дополнительном выделении атомов Cr в виде мелких частиц из матрицы, которая практически полностью освобождается от легирующих элементов, и коагуляции сформировавшихся ранее частиц.

Ключевые слова: сплав Cu–0.6Cr–0.1Zr, ультрамелкозернистая структура, частицы вторичных фаз, удельное электрическое сопротивление

DOI: 10.31857/S0015323021010022

введение

Дисперсные частицы определяют как механические, так и физические свойства сплавов. Поэтому весьма важно знать закономерности эволюции частиц вторичных фаз при различных воздействиях на материал [1-3]. Например, удельная электропроводимость сплава Cu-0.5 вес. % Cr, подвергнутого высокотемпературной термообработке при 1000°C в течение 0.5 часа с последующей закалкой в 5%-ном растворе NaCl для формирования пересыщенного твердого раствора, составила 36% IACS [4]. Микротвердость – 82 Hv. Сплавы системы Cu-Cr-Zr являются дисперсионно упрочняемыми. Однако такое упрочнение ограничено низкой растворимостью Cr и Zr в медной матрице [5]. Дополнительно повысить прочность медных сплавов возможно благодаря методам интенсивной пластической деформации, за счет формирования ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры. Например, микротвердость сплава Си-0.5 вес. % Сг после двух проходов равноканального углового прессования (РКУП) увеличилась вдвое. При этом удельная электропроводимость осталась примерно равной исходному значению и составляла ≈35% IACS. В работе [6] проведен анализ удельного сопротивления подвергнутого 4 проходам РКУП сплава Cu-1.8 вес. % Cr-0.8 вес. % Zr, после предварительной высокотемпературной термообработки при 1000°С в течение 0.5 ч с последующей закалкой в 5%-ном растворе NaCl. Согласно результатам моделирования, отсутствие выраженного влияния РКУП на электропроводящие свойства сплава объясняется тем, что повышение удельного сопротивления, обусловленного наличием границ зерен (ГЗ), на 4 порядка по сравнению с таковым в крупнокристаллическом (КК) состоянии компенсируется преимущественно выделением легирующих элементов в мелкие частицы вторичных фаз.

Цель данной работы — анализ методами аналитического моделирования эволюции частиц вторичных фаз в процессе РКУП сплава Си—0.6 вес. % Сг—0.1 вес. % Zr, отожженного при температуре 450°С в течение 4.5 ч, исходя из наблюдающегося экспериментально характера изменения его удельной электрической проводимости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Детали методов обработки сплава Cu-0.6 вес. % Cr-0.1 вес. % Zr и экспериментального изучения

его физико-механических свойств представлены в работах [7, 8]. Образцы сплава выдерживали при температуре 450°С в течение 4.5 ч, после чего подвергали РКУП при комнатной температуре по схеме Вс с углом пересечения каналов 90°. Последующий отжиг проводили при температуре 450°С в течение одного часа.

В результате первого отжига было получено исходное КК-состояние с минимальной концентрацией пересыщенного твердого раствора (ТР). Зерна были вытянуты вдоль продольной оси образца. Их средний поперечный размер был равен 47.2 ± 1.5 мкм. В сплаве наблюдались частицы различной морфологии и химического состава. Электронно-микроскопические исследования методом экстракционных реплик показали, что наблюдаются стержневидные хромовые, квадратные медноциркониевые, овальные и круглые медно-хромовые частицы. На микроуровне средний размер мелких частиц составлял 8 нм, среднее расстояние между частицами — 120 ± 5 нм. На мезоуровне наблюдались крупные частицы, средний размер которых составил 2.0 мкм, среднее расстояние между частицами — 18.0 ± 0.2 мкм. Выявленные меднохромовые частицы имеют ориентационное соотношение Курдюмова-Закса или Нишияма-Вассермана, а медно-циркониевые частицы Cu₅₁Zr₁₄-[200] Си // [422] Си₅₁Zr₁₄ [9, 10]. Следовательно, есть хотя бы одна плоскость скольжения в частице, совпадающая с таковой в медной матрице, по которой она может перерезаться. Границы частиц Cu₅Zr являются когерентными, но они не перерезаются дислокациями.

В результате 8 проходов РКУП (состояние 8РКУП) сформировалась УМЗ-структура со средним размером фрагментов, равным 110 ± 15 нм. Среднее расстояние между крупными частицами уменьшилось до 12.0 ± 0.3 мкм, что объяснялось механической фрагментацией крупных частиц. Предполагалось, что их средний размер составил примерно 1.5 мкм. Среднее расстояние между мелкими частицами уменьшилось до 60 нм, что соответствует увеличению плотности частиц со средним размером около 6 нм. В состоянии 8РКУП удельная электрическая проводимость составляла 78% IACS, в то время как в исходном состоянии она была равна 84% IACS. По предположению авторов [7, 8], причиной такого падения удельной электропроводимости явился процесс деформационно-индуцированного растворения частиц и формирование ТР.

В результате последующего отжига (состояние 8РКУП + А) наблюдался процесс коагуляции и роста крупных частиц. Средний размер частиц составил примерно 1.1 мкм. Результаты исследования распределения частиц по размерам в состоянии 8РКУП + А, полученные на мезоуровне с помощью растрового электронного микроскопа [7, 8], показали, что появились частицы значительных размеров, достигающих 4 и 5 мкм. Однако, доля частиц, размеры которых больше 1 мкм, оказалась меньше, чем в состоянии 8РКУП. В результате средний размер частиц после коагуляции оказался меньше, чем в состоянии 8РКУП. Среднее расстояние между крупными частицами составило 16.0 ± 0.3 мкм. Среднее расстояние между мелкими частицами уменьшилось до 42 ± 2 нм, что эквивалентно повышению плотности частиц со средним размером около 6 нм. Увеличение плотности мелких частиц после отжига объяснялось авторами увеличением концентрации ТР в результате деформационно — индуцированного растворения частиц в процессе РКУП [7, 8]. Удельная электропроводимость в состоянии 8РКУП + А составила 86% IACS.

Известно, что в литом состоянии сплав, содержащий Cr и Zr, состоит из дендритов твердого раствора на основе меди с крупными частицами вторичных фаз, распределенными по границам дендритов, согласно диаграммам состояния [11]. Отжиг закаленных образцов сплава приводит к распаду пересыщенного ТР и выделению частиц вторичных фаз, содержащих Cr и Zr [5]. Модельное представление частиц в исходном отожженном состоянии сплава Cu-0.6 вес. % Cr-0.1 вес. % Zr приведено в табл. 1. Стержнеобразные мелкие частицы Cr характеризовали длиной l и диаметром D(табл. 1). Предполагалось, что эллипсоидальные частицы CuCr₄ имели малые полуоси a = c, и большую полуось b, значения которых были выбраны согласно имеющимся экспериментальным данным о соотношении между ними [12]. Дискообразные частицы CuCr, растущие в двух направлениях, в дополнение к трансформации in situ зон Гринье—Принстона (ГП) в фазу $CuCr_4$, имели, как было принято, толщину t, диаметр круглого сечения D (табл. 1). Дискообразные частицы Cu₅Zr согласно имеющимся данным о соотношении между толщиной *t* и диаметром *D* таких частиц [11, 12] имели размеры, представленные в табл. 1. Рост дискообразных зон ГП сопровождается их превращением в фазу Cu₅Zr. Образование фазы Cu₅₁Zr₁₄ было выявлено в сплаве Cu-0.31% Cr-0.21% Zr во время старения при 450°С [13]. Известно, что эта фаза может заменить фазу Cu₅Zr во время старения из-за более низкой энергии Гиббса. В данном случае наблюдались пластинчатые частицы квадратного сечения [7, 8]. Было принято, что сторона квадрата равна *l*, толщина пластины *t*. Их значения были выбраны согласно известным данным о соотношении таковых размеров для дискообразных частиц Cu₅Zr, рост которых происходит вдоль плоскостей {111}_{Си}.

Предполагалось, что крупные частицы Cr имели сферическую форму с диаметром равным D. Частицы CuCr₄ — эллипсоидальную форму со значениями малых полуосей a = c и значением

ких частицах соответс	ственно			
Cr	CuCr ₄	CuCr	Cu ₅₁ Zr ₁₄	Cu ₅ Zr
	·	Крупные частицы	·	
		Исходное состояние		
D D = 2.00 мкм $S_{11} = \pi (D/2)^2$	a = c = 0.3 MKM b = 1.0 MKM $S_{12} = \pi ac + \pi ab$	D $t = 0.30 \text{ MKM}$ $D = 2.00 \text{ MKM}$ $S_{12} = \pi (D/2)^2 + Dt$		D $t = 0.32 \text{ MKM}$ $D = 2.00 \text{ MKM}$ $S_{x} = \pi (D/2)^{2+} Dt$
		Состояние 8РКУП	~ 14	$S_{15} \mathcal{H}(D/2) + Di$
			0.00	
D = 1.53 MKM	a = c = 0.3 MKM	t = 0.30 MKM	t = 0.32 MKM	t = 0.32 MKM
	b = 0.77 мкм	D = 1.53 MKM	l = 1.53 MKM	D = 1.53 MKM
		Мелкие частицы		
		Исходное состояние		
	e b			D t
D = 2 HM	a = c = 1 HM	t = 1 HM	t = 1 HM	t = 1 HM
<i>l</i> = 8 HM	b = 4 HM	D = 8 HM	l = 8 HM	D = 8 HM
$S_{s1} = \pi (D/2)^2 + Dl$	$S_{s2} = \pi ac + \pi ab$	$S_{s3} = \pi (D/2)^2 + Dt$	$S_{s4} = \pi l^2 + lt$	$S_{s5} = \pi (D/2)^2 + Dt$
	-	Состояние 8РКУП	1	1
<i>D</i> = 2 нм	a = c = 1 нм	<i>t</i> = 1 нм	t = 1 HM	t = 1 HM
l = 6 HM	b = 3 HM	D = 6 HM	l = 6 HM	D = 6 HM

Таблица 1. Модельное представление частиц вторичных фаз в сплаве Cu-0.6 вес. % Cr-0.1 вес. % Zr, взятом в исходном и 8РКУП состояниях; значения суммарных сечений рассеяния электронов S_{li} , S_{si} на крупных и мел-

большой полуоси, равным b (табл. 1). Пластинчатые частицы CuCr имели толщину t, диаметр круглого сечения — D. Предполагалось, что крупные частицы фазы Cu₅Zr имели форму пластин толщиной t и диаметра D. Пластинчатые частицы Cu₅₁Zr₁₄ с квадратным сечением имели толщину t. Длина стороны квадрата была принята равной l. Соотношения размеров крупных частиц были выбраны по аналогии с таковыми для мелких частиц (табл. 1).

Мелких частиц было в γ^3 раз больше, чем крупных, где $\gamma = L_l/L_s$. L_l – расстояние между крупными частицами, L_s – расстояние между мелкими частицами. Предполагалось, что мелкие частицы различных фаз *i*, содержащие Cr, обнаруживаются с одинаковой вероятностью $P_{\rm Cr}$. При этом число таких частиц фазы *i* составляет $(1/3)N_{\rm ps}({\rm Cr}) = (1/3)\gamma^3 N_{\rm pl}({\rm Cr})$, где $N_{\rm ps}({\rm Cr}) и N_{\rm pl}({\rm Cr}) – общее число мелких и крупных частиц, содержащих Cr соответственно. Мелкие частицы различных фаз$ *i*, содержащие Zr, также обнаружи-

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 1 2021

ваются с одинаковой вероятностью P_{Zr} , число таких частиц фазы *i* составляет $(1/2)N_{ps}(Zr) = (1/2)\gamma^3 N_{pl}(Zr)$, где $N_{ps}(Zr)$ и $N_{pl}(Zr)$ – общее число мелких и крупных частиц, содержащих Zr, соответственно. Число крупных частиц, содержащих атомы Cr и Zr можно определить соответственно согласно формулам:

$$N_{\rm pl}({\rm Cr}) = \frac{3N_{\rm Cu}\mu_{\rm Cu}\alpha W_{\rm sec\,Cr}}{\mu_{\rm Cr}\left(\gamma^3 N_{\rm pCrs} + N_{\rm pCrl}\right)},\tag{1}$$

$$N_{\rm pl}(Zr) = \frac{2N_{\rm Cu}\mu_{\rm Cu}\alpha W_{\rm sec\,Zr}}{\mu_{Zr}\left(\gamma^3 N_{\rm pZrs} + N_{\rm pZrl}\right)},\tag{2}$$

$$\alpha = n_{\rm Cr} \frac{\mu_{\rm Cr}}{\mu_{\rm Cu}} + n_{\rm Zr} \frac{\mu_{\rm Zr}}{\mu_{\rm Cu}} + 1 = \alpha_1 + \alpha_2 + 1, \qquad (3)$$

$$n_{\rm Cr} = \frac{W_{\rm Cr}}{1 - W_{\rm Cr} - W_{\rm Zr}} \frac{\mu_{\rm Cu}}{\mu_{\rm Cr}},$$

$$n_{\rm Zr} = \frac{W_{\rm Zr}}{1 - W_{\rm Zr} - W_{\rm Cr}} \frac{\mu_{\rm Cu}}{\mu_{\rm Zr}}.$$
(4)

Фазы	N _{pCrsi}	N_{pCrli}	N _{pZrsi}	$N_{p\mathrm{Zrl}i}$	$f_{ m secsi}$	$f_{ m secl}$	i
Cr	1.872×10^{3}	3.489×10^{11}			1.0×10^{-4}	5.8×10^{-3}	1
CuCr ₄	1.804×10^{3}	2.525×10^{10}			1.3×10^{-4}	5.2×10^{-4}	2
CuCr	2.829×10^{3}	3.959×10^{10}			3.1×10^{-4}	1.3×10^{-3}	3
$Cu_{51}Zr_{14}$			1.379×10^{3}	1.929×10^{10}	4.6×10^{-4}	1.9×10^{-3}	4
Cu ₅ Zr			0.872×10^{3}	1.220×10^{10}	3.6×10^{-4}	1.5×10^{-3}	5

Таблица 2. Число атомов легирующих элементов в одной частице, объемные доли крупных $f_{\text{secl}i}$ и мелких $f_{\text{secs}i}$ частиц фаз в исходном состоянии, номер фазы *i*

 $W_{\rm Cr}, W_{\rm Zr}$ – массовые доли атомов Сг и Zr в сплаве, $W_{\rm Cr} = 6.0 \times 10^{-3}, W_{\rm Zr} = 1.0 \times 10^{-3}; N_{\rm Cr}, N_{\rm Zr}, N_{\rm Cu}$ – число атомов Сг, Zr и Cu в сплаве; $\mu_{\rm Cr}, \mu_{\rm Zr}, \mu_{\rm Cu}$ – относительные атомные массы Cr, Zr и Cu соответственно, $\mu_{\rm Cr} = 51.996, \mu_{\rm Zr} = 91.225, \mu_{\rm Cu} = 63.546.$ $W_{\rm secCr}, W_{\rm secZr}$ – массовые доли атомов Cr и Zr в частицах вторичных фаз в исходном состоянии. $W_{\rm secCr} = 0.58$ вес. %, $W_{\rm secZr} = 0.1$ вес. %.

$$N_{\rm pCrs} = \sum_{i=1}^{3} N_{\rm pCrsi}, \quad N_{\rm pCrl} = \sum_{i=1}^{3} N_{\rm pCrli},$$
 (5)

$$N_{\rm pZrs} = \sum_{i=4}^{5} N_{\rm pZrsi}, \quad N_{\rm pZrl} = \sum_{i=4}^{5} N_{\rm pZrli},$$
 (6)

где N_{pCrsi} , N_{pCrli} — число атомов Cr в одной маленькой и в одной большой частице фазы *i* соответственно. N_{pZrsi} , N_{pZrli} — число атомов Zr в одной маленькой и в одной большой частице состава *i* соответственно. Объемные доли мелких частиц фазы *i*, содержащих атомы Cr и Zr, при этом соответственно были равны

$$f_{\text{secs}i} = f_{\text{secCrs}i} =$$

$$= \frac{V_{\text{ps}i} \gamma^3 \mu_{\text{Cu}} \alpha W_{\text{secCr}}}{\mu_{\text{Cr}} (\gamma^3 N_{\text{pCrs}} + N_{\text{pCrl}}) V_{sa}}, \quad i = 1, 2, 3;$$
(7a)

$$f_{\text{secs}i} = f_{\text{secZrs}i} =$$

$$= \frac{V_{\text{ps}i} \gamma^3 \mu_{\text{Cu}} \alpha W_{\text{secZr}}}{\mu_{\text{Zr}} \left(\gamma^3 N_{\text{pZrs}} + N_{\text{pZrl}}\right) V_{sa}}, \quad i = 4, 5,$$
(76)

 $V_{\rm nsi}$ — объем маленькой частицы вторичной фазы *i*.

$$V_{sa} = n_{\rm Cr} \Omega_{\rm Cr} + n_{\rm Zr} \Omega_{\rm Zr} + \Omega_{\rm Cu}, \tag{8}$$

где Ω_{Cu} , Ω_{Zr} , Ω_{Cr} – объемы атомов Cu, Zr и Cr соответственно. $\Omega_{Cu} = \mu_{Cu} m_0 / \rho_{densCu} \approx 11.82 \times 10^{-30} \text{ m}^3$, $\Omega_{Zr} = \mu_{Zr} m_0 / \rho_{densZr} \approx 23.28 \times 10^{-30} \text{ m}^3$, $\Omega_{Cr} = \mu_{Cr} m_0 / \rho_{densCr} \approx 12.00 \times 10^{-30} \text{ m}^3$, где $\rho_{densCr} - плот-$ ность Cr, $\rho_{densCu} - плотность Cu$, $\rho_{densZr} - плотность Cu$ Zr, *m*₀ – атомная единица массы. Объемные доли крупных частиц вычислялись согласно формуле

$$f_{\rm secli} = \frac{V_{\rm pli}}{V_{\rm psi}\gamma^3} f_{\rm secsi},\tag{9}$$

где V_{pli} — объем крупной частицы вторичной фазы *i*. Число атомов легирующих элементов в одной частице фазы *i* и объемные доли фаз в исходном состоянии представлены в табл. 2.

Считалось, что в процессе РКУП происходила фрагментация частиц вторичных фаз, за исключением частиц Си $_5$ Zr. Предполагалось, что при этом изменялся только один размер частиц. Соответственно объемные доли крупных и мелких частиц, а также массовые доли выделившихся в частицы вторичных фаз легирующих элементов оставались такими же, что и в исходном состоянии. Растворения частиц не происходило. Морфология частиц в состоянии 8РКУП осталась аналогичной таковой в исходном состоянии. Их размеры приняли значения, представленные в табл. 1.

Известно, что в результате повторного отжига происходит коагуляция частиц [14]. Об этом свидетельствует и увеличение расстояния между крупными частицами в состоянии 8РКУП + А [7, 8]. Среднее расстояние становится равным 16.0 ± 0.3 мкм. Предполагалось, что отжиг привел в то же время к выделению из раствора мелких частиц Cr. Средний размер мелких частиц при этом стал равным примерно 6 нм. В пользу дополнительного выделения мелких частиц свидетельствует и уменьшение расстояния между ними до значения 42 ± 2 нм. Согласно данным работы [15], при распаде пересыщенного твердого раствора в хромовой бронзе после термомеханической обработки протекает не только гомогенное, но и гетерогенное зарождение частиц хрома на дислокациях, и возможно изменение формы частиц хрома на сферическую [11, 16]. Соответственно предполагалось, что мелкие частицы Cr приобретают сферическую форму. В то же время выделяются сферические частицы Сг из раствора [12]. Объемная доля выделившихся мелких частиц Сг была рассчитана согласно формуле

$$f'_{\text{secCrs}} = \frac{\mu_{\text{Cu}} \alpha m_0 \Delta W_{\text{secCr}}}{\rho_{\text{densCr}} \left(n_{\text{Cr}} \Omega_{\text{Cr}} + n_{\text{Zr}} \Omega_{\text{Zr}} + \Omega_{\text{Cu}} \right)}, \quad (10)$$

где ΔW_{secCr} – массовая доля выделившихся из раствора атомов Cr. Считалось, что в результате коагуляции мелкие и крупные частицы остальных фаз также приняли сферическую форму. Площади сечений рассеяния электронов на мелких и крупных частицах фаз стали равными $S_{\text{si}} = \pi (D_{\text{s}}/2)^2$ и $S_{\text{li}} = \pi (D_{\text{l}}/2)^2$ соответственно, где $D_{\text{s}} = 6$ нм, $D_{\text{l}} = 1.13$ мкм. Коагуляция не привела к изменению объемных долей частиц, находящихся в сплаве. Лишь объемная доля фазы Cr f_{secCrs1} при этом получила приращение f_{secCrs2} .

УДЕЛЬНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ СПЛАВА В ИСХОДНОМ СОСТОЯНИИ, В СОСТОЯНИЯХ 8РКУП И 8РКУП + А

В исходном отожженном состоянии плотность дислокаций мала и составляет $q_{tot} \approx 6.5 \times 10^{12} \text{ м}^{-2}$ [12]. Предполагалось, что углы разориентации между зернами являются малыми [12]: $0 < \Theta < \Theta^*$, $\Theta^* = 16^\circ$. Плотность дислокаций в ГЗ была оценена согласно формуле $q_w = 1/(dH)$, где $H = b/2 \sin(\Theta/2)$, d — размер зерна. Среднее значение плотности дислокаций в малоугловых ГЗ была равна [17]

$$\langle q_{\rm wl} \rangle = \frac{4}{\Theta^*} \int_0^{\Theta^*/2} \frac{1}{d} \frac{\sin Z}{b} dZ = \frac{0.415 \times 10^9}{d}.$$
 (11)

Согласно проведенным расчетам $\langle q_{\rm wl} \rangle = 8.8 \times 10^{12} \,\mathrm{m}^{-2}$. При этом было принято во внимание, что в области углов разориентации $\Theta < \Theta_{\rm c}$ значение вектора Бюргерса равно $b = b_{\rm B} = a\sqrt{2}/2$, в области углов разориентации $\Theta_{\rm c} < \Theta < \Theta^* - b = 2h_{\rm c}\sin(\Theta/2)$ [18], где $h_{\rm c} = 7b_{\rm B}$. Средняя плотность решеточных дислокаций с учетом объемной доли $f \, \Gamma 3 \, (f = 0.03 \, [19])$ составила $q_{\rm c} \approx 6.4 \times 10^{12} \, \mathrm{m}^{-2}$. Соответственно вклад дислокаций в удельное сопротивление сплава $\rho_{\rm disl}$ [20, 21] был вычислен согласно формуле

$$\rho_{\rm disl} = \frac{\hbar k^2 l^2 q_{\rm c}}{9 n_{\rm e} e^2} \left(1 - \frac{\sin 2kl}{2kl} \right), \tag{12}$$

где $k = 2\pi/\lambda$ – волновое число, $\lambda = h/(m^*u_F)$ – длина волны электрона, h ($\hbar = h/2\pi$) – постоянная Планка, m^* – эффективная масса электрона, n_e – плотность электронов, e – величина заряда электрона, u_F – скорость Ферми. Размеры области рассеяния электронов были приняты равными $l \approx 1.55 b_{\rm B}$ [20].

Вклад малоугловых ГЗ в удельное сопротивление в исходном состоянии определялся согласно формуле $\rho_{sb}^{l} \approx 1.055 \times 10^{-16}/d$ [17].

В состоянии 8РКУП плотность дислокаций достигает значения $q_{tot} \approx 4.0 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ [12]. Примерно 70% углов разориентации между зернами являются высокими ($\Theta^* < \Theta < \Theta_s/2$), $\Theta_s = \pi/2$. [11]. Средняя плотность дислокаций в высокоугловых ГЗ вычислялась согласно формуле

$$\langle q_{\rm wh} \rangle = \frac{8}{(\Theta_s - 2\Theta^*)} \int_{\Theta^*/2}^{\Theta_s/4} \frac{1}{d} \frac{\sin Z}{b} dZ.$$
 (13)

В области высоких углов разориентации значение вектора Бюргерса равно $b = 2h_c \sin(\Theta^*/2)$ [18]. Формулу (13) можно представить в виде $\langle q_{\rm wh} \rangle =$ = 1.051 × 10⁹/d м⁻². Средняя плотность дислокаций в ГЗ УМЗ образца в состоянии 8РКУП была равна $q_{\rm w} = 0.7 \langle q_{\rm wh} \rangle + 0.3 \langle q_{\rm wl} \rangle \approx 7.8 \times 10^{15}$ м⁻². Средняя плотность решеточных дислокаций с учетом объемной доли $f \Gamma 3 - q_c \approx 1.7 \times 10^{14}$ м⁻².

Вклад ГЗ в удельное сопротивление сплава в состоянии 8РКУП вычисляли согласно формуле

$$\rho_{gb} = 0.7\rho_{gb}^{h} + 0.3\rho_{gb}^{l} \approx 0.7 \times 5.600 \times 10^{-16}/d + 0.3 \times 1.055 \times 10^{-16}/d,$$
(14)

где ρ_{gb}^{h} — вклад высокоугловых ГЗ [17].

При вычислении вклада тепловых колебаний кристаллической решетки ρ_T было принято, что в областях, занятых частицами, содержащими Сг, удельное сопротивление сплава равно удельному сопротивлению Сг. В то же время в областях сплава, занятых частицами, содержащими Zr, удельное сопротивление считалось равным удельному сопротивлению Си [17]. Такое предположение дает несколько заниженную оценку значения величины ρ_T .

При вычислении вклада частиц фаз в удельное сопротивление была учтена вероятность рассеяния электронов на поверхностях разных сечений частиц (табл. 1). Электроны с одинаковой вероятностью могут рассеиваться на них. Вклады крупных ρ_{seci} и мелких ρ_{seci} частиц вторичных фаз *i* вычислялись согласно формулам [17]:

$$\rho_{\text{secil}} = \frac{m_{\text{e}}u_{\text{F}}}{n_{\text{a}}e^2} \frac{f_{\text{secli}}}{V_{\text{pl}i}} S_{\text{l}i}, \quad \rho_{\text{secis}} = \frac{m_{\text{e}}u_{\text{F}}}{n_{\text{a}}e^2} \frac{f_{\text{secsi}}}{V_{\text{psi}}} S_{\text{s}i}, \quad (15)$$

где $n_{\rm a}$ — плотность атомов решетки, $m_{\rm e}$ — масса электрона.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 1 2021

Таблица 3. Модельные значения вкладов дефектов кристаллической структуры в удельное сопротивление ρ, модельные δ и экспериментальные δ_{эксп} значения удельной электропроводимости сплава Cu-0.6 вес. % Cr-0.1 вес. % Zr, взятого в различных структурных состояниях

Видоци	Состояние				
БКЛАДЫ	Исходное	8РКУП	8РКУП+А		
р _{secCrl} , Ом м	7.347×10^{-12}	8.467×10^{-12}	6.625×10^{-12}		
$ \rho_{secCrs} $, Ом м	3.170×10^{-10}	3.393×10^{-10}	1.420×10^{-10}		
$ ho_{secZrl}$, Ом м	8.358×10^{-12}	8.749×10^{-12}	3.011×10^{-12}		
$ \rho_{secZrs} $, Ом м	4.858×10^{-10}	5.159×10^{-10}	8.391×10^{-11}		
<i>ρ_T</i> , Ом м	1.732×10^{-8}	1.732×10^{-8}	1.732×10^{-8}		
ρ _{Cr} , Ом м	1.258×10^{-9}	1.258×10^{-9}	_		
ρ _{Zr} , Ом м	—	-	_		
р _{disl} , Ом м	1.097×10^{-12}	2.908×10^{-11}	9.637×10^{-12}		
ρ _{gb} , Ом м	2.235×10^{-12}	0.385×10^{-8}	0.303×10^{-8}		
ρ, Ом м	1.940×10^{-8}	2.333×10^{-8}	2.060×10^{-8}		
δ, % IACS	88.9	73.9	83.7		
$δ_{_{3KC\Pi}}$, % IACS	84.0 ± 0.6	78.0 ± 0.6	86.0 ± 0.6		

Вклад атомов Cr ρ_{Cr} , растворенных в матрице, доля которых в растворе была равна $C_{Cr} = 2.442 \times 10^{-4}$, был вычислен согласно формуле [17, 20]:

$$\rho_{\rm Cr} = \frac{k^3 \hbar l^4 n_{\rm a} C_{\rm Cr}}{9e^2 \pi n_{\rm e}} \bigg[1 - \frac{\sin 2kl}{2kl} \bigg], \tag{16}$$

где *l* ≈ 1.35*b*_в.

Как показали исследования термостабильности УМЗ-структуры Си–Сг–Zг бронз [12], отжиг в течение 1 ч при температуре 300–500°С не приводит к каким–либо значительным изменениям в микроструктурах, сформировавшихся в процессе РКУП. Независимо от предварительной термообработки наблюдаются почти равноосные зерна размером менее 1 мкм. При этом плотность дислокаций снижается. Соответственно размер зерен после отжига был принят равным 140 нм. При 450°С средняя плотность дислокаций равна $q_{tot} =$ = 2.8 × 10¹⁴ м⁻² [12]. Предполагалось, что из раствора выделились атомы Сг. При этом их массовая доля в матрице уменьшилась до нуля. Объем-

ная доля выделившихся мелких частиц Cr f'_{secCrs} была рассчитана согласно формуле (10) при значении $\Delta W_{secCr} = 2.0 \times 10^{-4}$. Согласно проведенным

расчетам
$$f'_{secCrs} = 2.5 \times 10^{-4}$$
.

Вклады дефектов кристаллической структуры в удельное сопротивление р сплава, взятого в различных структурных состояниях, представлены в

табл. 3, где
$$\rho_{\text{secCrl}} = \sum_{i=1}^{3} \rho_{\text{secil}}, \ \rho_{\text{secCrs}} = \sum_{i=1}^{3} \rho_{\text{secis}},$$

 $\rho_{\text{secZrl}} = \sum_{i=4}^{5} \rho_{\text{secil}}, \ \rho_{\text{secZrs}} = \sum_{i=4}^{5} \rho_{\text{secis}}.$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Удельное сопротивление является одной из наиболее структурно чувствительных величин, легко поддающихся измерению. Использованный в данной работе метод анализа позволил на основе установленных аналитических закономерностей оценить вклад различных дефектов кристаллической решетки в удельное сопротивление металлического материала. Показано, что он может быть использован для решения задач, связанных с исследованием структуры и структурных перестроек в сплавах. В то же время он может служить для объяснения и прогнозирования характера изменения электропроводимости материала в зависимости от его дефектной структуры.

Согласно результатам проведенного моделирования в исходном состоянии рассчитанное значение удельной электропроводимости сплава несколько выше, чем экспериментальное значение. Это обусловлено тем, что в модели не были приняты во внимание атомы, которые были обозначены экспериментаторами как иные элементы, содержащиеся в сплаве, массовая доля которых была равна 0.1%. Атомы этих элементов, безусловно, вносят некоторый вклад в его удельное сопротивление. Согласно проведенным расчетам, удельное сопротивление сплава в исходном состоянии обусловлено преимущественно вкладом атомов Сг, растворенных в матрице, и тепловыми колебаниями атомов решетки.

После РКУП сформировалась УМЗ-структура с преимущественно высокими углами разориентации между зернами, возросла плотность дислокаций. Произошла фрагментация частиц вторичных фаз, сформировавшихся в результате предварительной обработки материала. В пользу того, что в процессе РКУП происходила фрагментация частиц вторичных фаз, свидетельствует и уменьшение расстояния между частицами [7, 8]. Согласно результатам моделирования указанные структурные изменения привели к увеличению удельного сопротивления сплава, согласующемуся с экспериментально наблюдаемым характером изменения его удельной электропроводимости. Вклад ГЗ в удельное сопротивление сплава увеличился на три порядка, вклад дислокаций – на один порядок. Незначительно увеличился и вклад частиц вторичных фаз в результате их фрагментации.

Вследствие последующего отжига расстояние между крупными частицами увеличилось, а между мелкими частицами уменьшилось [7, 8]. Увеличение расстояния между частицами обусловлено коагуляцией частиц [7, 8, 14]. Согласно результатам моделирования, уменьшение расстояния между мелкими частицами является результатом выделения атомов Cr из раствора в мелкие частицы вторичных фаз, в результате чего матрица практически полностью освобождается от легирующих элементов. Увеличение плотности дислокаций после РКУП способствует этому процессу. Учет указанных изменений структуры сплава в результате отжига привел к изменению его удельной электропроводимости, согласующемуся с экспериментально выявленным характером изменения таковой [7, 8]. Согласно проведенным расчетам, удельная электропроводимость УМЗ-сплава после отжига увеличилась вследствие выделения атомов Cr из раствора и в некоторой степени в результате коагуляции сформировавшихся ранее частиц вторичных фаз, уменьшения плотности дислокаций и увеличения размера зерна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование влияния РКУП на эволюцию частиц вторичных фаз в сплаве системы Cu–Cr–Zr в состоянии с предельно низкой концентрацией твердого раствора было проведено методами аналитического моделирования, основываясь на известных экспериментальных данных о характере изменения удельного сопротивления сплава в результате 8 проходов РКУП и последующего отжига при 450°С в течение одного часа. Согласно результатам моделирования, падение удельной электропроводимости после деформирования возможно при условии фрагментации сформировавшихся в результате предыдущей обработки сплава частиц вторичных фаз без их частичного растворения. Увеличение удельного сопротивления обусловлено формированием УМЗ-структуры с большой протяженностью ГЗ и большой плотностью дислокаций и в некоторой степени уменьшением размеров частиц в результате их фрагментации.

Соответственно восстановление удельной электропроводимости сплава в результате последующего отжига объясняется выделением атомов Cr из матрицы, которая практически полностью освобождается от атомов легирующих элементов. Следовательно, в результате обработки сплава методом РКУП твердый раствор при температуре отжига становится пересыщенным, что приводит к формированию мелких частиц Cr.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Илларионова А.Г., Гриб С.В., Илларионова С.М., Попова А.А. Связь структуры, фазового состава, физико-механических свойств в закаленных сплавах системы Ti–Nb // ФММ. 2019. Т. 120. № 2. С. 161–168.
- Бродова И.Г., Ширинкина И.Г., Распосиенко Д.Ю., Акопян Т.К. Эволюция структуры закаленного Al– Zn–Mg–Fe сплава в процессе интенсивной пластической деформации и отжига // ФММ. 2020. Т. 121. № 9. С. 987–994.
- 3. *Кузнецов А.Р., Стариков С.А., Сагарадзе В.В., Карькина Л.Е.* Деформационно-индуцированное растворение частицы Ni₃Al в никеле. Атомистическое моделирование // ФММ. 2019. Т. 120. № 12. С. 1286–1291.
- 4. Wei K.X., Wei W, Wang F, Du Q.B., Alexandrov I.V., Hu J. Microstructure, mechanical properties and electrical conductivity of industrial Cu–0.5% Cr alloy processed by severe plastic deformation// Mater. Sci. Eng.: A. 2011. V. 528. № 3. P. 1478–1484.
- 5. Осинцев О.Е., Федоров В.Н. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки. М.: Машиностроение, 2004. 336 с.
- Чембарисова Р.Г. Александров И.В., Ямилева А.М. Влияние структурных факторов на прочность и электропроводность объемных наноструктурных медных сплавов // ЖТФ. 2019. Т. 89. № 2. С. 192–201.
- 7. Фаизов И.А., Мулюков Р.Р., Аксенов Д.А., Фаизова С.Н., Землякова Н.В., Cardoso К.R., Zeng Y. Растворение частиц вторых фаз в низколегированном медном сплаве системы Cu-Cr-Zr при обработке методом равноканального углового прессования // Письма о материалах. 2018. Т. 8. № 1. С. 110–114.
- Фаизов И.А. Фазовые превращения "растворениевыделение" в низколегированных сплавах системы Cu-Cr-Zr при интенсивной пластической деформации // Дисс. на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук. Уфа. ФГБО ВО "УГАТУ". 2018. 158 с.
- 9. Batra I.S., Dey G.K., Kulkarni U.D., Banerjee S. Precipitation in a Cu–Cr–Zr Alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2003. V. 356. № 1–2. P. 32–36.
- Chbihi A., Sauvage X., Blavette D. Atomic scale investigation of Cr precipitation in copper // Acta Mater. 2012. V. 60. № 11. P. 4575–4585.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 1 2021

- Шаньгина Д.В. Закономерности получения ультрамелкозернистых медных сплавов с повышенными прочностными и эксплуатационными свойствами // Дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук. М.: ИМЕТ, 2018. 142 с.
- 12. Морозова А.И. Эволюция структуры и физико-механических свойств низколегированных сплавов системы Cu-Cr-Zr в процессе деформационнотермической обработки // Дис. на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук. Белгород. НИУ "БелГУ". 2018. 144 с.
- Fuxiang H., Jusheng M., Honglong N., Zhiting G., Chao L., Shumei G., Xuetao Y., Tao W., Hong L., Huafen L. Analysis of phases in a Cu–Cr–Zr alloy // Scr. Mater. 2003. V. 48. № 1. P. 97–102.
- Hatakeyama M., Toyama T., Nagai Y., Hasegawal M., Eldrup M., Singh B.N. Nanostructural Evolution of Crrich Precipitates in a Cu-Cr-Zr Alloy During Heat Treatment Studied by 3 Dimensional Atom Probe // Mater. Trans. 2008. V. 49. № 3. P. 518-521.
- 15. *Равич И.Г., Розенбере В.М., Казаковцева В.А.* Влияние исходного фазового и структурного состояния на первичную рекристаллизацию хромистой бронзы // Изв. АН СССР. Металлы. 1973. № 5. С. 160–165.

- Dobatkin S.V., Shangina D.V., Bochvar N.R., Raab G.I. Structure and properties of low – alloy bronze after severe plastic deformation / Book of abstracts of 19th International symposium on metastable, amorphous and nanostructured materials (ISMANAM 2012). NUST "MISIS". M. 2012. P. 67.
- Чембарисова Р.Г. Влияние границ зерен на электропроводность медных сплавов // ЖТФ. 2020. Вып. 4. С. 618–626.
- Karolik A.S., Luhvich A.A. Calculation of electrical resistivity produced by dislocations and grain boundaries in metals // J. Phys: Condens. Matter. 1994. V. 6. P. 873–886.
- Zehetbauer M.J., Stuwe H.P., Vorhauer A., Schafler E., Kohout J. The Role of Hydrostatic Pressure in Severe Plastic Deformation // Adv. Eng. Mater. 2003. V. 5. P. 330–337.
- Chembarisova R.G. Electrical conductivity and strength of ultrafine-grained copper containing deformation vacancies, alloying atoms and dislocations // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Engineer. 2018. V. 447. P. 012085.
- Harrison W.A. Resistivity due to dislocations in copper // J. Phys. Chem. Solids. 1958. V. 5. P. 44–46.

52

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2021, том 122, № 1, с. 53-60

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 536.424.1

ДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ВЛИЯНИЯ СИЛЬНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА МАРТЕНСИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ В СТАЛЯХ ПРИ РАЗМЕРАХ ЗЕРНА АУСТЕНИТА ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОГО ЗНАЧЕНИЯ

© 2021 г. М. П. Кащенко^{*a*, *b*, *, Н. М. Кащенко^{*a*}, В. Г. Чащина^{*a*, *b*}}

^аУральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия ^bУральский государственный лесотехнический университет, ул. Сибирский тракт, 37, Екатеринбург, 620100 Россия *e-mail: mpk46@mail.ru Поступила в редакцию 12.08.2020 г. После доработки 01.09.2020 г. Принята к публикации 03.09.2020 г.

В динамической теории мартенситных превращений температура M_s начала превращения соответствует условиям, оптимальным для генерации неравновесными *d*-электронами волн, управляющих ростом мартенситного кристалла. При этом существенную роль играет учет относительного затухания *s*-электронов Γ'_e . Общий анализ, позволивший впервые предложить аналитическую формулу

для критического размера $D_c(\Gamma'_e)$ зерна аустенита, применяется при интерпретации результатов для хромоникелевых сталей, в которых превращение инициировано сильными магнитными полями. Магнитное поле (напряженностью *H*) в условиях положительной объемной магнитострикции понижает химический потенциал электронов. В результате величина $D_c(\Gamma'_e, H)$ снижается, и аустенит

с диаметром зерна *D*, стабилизированный условием $D < D_c(\Gamma'_e, 0)$ в отсутствие поля, дестабилизируется, так как выполняется неравенство $D > D_c(\Gamma'_e, H)$. Динамическая теория предсказывает резкое нарастание $D_c(\Gamma'_e, 0)$ при $\Gamma'_e \rightarrow 1$. В пользу этого свидетельствует величина $D_c(\Gamma'_e) \ge 1$ мм для стали 67Х2Н22, которая на три порядка больше $D_c(\Gamma'_e, 0) \approx 1$ мкм для сплава Fe–31Ni. Обсуждаются и другие особенности влияния магнитного поля на мартенситное превращение.

Ключевые слова: мартенситные превращения, динамическая теория, критический размер зерна, объемная магнитострикция, дестабилизация аустенита магнитным полем

DOI: 10.31857/S0015323021010058

введение

Мартенситное превращение (МП) в сплавах железа протекает с ярко выраженными признаками фазового перехода I рода. Скорость роста кристаллов превышает скорость продольных упругих волн, что безальтернативно свидетельствует о существовании и решающей роли управляющего волнового процесса (УВП), обеспечивающего кооперативный характер превращения. Старт роста кристалла в ходе охлаждения при температуре M_s связан с возникновением начального возбужденного (колебательного) состояния (НВС) в упругом поле дислокационных центров зарождения (ДЦЗ). Причем УВП наследует информацию о поле деформации в области HBC и переносит пороговую деформацию, нарушая устойчивость аустенита. Процесс протекает при существенном отклонении от температуры T_0 равновесия исходной (аустенит, γ) и конечной (мартенсит, α) фаз, т.е. в существенно неравновесных условиях.

Перечисленные положения отражают в сжатой форме основы новой парадигмы МП, воплощенной в динамической теории МП [1–5]. Полнота описания γ-α МП в динамической теории достигается в силу того, что УВП позволяет проследить принципиальную связь между особенностями электронного строения γ-фазы, упругими полями ДЦЗ, с одной стороны, и наблюдаемыми макроскопическими морфологическими признаками (металловедческой "визитной карточкой" МП), с другой стороны. Это свидетельствует о физической обоснованности и надежности динамической теории.

Одним из важных результатов теории является вывод аналитической формулы для критического размера $D_{\rm c}(\Gamma_{\rm e})$ зерна аустенита, зависящего от относительного эффективного затухания s-электронов $\Gamma_{\rm e}'$.

При этом учитывается, что HBC имеет форму вытянутого параллелепипеда, и выполняется характерное соотношение пространственных масштабов:

$$L/d_{\rm m} \sim 10^2, \tag{1}$$

где $d_{\rm m}$ поперечный размер HBC, L – размер свободного от дислокаций объема зерна (при единственной дислокации в зерне L совпадает с размером зерна D). Индекс m в обозначении $d_{\rm m}$ отражает выбор системой максимально большого поперечного размера HBC, еще совместимого с пороговыми условиями деформации метастабильно устойчивого аустенита.

При трактовке температуры M_s как оптимальной для генерации неравновесными электронами волн, управляющих ростом мартенситного кристалла, показано, что в случае $\Gamma'_e \rightarrow 1$, $M_s(\Gamma'_e) \rightarrow 0$ K, и формально $D_c \rightarrow \infty$. Разумеется, реально речь может идти о некотором конечном значении $(D_c)_{max} \equiv D^*$ при $\Gamma'^* \leq 1$. Значит, образование мартенсита охлаждения оказывается невозможным для поликристаллического аустенита с размером зерна D, если

$$D < D^*, \tag{2}$$

т.е. (2) — условие стабилизации аустенита. Однако действие сильного магнитного поля напряженностью H, особенно при наличии положительного изменения объема за счет магнитострикции, понижает химический потенциал электронов μ , что ведет к снижению Γ'_e и D_c (Γ'_e , H), так что выполняется неравенство

$$D > D_{\rm c}(\Gamma'_{\rm e}, H),$$

и аустенит дестабилизируется. Этот вопрос освещен в общем виде в [3] и применительно к сплавам Fe–(30–32%)Ni и Fe–31Ni–0.28C. Существенно, что добавление 0.28 мас. % С увеличива-

ет на порядок величину $D_{\rm c}(\Gamma_{\rm e})$ (до 10 мкм) по сравнению с Fe–31Ni. Объяснение высокого темпа роста величины $\Gamma_{\rm e}$ при добавлении углерода приводится в [1], поэтому ясно, что рост содержания углерода должен сопровождаться быстрым нарастанием $D_c(\Gamma'_e)$. В связи с этим представляет интерес обработка с позиций динамической теории данных [6] для сталей C_xX2H22 при концентрациях углерода x = 0.24, 0.36, 0.45, 0.57, 0.67,0.77 мас. %. Именно анализ этих данных, дополненных исследованием [7], является основной целью данной работы.

ФОРМУЛЫ ДЛЯ $M_{\rm S}$ И $D_{\rm C}(\Gamma_{\rm E}')$

Полагаем, что неравновесность электронной подсистемы в межфазной области на стадии роста кристалла в основном связана с градиентом химпотенциала $\nabla \mu$. Тогда основой для выбора оптимальных условий генерации волн служит анализ значений производных по химическому потенциалу μ от модифицированного равновесного распределения Ферми f. Это распределение учитывает размытие не только из-за температурного фактора (непосредственно учитываемого в f), но и из-за процессов рассеяния s-электронов, характеризуемых затуханием Г_s. Заметим, что именно высокое затухание Г_s обеспечивает приемлемую населенность d-состояний над (и под) уровнем µ в актуальном интервале энергий за счет процессов d-s-d перераспределения. Производные $\partial f/\partial \mu'$, наряду с $\nabla \mu$, задают неравновесные поправки к функции распределения, определяя степень инверсии населенностей пар состояний 3d-электронов, активных в генерации волн [1-3]. Идея состоит в поиске оптимальных "траекторий" на плоскости безразмерных переменных $T', \Gamma',$

$$T' = \frac{k_{\rm B}T}{|\overline{\varepsilon}_d - \mu|}, \quad \Gamma' = \frac{\hbar\Gamma}{2|\overline{\varepsilon}_d - \mu|},\tag{3}$$

вдоль которых будет сравнительно медленно изменяться значение неравновесной поправки при одновременном снижении *T*' и росте Г'. Такое поведение отражает типичную ситуацию понижения температуры M_s при росте концентраций дополнительных к железу компонентов сплава. В (3) $\overline{\epsilon}_d$ играет роль средней энергии актуального для генерации волн интервала энергий $|\overline{\epsilon}_d - \mu| \approx$ $\approx 0.2-0.3$ эВ, k_B – постоянная Больцмана, \hbar – постоянная Планка. На рис. 1 представлены результаты расчета $\partial f / \partial \mu'$.

Семейства тонких линий — это линии постоянного уровня, на которых функция $\partial f/\partial \mu'$ принимает постоянные (отмеченные на линиях) зна-

В (7) вклад $\Gamma(T)$ связан с рассеянием на термически активируемых неоднородностях (вакансии, фононы, магноны и т.п.) и убывает при снижении *Т*. Вклад Г_i связан с примесным рассеянием, в случае бинарного сплава $\Gamma_i = \Gamma(C) \sim C(1-C)$, где С – концентрация легирующей добавки. Вклад $\Gamma(D)$ в действительности обусловлен влиянием на затухание s-электронов неоднородности с характерным поперечным пространственным масштабом d_m. Эта неоднородность связана с выделением энергии в области НВС. Благодаря соотношению пространственных масштабов (1), при L = D рассеяние на такой неоднородности можно интерпретировать как зависимость от *D*.

Характерное время $\tau_{s} \approx d_{m}/v_{s}$ пересечения s-элек-

тронами области $d_{\rm m}$ со скоростью $v_{\rm s}$, поэтому в со-

Эти линии отвечают максимумам функции $\partial f/\partial \mu'$ по переменным T', Г' и проходят через точки, в которых прямые линии, параллельные соответственно вертикальной и горизонтальной осям координат, касаются линий постоянного уровня. Сплошная линия 3 на рис. 1 – проекция на плоскость (Γ', T') "гребня" на рельефе функции $\partial f / \partial \mu'$. Область между линиями 1 и 2 представляет собой область значений параметров Т' и Г', для которых

симальных слабо изменяющихся (при изменении ТиГ) значений. Достаточно подробное обсуждение в [1] показало, что отображение наблюдаемых зависимостей

инверсная разность населенностей достигает мак-

 $M_{s}(T)$ для сплавов Fe–Ni на плоскость (Γ', T') тяготеют к линии 2, описываемой параболой

$$1 - \Gamma' = 4T'^2.$$
 (4)

Наиболее интересный для целей нашей работы промежуток между парой точек ($\Gamma' = 1, T' = 0$) и ($\Gamma' = 0.96, T' = 0.1$), лежащих на кривой (4), дополнительно обрабатывали в [3, 5] с помощью аппроксимаций вида:

$$1 - \Gamma' = B(T')^{P}, \qquad (5)$$

при *P* > 2.

Здесь мы используем самую простую аппроксимацию "траектории" между указанной парой точек в виде прямой (P = 1, B = 0.4):

$$1 - \Gamma' = 0.4T'.$$
 (6)

Затухание Г имеет несколько вкладов

$$\Gamma(T, C, D) = \Gamma(T) + \Gamma_i + \Gamma(D).$$
(7)

ответственно условиями

$$\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial T'} \left[\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mu'} \right]_{\Gamma'} = 0, \quad \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \Gamma'} \left[\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mu'} \right]_{T'} = 0.$$

$$\frac{\partial f}{\partial \mu'}\Big]_{T'} = 0.$$

Рис. 1. Результаты расчета $\partial f / \partial \mu'$ [1-3].

ответствии с соотношением неопределенностей для энергии и времени величина

$$\hbar\Gamma(d) \approx \hbar/2\tau_{\rm s} \approx \hbar v_{\rm s}/2d_{\rm m}.$$
 (8)

Заметим, однако, что имеется еще один пространственный масштаб, связанный с поперечным размером d_{tw} двойников превращения. Величина d_{tw}, в свою очередь, может быть на два-три порядка меньше d_m, и, соответственно, на 4-5 порядков меньше *L* и *D*. Поскольку размер зерна *D* является удобным для наблюдения параметром, вместо $\hbar\Gamma(d)$ можно использовать явную запись

$$\hbar\Gamma(D) \approx \hbar v_{\rm s} \Phi(L/d)/2D,$$
 (9)

где $\Phi(L/d)$ феноменологическая постоянная, отражающая соотношение масштабов. Удобно выбрать $\Phi(L/d)$ в виде

$$\Phi(L/d) = \beta \times 10^{\eta}, \ 1 \le \beta \le 10, \ 2 \le \eta \le 5.$$
 (10)

Тогда, согласно (3), (9), (10),

$$\Gamma'(D) = \hbar v_{\rm s} \beta \times 10^{\rm n} / (4 \left| \overline{e}_d - \mu \right| D). \tag{11}$$

Далее при оценках полагаем $v_{\rm s} = 10^6$ м/с, $\hbar = 1.054 \times 10^{-34}$ Дж с, $k_{\rm B} = 1.38 \times 10^{-23}$ Дж/К.

Вклад $\Gamma(T)$, содержащий, в общем случае, несколько слагаемых с разными степенями температурных зависимостей, представим в виде

$$\Gamma(T) = a_0(T)T, \tag{12}$$

или, согласно (3),

$$\Gamma'(T) = a_0(T)T'/2,$$
 (13)

где конкретные значения $a_0(T)$ будем находить из дополнительных соображений. Отметим лишь, что, как показывает анализ [3], при температурах *T*, отличающихся от 273 на ΔT порядка ± 10 К, величина a_0 (*T*) ≈ 1 .

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 **№** 1 2021







Рис. 2. Изменение объема аустенита стали 40Х2Н20 в магнитном поле до 1.51 МА/м при температуре 77 К [8].

Отождествляя T с M'_{s} и подставляя в (6) выражения для затухания электронов, находим

$$M_{\rm s}(D) = M_{\rm soc} \{1 - (D_{\rm c}/D)\},$$
 (14)

$$M_{\rm sso} = \left|\overline{\varepsilon}_d - \mu\right| \left(1 - \Gamma'_{\rm e}\right) / (0.4 + 0.5a_0)k_{\rm B}, \qquad (15)$$

$$D_{\rm c} = \hbar 10^2 v_{\rm s} / \left(4 \left| \overline{\varepsilon}_d - \mu \right| \left(1 - \Gamma_{\rm e}' \right) \right). \tag{16}$$

Заметим, что эффективное затухание Γ_e включает и дополнительное к Γ_i слагаемое, обусловленное рассеянием на коротковолновых колебаниях, связанных с формированием двойников, типичных для пластинчатых кристаллов. Полагаем, что μ зависит от H за счет магнитострикционного изменения объема. Используя связь μ с концентрацией s-электронов n ($\mu \sim (n)^{2/3}$), получаем

$$\Delta \mu/\mu = -(2/3)\Delta V/V. \tag{17}$$

При $\mu \approx 10$ эВ и $\Delta V/V = 10^{-3}$ из (17) имеем $\Delta \mu \approx -6.7 \times 10^{-3}$ эВ, что по температурной шкале соответствует снижению μ на величину $\Delta \mu/k_{\rm B} \approx 77.5$ К и,

Таблица 1. Данные [6] и параметр *a*₀

Марка стали	<i>M</i> _s , K	$\Delta H/\Delta T$, MA/MK	a_0
24X2H22	263	0.256	1
36X2H22	177	0.224	0.78220
45X2H22	130	0.196	0.63443
57X2H22	77	0.182	0.56054
67X2H22	4.2	0.161	0.44971
77X2H22	_	0.144	0.35999



Рис. 3. Зависимость H(T) импульсного магнитного поля, инициирующего мартенситное превращение в сталях: 1 - 24X2H22; 2 - 36X2H22; 3 - 45X2H22; 4 - 57X2H22; 5 - 67X2H22; 6 - 77X2H22.

следовательно, увеличению параметра $|\overline{\epsilon}_d - \mu|$. Достижение значений $\Delta V/V = 10^{-3}$ в сильных полях вполне возможно. Например, как следует из рис. 2, при линейной экстраполяции

$$\Delta V/V = \lambda_H H \tag{18}$$

коэффициент $\lambda_H \approx 4.3 \times 10^{-5} (MA/M)^{-1}$. Тогда для H = 36 MA/M получаем $\Delta V/V \approx 1.55 \times 10^{-3}$.

Для удобства сопоставления с данными в отсутствие поля представим параметр $|\overline{\epsilon}_d - \mu|$ в виде

$$\overline{\varepsilon}_{d} - \mu | = |\overline{\varepsilon}_{d} - \mu_{0}| (1 + \Delta_{H}), \quad \mu_{0} \equiv \mu_{H=0}, \quad (19)$$

$$\Delta_{H} = 2\mu_{0}\lambda_{H}H/(3|\overline{\varepsilon}_{d} - \mu_{0}|). \quad (20)$$

Тогда формулы (14)-(16) принимают вид

$$M(D)_{\rm s} = M_{\rm s0\infty} \left[1 - \frac{D_{\rm c0}}{D} + \frac{\Delta_H}{1 - \Gamma'_{\rm e0}} \right],$$
 (21)

$$M_{\rm s0\infty} = \left|\overline{\epsilon}_d - \mu_0\right| \left(1 - \Gamma_{\rm e0}'\right) / (0.4 + 0.5a_0)k_{\rm B}, \qquad (22)$$

$$D_{\rm c} = D_{\rm c0} \left[1 + \Delta_H / \left(1 - \Gamma_{\rm e0}^{\prime} \right) \right]^{-1}, \qquad (23)$$
$$D_{\rm c0} = \hbar\beta \times 10^{\eta} v_{\rm s} / \left(4 \left| \overline{\epsilon}_d - \mu_0 \right| \left(1 - \Gamma_{\rm e0}^{\prime} \right) \right).$$

ОБРАБОТКА ДАННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТА

Данные работы [6] приведены на рис. 3 и в табл. 1. Значениям температур M_s при H = 0 соответствуют прямоугольники на оси T на рис. 3, значениям $\Delta H/\Delta T$ – наклоны линейных участков зависимостей H(T). Кроме экспериментальных данных, в таблице приведены значения a_0 , полученные из согласования наблюдаемых наклонов и найденных с помощью (21) и (20).

Ì

Чтобы провести начальную калибровку параметров $|\overline{\epsilon}_d - \mu|$ и a_0 , необходимую для обработки данных, нужно сопоставить данные для одной из рассматриваемых сталей с конкретной точкой на линии (6). Опыт обработки данных [3, 5] для сплавов Fe—Ni показывает, что в качестве пробного выбора температуре M_s стали 24Х2H22 можно сопоставить точку ($\Gamma' = 0.96$, T = 0.1). Близость $M_s \kappa 273$ К позволяет принять $a_0 = 1$, а из требова-

ния $M'_{s} = 0.1$ следует $|\overline{\epsilon}_{d} - \mu| \approx 362.94 \times 10^{-23}$ Дж ≈ 0.22684 эВ или 2630 К по температурной шкале. Оценим, к какому наклону приведет выбранная калибровка. Из (21) и (20) получаем

. . .

$$\frac{dH}{dM_{\rm s}} = 3(0.4 + 0.5a_0) k_{\rm B}/2\mu_0\lambda_H.$$
(24)

Из (24) при $a_0 = 1$, $\mu_0 \approx 10$ эВ $\approx 1.6 \times 10^{-18}$ Дж, $\lambda_H \approx 4.3 \times 10^{-5}$ (МА/м)⁻¹, $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ Дж/К находим dH/dM_s ≈ 0.271 МА/мК, что неплохо согласуется с экспериментальными данными 0.256 МА/мК в табл. 1. Экспериментальные данные можно использовать для уточнения λ_H , принимая $\lambda_H \approx 4.552 \times 10^{-5}$ (МА/м)⁻¹. Фиксируя λ_H и μ_0 , найдем параметр a_0 для остальных сплавов с помощью (24), подставляя вместо dH/dM_s значения из табл. 1. Медленное изменение параметра a_0 , по-видимому, обусловлено значительным вкладом в $\Gamma(T)$ рассеяния на магнитных неоднородностях в условиях парапроцесса в аустените, обладающем сложной неколлинеарной магнитной структурой.

Следует отметить, что наряду с линейной зависимостью $H(M_s)$ в сильных полях имеются нелинейные участки при слабом поле. Условно на рис. 3 эти участки заменены отрезками прямых 1', 2' и 5'. Отрезки 1', как и 2', с большим наклоном отражают наличие суперпарамагнитного состояния аустенита. Действительно, наличие разориентированных ферромагнитных кластеров при наложении слабого поля сопровождается появлением намагниченности, главным образом, за счет разворота моментов и смещения доменных стенок, при незначительном изменении объема, что соответствует малым значениям параметра $\lambda_{\rm H}$ в (24) и, значит, большой величине dH/dM_s. Другая особенность (условно отраженная линией 5') обусловлена повышением λ_{H} и будет обсуждаться ниже.

Отметим, в [6] при изготовлении образцов использован аустенит с размерами зерен D = 5-7 мм, из которых для измерений изготавливали монокристаллические цилиндры диаметром 3-5 мм и длиной образующей 12 мм. Поэтому, для определенности, принимаем D = 5 мм. После этого выбора, хотя и несколько условного, но достаточного для оценки порядка величин, можно восполь-

Таблица 2. Результаты обработки данных [6]

Mac. % C	$M_{\rm s0\infty},{ m K}$	$\Delta M_{\rm s}, {\rm K}$	$\frac{D_{c0}}{D}$	$rac{D_{\mathrm{c}H}}{D_{\mathrm{c}0}}$	Γ _e
0.24	280	123	0.060	0.695	0.9042
0.36	196	140	0.098	0.584	0.9410
0.45	151	154	0.163	0.495	0.9588
0.57	99.4	162	0.225	0.379	0.9743
0.67	28.6	177	0.853	0.139	0.9932
CD	24.7	179	1	0.121	0.9942
0.77	4.0	190	6.530	0.020	0.9991

зоваться (20)–(22) при отыскании D_{c0} и $D_{c.}$ Заранее ясно, что близость M_{s} к 0 К для сплава с 0.67 мас. % углерода означает существование некоторой концентрации углерода $C_{D} > 0.67$ мас. %, при которой выполняется равенство $D_{c0} = D$. Очевидно также, что для стали 77Х2Н22 выполняется неравенство $D_{c0} > D$. Обработка выполнена при значениях ($\beta = 1$, $\eta = 2$) и ($\beta = 4$, $\eta = 3$). В табл. 2 приведены округленные результаты вычислений при ($\beta = 4$, $\eta = 3$) и фиксированных ($\epsilon_{d} - \mu_{0}$) = = 0.22684 эВ, D = 5 мм, $\Gamma'(D) = 5.78608 \times 10^{-3}$, $\lambda_{H} = 4.552 \times 10^{-5}$ (MA/м)⁻¹, H = 32 MA/м, $\Delta_{H} =$ = 0.042096.

Прокомментируем данные табл. 2.

1. Добавленная нами концентрация $C_D \approx 0.69343$ мас. % С (при $D_{c0} = D$ и $M_{s0} = 0$) оценена на основе линейной интерполяции концентрационного темпа изменения D_{c0}/D при переходе от 0.57 к 0.67 мас. % С.

2. Случаю 0.77 мас. % С формально отвечает $M_{\rm s0} = -22.2$ К и $D_{\rm c0} > D$.

3. Расчет смещения температуры $M_{\rm s}$, согласно (21), дается выражением

$$\Delta M_{\rm s} = M_{\rm s0\infty} \left[\Delta_H / \left(1 - \Gamma_{\rm e0}' \right)^{-1} \right]. \tag{25}$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Данные [6] свидетельствуют в пользу вывода динамической теории о нарастании критического размера зерна D_{c0} при росте относительного затухания s-электронов ($\Gamma'_e \rightarrow 1$). Действительно, уве-

личение содержания углерода от 0.24 до 0.77 мас. % сопровождается ростом D_{c0} на два порядка с достижением диапазона $D_{c0} \sim 1$ см.

Напомним, в большинстве работ (см., например, [9–14]) содержится качественная констата-



Рис. 4. Температурная зависимость критического магнитного поля хромоникелевых сталей: *1* – 67Х2H22; *2* – 50Х2H20 [7].

ция существования критического размера зерна, а типичные количественные оценки D_{c0} составляли ~1 мкм (в [11] – 10 мкм, в [14] – 25.4 мкм).

2. Стремление уточнить зависимость $H(M_s)$ в области низких температур и полей [7] привело к интересным результатам, отраженным на рис. 4.

Сравнение рис. 3 и 4 показывает, во-первых, что для стали 67Х2Н22 в [7] отсутствует мартенсит охлаждения. В свете проведенных расчетов это легко объясняется тем, что для образцов в [7] выполняется неравенство $D_{c0} > D$. Действительно, из табл. 2 следует, что $D_{c0} \approx 0.853 \ D \approx 4.26 \ \text{мм}$. Диаметры же цилиндрических образцов в [7] меньше (1.2 и 3 мм), чем в [6], и меньше оценочного значения D_{c0} . Кроме того, гомогенизирующий отжиг (6 ч в [7] и 12 ч в [6]) должен приводить наряду с кристаллами, объем которых свободен от ДЦЗ, к образованию кристаллов с субзеренной структурой с масштабами $L < D_{c0}$. Существованием границ субзерен подтверждается, на наш взгляд (см. [15]), наблюдаемыми пакетами параллельных мартенситных кристаллов, не только синхронно возбуждающихся у границ зерен, но и "преломляющихся" на таких границах. Во-вторых, на зависимости $H(M_{\rm s})$ надежно идентифицирован минимум при $T \approx 38$ K, явно указывающий на изменения в магнитной структуре аустенита, начальная магнитная восприимчивость $\chi_0(T)$ которого, согласно [7], обладает максимумом при $T \approx 28$ К. В [7] эта особенность $\chi_0(T)$ предположительно связывается с магнитным упорядочением в значимой части аустенита, запоздавшей (в силу смешанного характера обменного взаимодействия) по отношению к ферромагнитному превращению при 70 К, приведшему к образованию ферромагнитных кластеров. Полагая, что переход от слабых полей

(при которых наблюдали $\chi_0(T)$) к критическим сопровождается [16] ростом температуры θ , соответствующей максимуму χ , естественно связать минимум на кривой $H(M_s)$ с максимумом λ_H . В формуле (24) это легко отразить, задавая λ_H в виде

$$\lambda_H = \lambda^* - b(T - \theta)^2, \ b = \text{const} > 0, \qquad (26)$$

где λ^* — максимальное значение λ_H при $\theta = 38$ K, которому соответствует $H_{\min} \approx 2.9$ MA/м (рис. 4). Началу линии 1 при T = 0 соответствует $H \approx 5.3$ MA/м. Для линейного участка линии 1 $dH/dT \approx 0.195$ превышает использованное нами ранее значение 0.161 (см. табл. 1). Учитывая качественный характер оценок, отнесем это изменение к а₀, принимая $a_0 \approx 0.63$ и сохраняя для линейного участка использованное ранее $\lambda_H = 4.552 \times 10^{-5} \, (MA/M)^{-1}$. Чтобы определить значения трех неизвестных параметров $(D_{c0}/D, b, \lambda^*)$, запишем (22), с учетом (26), для трех точек, добавляя к двум указанным $(T_1 = \theta = 38 \text{ K}, H_1 = H_{\min} \approx 2.9 \text{ MA/M}; T_2 = 0, H_2 \approx$ ≈ 5.3 MA/м) третью точку графика справа от минимума ($T_3 \approx 61.5$ K, $H_3 \approx 5.3$ MA/м). Решая систему трех уравнений, получаем: $D_{\rm c0}/D \approx 1.28, b \approx 1.05 \times$ × 10⁻⁷ K⁻² (MA/m)⁻¹, $\lambda^* \approx 12.84 \times 10^{-5}$ (MA/m)⁻¹. Легко проверить с помощью (26), что значение λ_H для линейного участка зависимости H(T) достигается при $T_4 \approx 66.1$ K, так что при $T \ge T_4$ следует полагать λ_H постоянной, почти в три раза меньшей λ^* . Таким образом, снижение наклона (двукратное, при огрубленном линейном описании) на участке 5' рис. 3 имеет вполне понятную причину. Очевидно, что легко модифицировать вид λ_{H} и для описания участков 1', 2' на рис. 3, отражая его уменьшение.

3. Из анализа данных табл. 2 следует, что смещение $\Delta M_{\rm s}$ нарастает по мере снижения температуры $M_{\rm s}$. Это обусловлено снижением величины $D_{\rm c}$ в магнитном поле. Снижение $D_{\rm c}$ сопровождается хорошо известным эффектом дестабилизаций аустенита [17], стабилизированного либо измельчением зерна, либо пластической деформацией, так что выполняется условие $D < D_{\rm c0}$ (либо $L < D_{\rm c0}$). В сильном поле $D > D_{\rm cH}$ и существует $M_{\rm sH} > 0$ К.

4. При фиксированном химическом составе сплава температуры M_{s0i} спонтанного МП разные для разных размеров зерен D_i . Однако в сильном поле, если $D_{cH} \ll D_i$, то величиной D_c/D можно пренебречь, и, согласно (14), $M_{sH} = M_{sH\infty}$, т.е. все кривые $H(M_{sH})$ стремятся к одной точке, что и наблюдается (рис. 5).

5. При переходе к параметрам ($\beta = 1, \eta = 2$) и сохранении D = 5 мм значения D_{cH}/D_{c0} меняются незначительно, а D_{c0}/D снижаются существенно, как и смещения ΔM_s .



Рис. 5. Зависимость порогового магнитного поля от размера зерна D [17, 18] для сплава Fe–31% Ni–0.25C: I - D = 16 мкм, 2 - D = 45 мкм; 3 - D = 180 мкм.

6. Как уже отмечено выше, затуханию $\Gamma(D)$ физически соответствует $\Gamma(d_{\rm m})$, поэтому за отношением $D_{\rm c}/D$ стоит $(d_{\rm mc}/d_{\rm m})$:

$$d_{\rm mc} = \hbar v_{\rm s} / \left(4 \left| \overline{\varepsilon}_d - \mu \right| \left(1 - \Gamma_{\rm e}' \right) \right). \tag{27}$$

Поскольку магнитное поле, приводящее к увеличению удельного объема, должно приводить к снижению межфазного энергодеформационного порога, область локализации НВС в упругом поле ДЦЗ будет удаляться от ДЦЗ, что приведет к росту $d_{\rm m}$. Это должно сопровождаться увеличением толщины возникающих кристаллов при увеличении поля. Такой эффект идентифицирован в [17] в качестве перехода от тонкопластинчатого к пластинчатому мартенситу. В связи с этим уместно отметить, что в сильном поле параметр $d_{\rm mc}/d_{\rm m}$ снижается не только из-за уменьшения $d_{\rm mc}$, но и за счет роста $d_{\rm m}$.

7. Уместно напомнить также, что в динамической теории предсказан [19] и экспериментально подтвержден [20] специфический ориентационный эффект формирования кристаллов мартенсита в сильном магнитном поле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ экспериментальных данных [6] и [7] показал, что динамическая теория МП адекватно описывает наблюдаемые особенности МП в сильных магнитных полях.

Надежной опорой для выводов является морфологический анализ, систематизированный в [17], генетически связанный в динамической теории с упругими полями ДЦЗ.

Существенную роль в МП играет увеличение удельного объема при магнитострикции, что обусловливает особенности протекания превращения, не изменяя его физической природы. В связи с этим оказываются неактуальными представления о гипотетических микроскопических зародышах мартенсита, как и попытки интерпретации МП в сильных магнитных полях в качестве магнитного фазового перехода I рода [21].

Авторы выражают признательность Министерству науки и высшего образования России за поддержку при исполнении государственного задания № 075-00243-20-01 от 26.08.2020 в рамках темы FEUG-2020-0013 "Экологические аспекты рационального природопользования".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кащенко М.П. Волновая модель роста мартенсита при γ-α превращении в сплавах на основе железа. Изд. 2-е. М.–Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", ИИКИ, 2010. 280 с.
- Кащенко М.П., Чащина В.Г. Динамическая модель сверхзвукового роста мартенситных кристаллов // УФН. 2011. Т. 181. № 4. С. 345–364.
- Кащенко М.П., Чащина В.Г. Динамическая модель γ-α мартенситного превращения в сплавах железа и решение проблемы критического размера зерна. М.-Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", ИИКИ, 2010. 133 с.
- Кащенко М.П., Чащина В.Г. Проблема критического размера зерна при γ-α мартенситном превращении. Термодинамический анализ с учетом пространственных масштабов, характерных для стадии зарождения мартенсита // Физ. мезомех. 2010. Т. 13. № 1. С. 29–35.
- 5. *Кащенко М.П., Чащина В.Г.* Зависимость температуры начала γ–α мартенситного превращения от размера зерна // Физ. мезомех. 2010. Т. 13. № 1. С. 37–45.
- Леонтьев А.А. Особенности формирования мартенсита в сталях под действием магнитного поля. Дис. ... канд. ф.-м. н., Свердловск, 1985. 188 с.
- Ромашов Л.Н., Леонтьев А.А. Садовский В.Д. Мартенситное превращение в хромоникелевой стали под действием магнитного поля при температурах ниже 77 К // ФММ. 1988. Т. 66. № 5. С. 935–942.
- Золотаревский И.В., Лоскутова С.В., Снежной В.Л., Шейко Л.М. О магнитострикции парапроцесса аустенитных сплавов вблизи мартенситной точки // ФММ. 1979. Т. 47. № 6. С. 1312–1313.
- Scheil E. Über die Umwandlung des Austenit in geharten Stahle // Z. anorg. Chem. 1929. V. 180. S. 1–6.
- 10. Гайдуков М.Г., Садовский В.Д. К вопросу о влиянии величины зерна аустенита на мартенситное превращение в стали // ДАН СССР. 1954. Т. 96. № 1. С. 67-69.
- Umemoto M., Owen W.S. Effects of austenitizing temperature and aaustenite grain size on the formation of athermal martensite in an iron-nickel and an iron-nickelcarbon alloy // Metal. Trans. 1974. V. 5. P. 2041–2046.
- 12. Иванов Ю.Ф., Кащенко М.П., Марков А.Б., Ротштейн В.П. Критический размер зерна для зарож-

дения α-мартенсита // ЖТФ. 1995. Т. 65. № 3. С. 99-102.

- Блинова Е.Н., Глезер А.М., Дьяконова Н.Б., Жорин В.А. Размерный эффект при мартенситном превращении в сплавах железо-никель, закаленных из расплава // Изв. РАН. Сер. физ. 2001. Т. 65. № 10. С. 1444–1449.
- 14. Кащенко М.П., Кащенко Н.М., Королев А.В. Оглезнева С.А., Чащина В.Г. Оценка критического размера зерна при γ-α мартенситном превращении с атермической макрокинетикой на примере системы Fe-Ni-Cr // Физ. мезомех. 2017. Т. 20. № 6. С. 56-61.
- Кащенко М.П., Чащина В.Г. Динамическая интерпретация формирования параллельных тонкопластинчатых кристаллов в сильных магнитных полях // МиТОМ. 2014. № 7. С. 3–7.
- Белов К.П. Ферромагнетики и антиферромагнетики вблизи точки Кюри // УФН. 1958. Т. 65. № 2. С. 207–256.

- 17. Счастливцев В.М., Калетина Ю.В., Фокина Е.А. Мартенситное превращение в магнитном поле. Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 322 с.
- 18. Фокина Е.А., Смирнов Л.В., Олесов В.Н. Счастливцев В.М., Калетина Ю.В., Калетин А.Ю. Влияние размера зерна аустенита на особенности мартенситного превращения при охлаждении и магнитной обработке сплавов Fe–Ni–C // ФММ. 1996. T. 81. № 1. C. 103–111.
- Кащенко М.П. Интерпретация ряда характерных морфологических признаков мартенсита систем Fe-Ni, Fe-C в модели фононного мазера // ΦMM. 1984. Т. 58. № 5. С. 862–869.
- Леонтьев А.А., Счастливцев В.М., Ромашов Л.Н. Габитус и ориентация кристаллов мартенсита, образующихся под действием магнитного поля // ФММ. 1984. Т. 58. № 5. С. 950–957.
- Золотаревский И.В., Лоскутова С.В., Щетинина М.О. Влияние магнитного состояния аустенита на мартенситное превращение в сплавах Fe−Ni // ΦMM. 2018. T. 119. № 8. C. 794 –801.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.234:533.15

МЕМБРАННЫЙ СПЛАВ Pd-7.70 мас. % Lu ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ОЧИСТКИ ВОДОРОДА

© 2021 г. Н. Б. Кольчугина^{*a*, *}, С. В. Горбунов^{*a*}, Н. Р. Рошан^{*a*}, Г. С. Бурханов^{*a*}, Т. П. Каминская^{*b*}, Н. А. Дормидонтов^{*a*}, А. С. Бакулина^{*a*}, Д. А. Русинов^{*a*}

^аИМЕТ РАН, Ленинский просп., 49, Москва, 119334 Россия

^b Московский государственный университет, Физический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: nkolchugina@imet.ac.ru Поступила в редакцию 12.08.2020 г. После доработки 08.09.2020 г. Принята к публикации 22.09.2020 г.

Чистота водорода, альтернативного энергоносителя в источниках энергии систем распределенной энергетики, и, в частности, исходного сырья для топливных элементов, должна быть не ниже 99.9999 об. %. Получение водорода высокой степени чистоты возможно только путем его отделения в результате селективной диффузии через металлические мембраны из специальных мембранных сплавов на основе палладия, получаемых в виде тонких фольг. В работе сочетанием режимов деформации и отжига получена фольга сплава Pd—7.70 мас. % Lu толщиной 50 мкм, и исследована ее удельная водородопроницаемость при циклическом нагреве и охлаждении в атмосфере водорода в интервале температур 300–500°С. Показана высокая и стабильная водородопроницаемость мембраны Pd—7.70 мас. % Lu. Методом атомно-силовой микроскопии в режиме отображения фазового контраста показана эволюция структуры поверхности мембраны при ее работе в атмосфере водорода.

Ключевые слова: сплавы палладия, редкоземельные металлы, фольга, мембраны, водородопроницаемость, атомно-силовая микроскопия

DOI: 10.31857/S0015323021010071

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия водород рассматривается как альтернативный энергоноситель, который может обеспечить переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике, что, в свою очередь связано с поиском и исследованием новых материалов-аккумуляторов водорода [1, 2] и разработкой технологий водородной энергетики, в том числе, для развития систем распределенной энергетики. Среди данных систем электрохимические генераторы на топливных элементах [3] имеют громадный потенциальный рынок: от источников питания для портативных компьютеров и средств связи до судовых двигателей и генерирующих станций. Чистота водорода, являющегося исходным сырьем для топливных элементов и пригодного для таких источников энергии систем распределенной энергетики, должна быть не ниже 99.9999 об. %.

Получение водорода такой степени чистоты возможно только путем его отделения в результате селективной диффузии через металлические мембраны из специальных мембранных сплавов на основе палладия, получаемых в виде тонких фольг [4]. Такие сплавы должны обладать целым комплексом свойств, среди которых основными являются высокая удельная водородопроницаемость и достаточные пластичность и прочность при эксплуатации в диапазоне температур 300— 700°С, поскольку надежность работы мембранных сплавов напрямую зависит от структурных изменений, развивающихся в мембране при ее эксплуатации.

Поиски оптимальных составов мембранных сплавов привели к систематическому исследованию структуры, водородопроницаемости и механических свойств сплавов палладия с редкоземельными металлами (P3M) [5, 6]. Известны результаты работ по исследованию сплавов Pd—Y, демонстрирующих максимальную водородопроницаемость [7—14].

Сплавы палладия с другими редкоземельными металлами представляют несомненный практический интерес в связи с их перспективой применения в качестве мембран для диффузионной очистки водорода [14]. Растворимость большинства редкоземельных металлов в палладии аномально высокая, исходя из большой разницы атомных размеров (критерий Юм-Розери) и электроотрицательностей палладия и РЗМ [5]. Расширение решетки палладия, обеспечиваемое добавками РЗМ, намного больше, чем при использовании сопоставимой доли других элементов (например, серебра) в твердом растворе [15]. В связи с этим твердые растворы РЗМ в палладии демонстрируют значительное упрочнение и возможность создания прочных мембран в виде фольг толщиной 50 мкм.

При растворении РЗМ в палладии образуются твердые растворы замещения со структурой типа Си. При формировании твердого раствора изменение параметра решетки палладия на единицу эффективной концентрации валентных электронов $\Delta a/\Delta(e/a)$ при добавлении лютеция составляет 1.8×10^{-2} нм, что меньше чем в случае твердых растворов иттрия в палладии (2.2×10^{-2} нм), демонстрирующих максимальную водородопроницаемость [6]. Различия в расширении решетки палладия $\Delta a / \Delta X_{P3M}$ при формировании твердых растворов иттрия и лютеция в палладии с равными атомными содержаниями этих металлов составляет 1×10^{-2} нм [6]. Таким образом, при формировании твердого раствора величина расширения решетки палладия при добавлении редкоземельных элементов и упрочнение палладия обусловлены величиной радиуса РЗМ и его содержанием.

Оцененный критический состав ($C_{\rm кр}$) для исчезновения двухфазной области сосуществования гидридных фаз α и β примерно одинаков для всех твердых растворов – Pd ~ 8 ат. % P3M; сплавы палладия с содержанием P3M ~ 8 ат. % являются изоэлектронными (в том числе для состава Pd-23 ат. % Ag), для которых отношение числа электронов к числу атомов составляет e/a = 0.24 [6]. При этом изменение водородопроницаемости при легировании P3M неоднозначно и прямо не зависит от изменения параметров решетки палладия [6].

Согласно фазовой диаграмме Pd–Lu [16, 17] растворимость лютеция в палладии – ~18 ат. % при 1330°С и – менее 10 ат. % при комнатной температуре (температура прокатки при получении фольги). Твердый раствор лютеция в палладии находится в равновесии с упорядоченной фазой Pd₇Lu (содержание Lu ~ 12.5 ат. %). При содержании лютеция в палладии вблизи этого состава свойства фольги, как механические, так и водородопроницаемость будут определяться также присутствием упорядоченной фазы Pd₇Lu.

Цель настоящей работы — исследование водородопроницаемости мембранного сплава Pd— 7.70 мас. % Lu в процессе циклической работы мембраны в виде фольги толщиной 50 мкм в интервале температур 300—500°С. Лютеций является наиболее коррозионностойким металлом из всех P3M, кроме того, растворимость лютеция в палладии самая высокая среди других P3M.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исходный слиток сплава Pd-7.70 мас. % Lu (заготовка под прокатку) был получен методом дуговой плавки (в электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом на медном водоохлаждаемом поду) в атмосфере высокочистого гелия с использованием палладия чистотой не менее 99.95 мас. % и дистиллированного лютеция [16] с контролируемым содержанием газообразующих примесей. Состав сплава соответствует твердому раствору лютеция в палладии.

Поскольку сплавы палладия с P3M склонны к внутреннему окислению и образованию сложных примесных включений, для получения качественных сплавов и, следовательно, качественных фольг, большое значение имеет как химическая чистота исходных компонентов, особенно P3M, так и возможность сохранения этой чистоты в конечном продукте, что зависит от способа его изготовления.

Технология получения фольги из слитка включает пластическую деформацию заготовки, включающую свободную ковку до толщины 4—5 мм, холодную прокатку на стане ДУО до толщины 1 мм и холодную прокатку с использованием стана Кварто до толщины 0.05 мм. После каждой операции пластической деформации проводился отжиг в вакууме при 900—950°С для снятия напряжений. В соответствии с данной технологией получена вакуумноплотная фольга сплава Pd—7.70 мас. % Lu толщиной 50 мкм.

Водородопроницаемость сплава Pd—7.70 мас. % Lu измеряли методом заполнения калиброванного объема с использованием экспериментального стенда, основным элементом которого является высокотемпературная рабочая ячейка. Диаметр рабочей поверхности мембраны — 20 мм, диапазон рабочих температур 20—500°С. Диапазон рабочих давлений над мембраной варьировали от 0.1 до 1.0 МПа.

По результатам измерений при каждой температуре рассчитывали удельную водородопроницаемость для толщины мембраны 1 мм.

$$Q = \frac{\Delta P V_k T_0 s}{T_1 p_0 F \tau (\sqrt{p_{\text{BX}}} - \sqrt{p_{\text{BHX}}}; \left\lfloor \frac{\text{HM}^3 \text{ MM}}{\text{M}^2 \text{ Y} \text{ M} \Pi a^{0.5}} \right\rfloor, \quad (1)$$

где $V_k(M^3)$ — калиброванный объем, $\Delta p(M\Pi a)$ — перепад давления в калиброванном объеме при заполнении водородом, $T_0 = 273$ K, s(MM) — толщина мембраны, $T_1(K)$ — температура окружающей среды, $p_0 = 0.1$ МПа, $F(M^2)$ — площадь рабочей поверхности мембраны, $\tau(4)$ — время заполнения калиброванного объема, $p_{BX}(M\Pi a)$ — давление под мембраной и $p_{BMX}(M\Pi a)$ — давление под мембраной.

Исследование водородопроницаемости сплава проводили по следующему режиму: разогрев мембраны в вакууме ($p_{\rm oct} \sim 2.7 \times 10^{-6}$ МПа) до 300°С со

скоростью 10°С/мин \rightarrow подача водорода \rightarrow выход на стационарный режим (стабилизация $p_{\rm вх}$ и $p_{\rm вых}$ в течение 10–15 мин) \rightarrow измерение водородопроницаемости в диапазоне температур от 300 до 500°С с шагом 50°С \rightarrow измерение водородопроницаемости в диапазоне температур от 500 до 300°С с шагом 50°С \rightarrow охлаждение мембраны с 300°С до комнатной температуры в вакууме. Измерение повторяли не менее пяти раз при каждой температуре. После окончания 8-часового цикла работ (смены), ячейку с мембраной вакуумировали до $p_{\rm ост} \sim 2.7 \times 10^{-6}$ МПа, охлаждали от 300°С до комнатной температуры вместе с печью. Визуально в процессе работы мембраны в водороде наблюдается очищение (осветление) поверхности.

Исследование поверхности мембран после водородной обработки было выполнено методом атомно-силовой микроскопии (ACM) с использованием сканирующего зондового микроскопа SMENA-A, платформа "Solver" компании HT-MДТ (г. Зеленоград, Россия) в полуконтактном режиме при комнатной температуре. Изображения поверхности фольги были получены в режимах амплитудного и фазового контраста. Изображение в режиме отображения фазового контраста дает дополнительную информацию о свойствах образца, например, распределение областей с разной жесткостью по поверхности материалов.

Регистрация и отображение фазового сдвига в процессе сканирования при ACM широко используется в исследованиях наноструктурированных и неоднородных материалов, поскольку ACM-изображения с поверхности исследуемых образцов, полученные этим методом, позволяют воспроизводить трехмерную структуру поверхности с более высоким разрешением. 3D-профили сечения позволяют оценить особенности поверхности мембраны. Полученные ACM изображения поверхностей обрабатывали программными средствами визуализации и анализа Nova_1443. Осью Z в трехмерном изображении фазового контраста является угол сдвига фазы [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование водородопроницаемости мембран из сплава Pd—7.70 мас. % Lu

Результаты измерения удельной водородопроницаемости мембран из сплава Pd-7.70 мас. % Lu в интервале температур 300-500°С приведены на рис. 1. Показаны вариации удельной водородопроницаемости при повышении температуры для двух мембран. Водородопроницаемость мембраны 1 исследовали в течение первого цикла (1-8 ч); водородопроницаемость мембраны 2 исследовали в течение пяти циклов (1-40 ч). На рис. 1 приведены вариации водородопроницаемости в пер-



Рис. 1. Температурные зависимости удельной водородопроницаемости мембран из сплава Pd—7.70 мас. % Lu измеренные при циклической работе в водороде; для сравнения приведены данные по удельной водородопроницаемости мембраны из сплава Pd—7.00 мас. % Y (правая шкала).

вом цикле (1-8 ч) (мембрана 1) и третьем (17-24 ч работы) и пятом (32-40 ч работы) циклах (мембрана 2). Для сравнения приведена температурная зависимость удельной водородопроницаемости для мембраны состава Pd-7.00 мас. % Y, которая демонстрирует максимальную водородопроницаемость [6]. В процессе первого цикла работы (1-8 ч. мембрана 1) наблюдается линейная зависимость удельной водородопроницаемости при повышении температуры до 500°С. При этом водородопроницаемость увеличивается с 1.6 до 3.2 нм³ мм/ (м² ч МПа^{0.5}) в интервале температур 300-500°С соответственно В процессе пятого шикла (мембрана 2) удельная водородопроницаемость при 500°С приближается к 3.5 нм³ мм/(м² ч МПа^{0.5}). В ходе циклической работы мембраны в водороде при нагреве и последующем охлаждении наблюдается постепенное повышение удельной водородопроницаемости, особенно заметное при высоких температурах (при приближении к 500°С). Начиная с третьего цикла (17-24 ч), в области температуры 450°С наблюдается снижение удельной водородопроницаемости, затем регулярно повторяющееся в каждом цикле с некоторым сдвигом по температуре, до 430°С при работе во время нагрева в ходе 5-ого цикла (32-40 ч). Вариации водородопроницаемости в данной области температур связаны с наличием упорядоченной фазы Pd₇Lu, которая исчезает (происходит разупорядочение) при нагреве [17]. Известно [14], что появление упорядоченной фазы способствует повышению скорости диффузии водорода в сплаве, и, следовательно, ее исчезновение может приводить к снижению водородопроницаемости, что и наблюдается в данном эксперименте. При этом

наблюдаемое повышение водородопроницаемости с увеличением времени работы мембраны в водороде при нагреве объясняется увеличением содержания упорядоченной фазы в процессе отжига (работы при повышенных температурах).

Согласно данным, приведенным на рис. 1, удельная водородопроницаемость мембраны из сплава Pd-7.00 мас. % Y (Pd-8.26 ат. % Y) при температуре 500°С на 25% выше, чем водородопроницаемость исследуемой мембраны из сплава Pd-7.70 мас. % Lu (Pd-4.83 ат. % Lu). При этом следует отметить, что содержание лютеция (4.83 ат. %) существенно ниже содержания иттрия (8.26 ат. %). Тем не менее, сплав с лютецием демонстрирует высокую и стабильную водородопроницаемость, что может свидетельствовать в пользу перспективности системы Pd-Lu для применений в мембранной технологии получения и очистки водорода. Более высокая водородопроницаемость сплава Pd-Y согласуется с данными по изменению параметров решетки твердого раствора Pd при легировании его иттрием и лютецием [6].

Как было отмечено выше, величина расширения решетки палладия на единичную эффективную концентрацию валентных электронов при добавлении легирующего элемента $\Delta a_{\rm T,p}/\Delta(e/a)$ выше для иттрия, и существует линейная корреляция между этим параметром и радиусом атома элемента [6]. Параметр решетки наводороженного сплава палладия критического состава (состава, соответствующего исчезновению двухфазной области существования α- и β-гидридных фаз) зависит от величины расширения решетки исходного сплава без водорода. Чем больше расширение решетки сплава палладия без водорода, тем больше параметр решетки наводороженного сплава при исчезновении двухфазной области. Большее расширение решетки более благоприятно для диффузии водорода. Поскольку сплав Pd-7.70 мас. % Lu (4.83 ат. % Lu) по содержанию лютеция отличается от составов (8 ат. % РЗМ), соответствующих исчезновению двухфазной области [17], были выполнены исследования поверхности мембран после их работы в водороде.

Исследование поверхности мембран методом атомно-силовой микроскопии

Методом атомно-силовой микроскопии была исследована поверхность мембран из сплава Pd— 7.70 мас. % Lu со стороны входа и выхода водорода после измерения водородопроницаемости в течение 8 (1 цикл, мембрана 1) и 40 ч (5 циклов, мембрана 2). В процессе сканирования одновременно регистрировалась топография поверхности и фазовый контраст, который, как известно, в первую очередь обусловлен микронеоднородностью упругих свойств исследуемых поверхностей. В большинстве случаев при исследовании поверхности наблюдается корреляция между изображениями топографии поверхности (изображение в режиме амплитудного контраста) и фазового контраста (когда неоднородность поверхности вызывает определенный сдвиг фазы осциллирующего зонда). Наиболее мелкие элементы и особенности структуры не имеют топографического проявления в случае амплитудного контраста и выявляются только на изображении фазового контраста, что в ряде случаев позволяет сделать предположение о природе микромеханической неоднородности поверхностей.

На рис. 2а и 2б представлены 3D-изображения (полученные в режиме фазового контраста) поверхности мембраны после 1 цикла работы в водороде со стороны входа водорода в мембрану и его выхода соответственно. На рис. 2в и 2г представлены 3D-изображения (полученные в режиме фазового контраста) поверхности мембраны после 5-ого цикла работы в водороде со стороны входа водорода в мембрану и его выхода соответственно.

Сравнение представленных изображений, а также изображений, полученных в режиме амплитудного контраста (в работе не приведены), позволяет выделить ряд отличий в морфологии поверхностей мембран и заметить очевидную эволюцию структуры поверхностей в процессе прохождения водорода через мембрану. Следует отметить, что структура мембраны со стороны входа водорода, как после работы в течение 8 ч, так и после 40 ч. работы более рыхлая по сравнению со структурой поверхности мембраны со стороны выхода водорода. При этом более рыхлая структура мембраны на выходе водорода наблюдается после ее работы в течение 40 ч.

Поскольку фазовый сдвиг, регистрируемый в режиме фазового контраста, зависит от характеристик материала образца, распределение фазового сдвига по поверхности будет отражать различие характеристик материала, в первую очередь микромеханических, по исследуемой поверхности. На рис. 2в наблюдается явно выраженная микронеоднородность поверхности мембраны на входе водорода после ее работы в течение 40 ч. Данное наблюдение позволяет предположить локальные вариации жесткости поверхности, обусловленные вариациями химического состава сплава по поверхности из-за перераспределения компонентов сплава при его взаимодействии с водородом. Жесткость материала характеризуется модулем упругости, связанным с вторичными, производными механическими характеристиками, например, твердостью, которая показывает сильную зависимость от состава для сплавов палладий–РЗМ [19]. Таким образом, различия в содержании лютеция в локальных областях кос-



Рис. 2. 3D ACM-изображения (режим отображения фазового контраста) поверхности мембран (a, б) 1 и (в, г) 2 из сплава Pd-7.70 мас. % Lu после работы в водороде в течение 8 (одного цикла) и 40 ч (пяти циклов) соответственно; (a, в) изображения со стороны входа водорода в мембрану и (б, г) изображения со стороны выхода водорода из мембраны.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 1 2021

венно идентифицируются на ACM изображении в режиме фазового контраста.

При сравнении структуры поверхностей одной и той же мембраны со стороны входа и выхода водорода большая микронеоднородность наблюдается со стороны входа водорода, а при сравнении поверхностей разных мембран на выходе водорода большая неоднородность (но менее выраженная, чем в случае стороны входа водорода в мембрану) поверхности имеет место для мембраны после более продолжительной работы в водороде (рис. 2г).

Образование двух фаз, отличающихся параметром решетки, в сплаве Pd-P3M при его взаимодействии с водородом наблюдалось в работе [20]. Методом рентгеновского анализа гидрированного сплава Pd₉₄Y₆ после длительной релаксации в процессе обратимого легирования водородом показано формирование субмикроскопических неоднородностей. При этом для поверхности вторично гидрированного после релаксации сплава Pd₉₄Y₆ методами сканирующей электронной микроскопии наблюдалась структура двух типов [20]. Эти данные подтверждают возможность образования микроскопических неоднородностей по составу и в сплаве Pd-7.70 мас. % Lu при его продолжительной работе в водороде при температурах 300-500°С. Такие неоднородности наблюдали в настоящей работе методом АСМ в режиме отображения фазового контраста.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сочетанием режимов деформации и отжига, получена фольга сплава Pd—7.70 мас.% Lu толщиной 50 мкм, и исследована его удельная водородопроницаемость при циклическом нагреве и охлаждении мембраны из данного сплава в атмосфере водорода в интервале температур 300—500°С в условиях диффузии водорода через мембрану.

Показано, что сплав состава Pd-7.70 мас. % Lu демонстрирует высокую и стабильную удельную водородопроницаемость при 500°С, которая достигает ~3.5 нм³ мм /(м² ч МПа^{0.5}) в процессе 5-го цикла работы мембраны. Наблюдаемые вариации удельной водородопроницаемости в интервале температур 400-470°С связаны с упорядочением твердого раствора лютеция в палладии с образованием соединения PdLu₇.

Исследования морфологии поверхностей мембран методом атомно-силовой микроскопии в режиме отображения фазового контраста и полученные при этом 3*D*-пространственные изображения позволили выявить микронеоднородности структуры, которые связываются с наличием областей, обедненных и обогащенных лютецием, образующихся в результате обратимого насыщения сплава водородом. Несмотря на структурные изменения, происходящие в мембране в процессе диффузии водорода, показана высокая удельная водородопроницаемость сплава состава Pd—7.70 мас. % Lu, что свидетельствует в пользу перспективности системы Pd—Lu для применений в мембранной технологии выделения водорода из смесей и его очистки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, соглашение № 05.604.21.0244, уникальный идентификатор проекта RFMEFI60419X0244.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Солонинин А.В., Скрипов А.В., Бабанова О.А., Медведев Е.Ю., Алексашин Б.А., Уймин М.А., Гавико В.С. Влияние механического измельчения на подвижность водорода в стабилизированной водородом системе ZrTi2–H: данные ЯМР // ФММ. 2010. Т. 110. С. 255–263.
- Солонинин А.В., Скрипов А.В., Бузлуков А.Л., Алексашин Б.А., Медведев Е.Ю. Водород в интерметаллическом соединении Ti₃Al: исследование методом ЯМР // ФММ. 2017. Т. 118. № 2. С. 193–199.
- Edwards P.P., Kuznetsov V.L., David W.I.F., Brandon N.P. Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future // Energy Policy. 2008. V. 36. № 12. P. 4356– 4362.
- 4. Burkhanov G.S., Gorina N.B., Kolchugina N.B., Roshan N.R., Slovetsky D.I., Chistov E.M. Palladiumbased alloy membranes for separation of high purity hydrogen from hydrogen-containing gas mixtures // Platinum Metals Rev. 2011. V. 55. № 1. P. 3–12.
- Chen F.L., Furukawa M., Sakamoto Y. X-ray investigations of the α-β miscibility gaps in hydrogenated palladium-rare earth alloys // J. Less-Com. Met. 1989. V. 155. P. 173.
- Sakamoto Y., Chen F.L., Furukawa M., Mine K. X-ray studies of the absorption of hydrogen by palladium-rich Pd-(Tb, Tm, Lu) alloys // J. Less-Com. Met. 1990. V. 159. P. 191–198.
- Sakamoto Y., Kajihara K., Fukusaki Y., Flanagan T.B. Hydrogen solubility in palladium-yttrium alloys // Z. Phys. Chem. N. F. 1988. V. 159. P. 61.
- Hughes D.T., Harris I.R. A comparative study of hydrogen permeabilities and solubilities in some palladium solid solution alloys // J. Less-Common Met. 1978. V. 61. № 2. P. 9–21.
- 9. Hughes D.T., Evans J., Harris I.R. The influence of order on hydrogen diffusion in the solid solution alloys

Pd-5.75 at. % Ce and Pd-8 at. % Y // J. Less-Common Met. 1980. V. 74. P. 255-262.

- 10. *Knapton A.G.* Palladium alloys for hydrogen diffusion membranes: A review of high permeability materials // Platinum Metals Rev. 1977. V. 21. № 2. P. 44–50.
- Бурханов Г.С., Горина Н.Б., Кольчугина Н.Б., Кореновский Н.Л., Рошан Н.Р., Словецкий Д.И., Чистов Е.М. Сплавы палладия с редкоземельными металлами перспективные материалы для водородной энергетики // Тяжелое машиностроение. 2007. № 11. С. 17–20.
- Акимова О.В., Велигжанин А.А., Светогоров Р.Д., Горбунов С.В., Рошан Н.Р., Бурханов Г.С. Кинетика поглощения водорода из газовой фазы диффузионными фильтрами-мембранами системы Pd-Y// ФММ. 2020. Т. 121. № 2. С. 172–178.
- Акимова О.В., Велигжанин А.А. Влияние отжига на структурное состояние металлических диффузионных фильтров-мембран на основе палладия // ФММ. 2019. Т. 120. № 10. С. 1050–1057.
- 14. Акимова О.В., Велигжанин А.А. Рентгенографические исследования металлических фольг-фильтров на основе палладия с использованием синхротронного излучения // ФММ. 2018. Т. 119. № 9. С. 888–892.
- 15. *Ning Y.* Alloying and strengthening effects of rare earths in palladium // Platinum Metals Rev. 2002. V. 46. № 3. P. 108–115.
- Бурханов Г.С., Илюшин А.С., Кольчугина Н.Б. Фазовая диаграмма системы Lu-Pd в области 0-25 ат. % Lu // Металлы. 1999. № 6. С. 111-114.
- 17. Okamoto H. Lu–Pd (Lutetium–Palladium) // J. Phase Equil. Diffusion. 2009. V. 30. № 1. P. 121–122.
- Horcas I., Fernández R., Gómez-Rodríguez J.M., Colchero J., Gómez-Herrero J., Baro A.M. WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology // Review of Scientific Instruments. 2007. V. 78. № 1. P. 013705.
- 19. *McNicholl R.-A., Lewis F.A.* The hydride phase miscibility gap in palladium-rare earth alloy. X-ray and equilibrium hydrogen pressure studies // Platinum Metals Rev. 1990. V. 34. № 2. P. 81–84.
- 20. Акимова О.В., Велигжанин А.А., Светогоров Р.Д., Горбунов С.В., Рошан Н.Р., Бурханов Г.С. Деформационные искажения кристаллической решетки гидрированного сплава на основе палладия // Деформация и разрушение материалов. 2020. № 6. С. 21–27.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2021, том 122, № 1, с. 67-73

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.296:539.89

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЕФОРМАЦИИ НА ФОРМИРОВАНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ В ТЕРМОУПРОЧНЯЕМОМ Cu–Cr–Zr СПЛАВЕ

© 2021 г. А. И. Морозова^{а, b, *}, А. Н. Беляков^а, Р. О. Кайбышев^а

^aΦГАОУ ВО НИУ "БелГУ", ул. Победы, 85, Белгород, 308015 Россия
 ^bНИТУ "МИСиС", Ленинский просп., 4, Москва, 119049 Россия
 *e-mail: morozova_ai@bsu.edu.ru
 Поступила в редакцию 27.03.2020 г.
 После доработки 18.08.2020 г.

После доработки 18.08.2020 г. Принята к публикации 04.09.2020 г.

Изучено влияние температуры пластической деформации методом равноканального углового прессования на микроструктуру и физико-механические свойства термоупрочняемого сплава Cu–0.3% Cr–0.5% Zr. Пластическая деформация приводит к формированию областей ультрамелкозернистой структуры со средним размером зерен менее 1 мкм, распаду пересыщенного твердого раствора и выделению дисперсных частиц. Показано, что с ростом температуры деформации доля распада пересыщенного твердого раствора увеличивается. С повышением объемной доли дисперсных частиц растет плотность полос микросдвига, увеличивается плотность дислокаций, доля большеугловых границ и ультрамелкозернистой структуры.

Ключевые слова: Cu–Cr–Zr сплав, РКУП, микроструктура, физико-механические свойства, дисперсные частицы

DOI: 10.31857/S0015323021010083

введение

Перспективными материалами для электротехнической промышленности являются термоупрочняемые Cu-Cr-Zr сплавы, в которых может быть достигнута высокая электрическая проводимость и прочность за счет формирования ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры, стабилизированной дисперсными частицами [1-3]. Такая микроструктура может быть сформирована в результате воздействия больших пластических деформаций в сочетании с термической обработкой (ТО) [4]. Роль одного из основных упрочняющих компонентов в Cu-Cr-Zr сплавах выполняют дисперсные частицы. В литературе упоминают зоны Гинье-Престона, частицы ГЦК и ОЦК Сг, Cu₅Zr, Cu₄Zr, Cu₂CrZr, выделяющиеся в Cu-Cr-Zr-сплавах [5-7]. Из-за малой объемной доли (менее 1%) и размера частиц вторых фаз (2–4 нм) точное определение их химического состава затруднено. Установлено, что дисперсные частицы, выделяющиеся в Cu-Cr-Zr-сплавах, комплексно повышают эксплуатационные характеристики [8]. С одной стороны, дисперсные частицы обеспечивают существенное дисперсионное упрочнение (100–150 МПа) [9], с другой стороны, обеднение пересыщенного твердого раствора (ПТР) медной матрицы легирующими элементами способствует значительному улучшению проводящих свойств [10]. Известно, что дисперсные частицы существенно влияют на эволюцию микроструктуры и физико-механических свойств сплавов в процессе деформации [11]. Однако большинство работ, посвященных воздействую больших пластических деформаций, были проведены в Cu–Cr–Zr-сплавах после обработки на получение пересыщенного твердого раствора, причем деформация осуществлялась при комнатной температуре [1, 3, 4, 8]. Поэтому влияние дисперсных частиц, формирующихся в ходе предварительной ТО и в процессе деформации, на микроструктуру и свойства сплавов не было исследовано.

Цель настоящей работы — изучить влияние дисперсных частиц и температуры деформации на формирование ультрамелкозернистой структуры Cu–Cr–Zr-сплава, установить влияние микроструктурных изменений на физико-механические характеристики сплава.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ

В качестве материала исследования был выбран сплав Cu–0.3% Cr–0.5% Zr (мас. %). Сплав был подвергнут обработке на получение пересыщенного твердого раствора при температуре 920°C в течение 0.5 ч с охлаждением в воде (закалка). После закалки в структуре наблюдали крупные частицы Cr и частицы обогащенные цирконием,



Рис. 1. Распределение границ кристаллитов в Cu–Cr–Zr сплаве после закалки и старения с последующим РКУП при температуре 473 K, 573 K, 673 K. Серыми линиями обозначены малоугловые границы (<15°), черными – большеугловые границы (>15°).

которые не растворились при 920°С. Размер зерен составлял 120 мкм. Часть образнов была лополнительно подвергнута старению при температуре 450°С в течение 1 ч с охлаждением в воде. После старения в структуре наблюдали дисперсные частицы Cr размером 2-4 нм. Более подробно с исходной микроструктурой можно ознакомиться в работе [12]. Образцы размером $14 \times 14 \times 900$ мм после закалки или закалки с последующим старением (старение) деформировали методом равноканального углового прессования (РКУП) в оснастке с углом пересечения каналов матрицы 90° при температурах 473, 573, 673 К. Осуществляли 4 прохода РКУП по маршруту В_с (после каждого прохода образец поворачивали на 90° относительно оси прессования).

Испытания на растяжение проводили при комнатной температуре со скоростью деформирования 2 мм/мин на испытательной машине Instron 5882. Плоские образцы (длина рабочей части – 6 мм, поперечное сечение 1.5×3 мм) для механических испытаний были вырезаны вдоль направления прессования. Твердость оценивали методом Виккерса на микротвердомере WOLPERT 420 MVD при нагрузке 100 г и времени выдержки 15 с, количество измерений составляло не менее 10, погрешность измерения находилась в интервале 3–7%. В отличие от предыдущих работ, электрическая проводимость была измерена вихретоковым методом с помощью прибора Константа К–6, который обеспечивал относительную погрешность 1–3%, количество измерений составляло не менее 10.

Исследования микроструктуры проводили в сечении образцов параллельном направлению прессования с помошью растрового электронного микроскопа Nova NanoSem 450 FEI с детектором дифракции обратно-рассеянных электронов и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Jeol Jem 2100. Образцы готовили с использованием электролита 25% HNO₃ и 75% CH₃OH методом электролитической полировки с помощью установки TenuPol-5 при температуре -20°С и напряжении 10 В. Средний размер зерен D определяли по картинам дифракции обратно-рассеянных электронов методом эквивалентных диаметров, долю большеугловых границ (БУГ) F_{БУГ}, величину микронапряжений θ_{KAM} (Kernel Average Misorientation) и долю УМЗ-структуры (доля зерен, средний размер которых составляет менее 2 мкм) F_{VM3} оценивали с использованием программного обеспечения OIM Analysis (шаг сканирования 50 нм). размер субзерен *d* оценивали по данным ПЭМ

методом случайных секущих, плотность дислокаций ρ определяли по числу выходов линий дислокаций на поверхность фольги, объемную долю частиц $f_{\text{част}}$ оценивали по картинам ПЭМ, используя следующее соотношение [13]:

$$f_{\rm vact} = \frac{2N_s}{3\pi r^2},\tag{1}$$

где N_s — число частиц на единицу площади, а r — средний радиус частиц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Микроструктура Си–Сr–Zr-сплава после РКУП при повышенной температуре

Микроструктура Си–Сг–Zг-сплава после РКУП при исследованных температурах представлена на рис. 1. Пластическая деформация приводит к формированию плотной сетки малоугловых границ (МУГ) деформационного происхождения. Образуются кристаллиты размером 0.3-0.5 мкм, которые окружены только БУГ, т.е. формируются новые ультрамелкие зерна. Формирование УМЗ структуры происходит в основном внутри деформационных полос – областей, образованных длинными параллельными БУГ. В предварительно закаленных образцах данный процесс менее выражен. С ростом температуры деформации в Cu-Cr-Zr-сплаве после старения толщина деформационных полос увеличивается. Средний размер зерен составляет около 1 мкм (рис. 2). В образцах после старения средний размер структурных элементов ниже, чем после закалки. Доля БУГ и УМЗ-структуры составляет примерно 0.4 и 0.3, соответственно, причем предварительное старение обеспечивает увеличение этих параметров на ≈0.1 вне зависимости от температуры деформации.

После РКУП в образцах наблюдали высокую плотность дислокаций (рис. 3). В закаленном сплаве с повышением температуры деформации с 473 до 673 К плотность дислокаций увеличивается с 2×10^{14} до 9×10^{14} м⁻², в то же время в состаренном сплаве плотность дислокаций незначительно снижается с ростом температуры деформации с 1×10^{15} до 7×10^{14} м⁻². С ростом температуры деформации происходит небольшой рост внутренних микронапряжений вне зависимости от исходного состояния в пределах 0.70°-0.85°. Деформация при повышенных температурах приводит к распаду ПТР и (до)выделению дисперсных частиц в сплаве вне зависимости от предварительной ТО. Объемная доля частиц в сплаве после старения в 1.5-3 раза выше, чем в сплаве после закалки. С увеличением температуры деформации это различие уменьшается.



Рис. 2. Влияние температуры РКУП на средний размер зерен (*D*), субзерен (*d*), плотность дислокаций (ρ), долю большеугловых границ ($F_{\rm БУГ}$) и ультрамелкозернистой структуры ($F_{\rm YM3}$), внутренние микронапряжения ($\theta_{\rm KAM}$) и объемную долю дисперсных частиц $f_{\rm част}$ в Си–Сг–Zr сплаве. Заполненные значки – закалка, прозрачные – старение.

2. Физико-механические свойства Си–Сг–Zr-сплава

После закалки сплав характеризуется относительно низким пределом текучести и высоким удлинением. Старение увеличивает предел текучести на 100 МПа и уменьшает относительное удлинение на 25% (рис. 4). Деформация при повышенной температуре приводит к росту предела текучести, предела прочности и снижению относительного удлинения. В сплавах после предварительной закалки предел текучести и предел прочности увеличиваются с ростом температуры деформации и составляют 465-490 и 475-530 МПа соответственно. Предел текучести в Cu-Cr-Zrсплаве после старения не изменяется с ростом температуры деформации. Предел прочности после деформации при температуре 473-573 К составляет 550 МПа. Наибольший предел прочности наблюдается после деформации при температуре 673 К и составляет 570 МПа. Относительное удлинение после деформации при температурах 473-573 К составляет 7-9% вне зависимости от пред-

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 1 2021



Рис. 3. Микроструктура Cu–Cr–Zr сплава после закалки и старения с последующим РКУП при температуре 473, 573, 673 К.

варительной ТО. Увеличение температуры деформации до 673 К приводит к росту пластичности до 20 и 22% для закаленных и состаренных образцов, соответственно.

Твердость незначительно увеличивается с увеличением температуры деформации с 161 до 169 HV в предварительно закаленном сплаве и с 189 до 195 HV в состаренном сплаве. Отметим, что изменение данных значений находится в пределах погрешности измерений твердости. Электрическая проводимость в исходном состоянии сплава после закалки составляет 35% IACS (процент от электрической проводимости чистой отожженной меди), а после старения – 47% IACS. РКУП при повышенной температуре приводит к росту проводящих характеристик в Cu-Cr-Zr-сплаве вне зависимости от предварительной ТО, причем с ростом температуры деформации наблюдается рост проводящих характеристик. Максимальная проводимость Cu-Cr-Zr-сплава после закалки и деформации составляет 51% IACS, после старения и деформации – 65% IACS.

3. Влияние деформационного старения на структуру и свойства Cu–Cr–Zr сплава

Повышение электрической проводимости Cu-Cr-Zr-сплава свидетельствует о распаде ПТР в процессе деформации и выделении дисперсных частиц, т.е. деформационном старение, что подтверждается данными ПЭМ. Доля распада пересыщенного твердого раствора $f_{\text{расп}}$ может быть выражена с использованием текущих значений удельного электрического сопротивления Ω (величина, обратная удельной электрической проводимости) следующим образом [14]:

$$f_{\rm pacn} = \frac{\Omega - \Omega_0}{\Omega_{\rm max} - \Omega_0},\tag{2}$$

где Ω_{\max} и Ω_0 – электрическое сопротивление до и после протекания фазового превращения, соответственно. Максимальное удельное электрическое сопротивление Ω_{max} наблюдается после за-калки и составляет 4.92 × 10⁻⁸ Ом × м. Значение электрического сопротивления Ω_0 было измерено на образцах после отжига при температуре 550°С в течение 24 ч и составило 2.15×10^{-8} Ом × м. На рис. 5 представлен график изменения доли распада ПТР в зависимости от температуры деформации. Скорость распада ПТР в предварительно закаленном сплаве выше, чем в состаренном. Изменение скорости распада ПТР в зависимости от предварительной ТО может быть следствием уменьшения движущей силы фазового превращения Дg из-за уменьшения концентрации легирующих элементов в твердом растворе в соответствии с подходом Рассела [15]:

$$\Delta g = -\frac{kT}{v_{\rm at}} \ln\left(\frac{C}{C_{\rm eq}}\right),\tag{3}$$



Рис. 4. а – Кривые "Напряжение – деформация" Си– Сг–Zг сплава после закалки и старения с последующим РКУП при температуре 473, 573, 673 К. б – Влияние температуры РКУП на твердость (\bullet , \odot) и электропроводность (\triangle , \blacktriangle) Си–Сг–Zг сплава. Заполненные значки – закалка, прозрачные – старение.

где k — постоянная Больцмана, T — температура, v_{at} — атомный объем, C — текущая концентрация легирующих элементов в твердом растворе, C_{eq} — равновесная концентрация легирующего элемента в твердом растворе.

Если предположить, что в закаленном сплаве концентрация Сг в матрице составляет 0.003, а циркония 0.002 (соответствует предельной растворимости Zr в медной матрице [9]), а в состаренном сплаве согласно рассчитанной доли распада ПТР концентрация Сг в матрице составляет 0.00093, а циркония 0.00062, то движущая сила выделения дисперсных частиц в соответствии с уравнением (3) в 1.7 раза больше для предварительно закаленного сплава.

Отметим, что объемная доля выделившихся частиц, наблюдаемых в ПЭМ, хорошо коррели-



Рис. 5. а — Влияние температуры деформации на распад пересыщенного твердого раствора. б — Зависимость объемной доли частиц ($f_{\text{част}}$), размера зерен (D), микронапряжений (θ_{KAM}) и плотности дислокаций (ρ) от распада пересыщенного твердого раствора. Заполненные значки — закалка, прозрачные — старение.

рует с долей распада пересыщенного твердого раствора (коэффициент достоверности аппроксимации $R^2 = 0.96$). С повышением доли распада ПТР наблюдается тенденция к усилению локализации деформации внутри деформационных полос (рис. 1), а также увеличению плотности дислокаций, уровня микронапряжений и снижению среднего размера зерен (рис. 5) в Cu-Cr-Zrсплаве. Выделение дисперсных частиц из ПТР в процессе деформации может приводить к замедлению динамического возврата и способствовать повышению плотности дислокаций, что соответствует увеличению микронапряжений в сплаве. Частицы, как дополнительные препятствия, могут проявлять себя в качестве эффективных точек закрепления дислокаций и снижать их подвижность, способствуя выгибанию дислокаций и формирова-



Рис. 6. Схематичное представление эволюции структуры при различных температурах РКУП Си-Сг-Zr сплава.

нию новых дислокационных петель. Увеличение плотности дислокаций и соответствующий рост микронапряжений способствуют фрагментации микроструктуры – формированию границ зерен деформационного происхождения. В то же время с повышением температуры деформации активизируются процессы динамического возврата, которые, с одной стороны, уменьшают плотность дислокаций, а с другой – способствуют непрерывной динамической рекристаллизации. Дисперсионное упрочнение из-за выделяющихся частиц и динамический возврат, как два конкурирующих процесса, контролируют скорость развития динамической рекристаллизации, размер зерен и плотность лислокаций, что может быть причиной разной тенденции изменения плотности дислокаций в предварительно закаленном и состаренном сплаве с ростом температуры деформации. Размер зерен и плотность дислокаций оказывают влияния на прочностные свойства сплава в соответствии с известными соотношениями Холла-Петча и Тейлора. соответственно [8]. Выделение дисперсных частиц в процессе деформации обеспечивает повышение прочностных свойств медных сплавов не только за счет дисперсионного упрочнения, но и опосредованно влияет на увеличение дислокационного и зернограничного упрочнения.

Деформационное старение приводит к увеличению числа структурных дефектов, формирующихся в процессе деформации, таких как частицы, дислокации, границы зерен, на которых может происходить рассеяние электронов в процессе их движения при приложении разности потенциалов. Однако в эксперименте наблюдается увеличение электропроводности с увеличением доли распада ПТР и с ростом плотности дислокаций и границ зерен (величина обратная размеру зерна). Полученные экспериментальные данные могут быть объяснены разной степенью влияния дислокаций, границ кристаллитов и атомов замещения на проводимость металлических материалов. Именно атомы замещения оказывают основное влияние на проводящие характеристики медных сплавов [1, 9]. Повышение проводимости за счет уменьшения концентрации легирующих элементов в твердом растворе в значительной степени превосходит снижение проводящих свойств из-за рассеяния электронов на остальных структурных дефектах. Поэтому выделение дисперсных частиц до или в процессе деформации принципиально необходимо для формирования оптимальной структуры, обеспечивающей высокую прочность и электропроводность Си-Сг-Zг-сплавов.

На основании полученных результатов была разработана графическая модель влияния температуры деформации на структуру Си–Сг–Zг-сплава, проиллюстрированная на рис. 6. Повышение температуры деформации способствует распаду пересыщенного твердого раствора и выделению дисперсных частиц, которые обеспечивают локализацию деформации в деформационных полосах и способствуют накоплению повышенной плотности дислокаций, что приводит к формированию
структуры с меньшим размером кристаллитов, большей долей БУГ и УМЗ-структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

РКУП сплава Cu–0.3% Cr–0.5% Zr при повышенной температуре приводит к формированию густой сетки МУГ деформационного происхождения и областей УМЗ-структуры, что обеспечивает значительное увеличение прочностных свойств.

Деформация при повышенных температурах способствует распаду ПТР и выделению дисперсных частиц, причем с ростом температуры деформации доля распада ПТР увеличивается.

Выделение дисперсных частиц в процессе деформации способствует ее локализации в деформационных полосах, снижению размера зерна, повышению плотности дислокаций, доли БУГ и УМЗ-структуры.

Предварительное старение сплава повышает эффективность РКУП с точки зрения улучшения прочности и электропроводности. Прочность сплава после старения и РКУП при 673 К составляет 570 МПа при электропроводности 65% IACS.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки РФ в рамках программы Грант Президента для государственной поддержки молодых российских ученых (Соглашение № 075-15-2020-407 от 18.03.2020).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Murashkin M.Y., Sabirov I., Sauvage X., Valiev R.Z.* Nanostructured Al and Cu alloys with superior strength and electrical conductivity // J. Mater. Sci. 2016. V. 51. № 1. P. 33–49.
- Zel'dovich V.I., Dobatkin S.V., Frolova N.Y., Khomskaya I.V., Kheifets A.E., Shorokhov E.V., Nasonov P.A. Mechanical properties and the structure of chromium– zirconium bronze after dynamic channel-angular pressing and subsequent aging // Phys. Met. Metal. 2016. V. 117. № 1. P. 74–82.
- Liang N., Liu J., Lin S., Wang Y., Wang J. T., Zhao Y., Zhu Y. A multiscale architectured CuCrZr alloy with high strength, electrical conductivity and thermal stability // J. Alloys Compd. 2018. V. 735. P. 1389–1394.

- 4. *Vinogradov A., Suzuki Y., Ishida T., Kitagawa K., Kopy-lov V. I.* Effect of Chemical Composition on Structure and Properties of Ultrafine Grained Cu–Cr–Zr Alloys Produced by Equal-Channel Angular Pressing // Mater. Trans. 2004. V. 45. № 7. P. 2187–2191.
- 5. Мелёхин Н.В., Чувильдеев В.Н. Влияние равноканально-углового прессования на процесс выделения частиц в сплаве Cu-Cr-Zr // ФТТ. Вестник Нижегородского университета им. Лобачевскогою. 2011. № 5. С. 55-61.
- 6. *Chbihi A., Sauvage X., Blavette D.* Atomic scale investigation of Cr precipitation in copper // Acta Mater. 2012. V. 60. № 11. P. 4575–4585.
- 7. Fuxiang H., Jusheng M., Honglong N., Zhiting G., Chao L., Shumei G., Xuetao Y., Tao W., Hong L., Huafen L. Analysis of phases in a Cu–Cr–Zr alloy // Scr. Mater. 2003. V. 48. № 1. P. 97–102.
- Shangina D.V., Terent'ev V.F., Prosvirnin D.V., Antonova O.V., Bochvar N.R., Gorshenkov M.V., Raab G.I., Dobatkin S.V. Mechanical Properties, Fatigue Life, and Electrical Conductivity of Cu–Cr–Hf Alloy after Equal Channel Angular Pressing // Adv. Eng. Mater. 2018. V. 20. № 1. P. 1700536.
- 9. *Morozova A., Mishnev R., Belyakov A., Kaibyshev R.* Microstructure and properties of fine grained Cu–Cr–Zr alloys after termo-mechanical treatments // Rev. Adv. Mater. Sci. 2018. V. 54. № 1. P. 56–92.
- Исламгалиев Р.К., Нестеров К.Н., Валиев Р.З. Структура, прочность и электропроводность медного сплава Си–Сг подвергнутого интенсивной пластической деформации // ФММ. 2015. Т. 116. № 2. С. 219–228.
- 11. Murayama M., Belyakov A., Hara T., Sakai Y., Tsuzaki K., Okubo M., Eto M., Kimura T. Development of a highstrength high-conductivity Cu–Ni–P alloy. Part I: Characterization of precipitation products // J. Electron. Mater. 2006. V. 35. № 10. P. 1787–1792.
- Zhilyaev A. P., Shakhova I., Morozova A., Belyakov A., Kaibyshev R. Grain refinement kinetics and strengthening mechanisms in Cu–0.3Cr–0.5Zr alloy subjected to intense plastic deformation // Mater. Sci. Eng. A. 2016. V. 654. P. 131–142.
- 13. *Humphreys F.J., Hatherly M.* Recrystallization and related annealing phenomena. Elsevier, 2012. 635 p.
- Zhang Y., Volinsky A.A., Tran H.T., Chai Z., Liu P., Tian B., Liu Y. Aging behavior and precipitates analysis of the Cu–Cr–Zr–Ce alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2016. V. 650. P. 248–253.
- 15. Aaronson H.I., Kinsman K.R., Russell K.C. The volume free energy change associated with precipitate nucleation // Scripta Metall. 1970. V. 4. № 2. P. 101–106.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.715:539.89:539.4

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОГО РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА AI-Mg-Ca-Mn-Fe-Zr

© 2021 г. С. О. Рогачев^{*a*}, Е. А. Наумова^{*a*, *b*}, Р. Д. Карелин^{*a*, *c*}, В. А. Андреев^{*c*, *d*}, М. М. Перкас^{*c*}, В. С. Юсупов^{*c*}, В. М. Хаткевич^{*a*}

^аНациональный исследовательский технологический университет "МИСиС", Ленинский просп., 4, Москва, 119049 Россия ^bМГТУ "Станкин", Вадковский пер., 1, Москва, 127994 Россия ^cИнститут металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН, Ленинский просп., 49, Москва, 119334 Россия ^dOOO "Промышленный центр МАТЭК-СПФ", ул. Карьер, 2A/1, Москва, 117449 Россия *e-mail: csaap@mail.ru

Поступила в редакцию 11.08.2020 г. После доработки 09.09.2020 г. Принята к публикации 14.09.2020 г.

Изучено влияние равноканального углового прессования (РКУП) на структуру, механические свойства и термическую стабильность сплава Al-5% Mg-1% Ca-0.9% Mn-0.5% Fe-0.1% Zr. РКУП проводили на образцах сплава в отожженном состоянии по режиму: температура 400°С, маршрут B_C , угол пересечения каналов 110° и число проходов N = 8. В результате РКУП в сплаве формируется субструктура с высокой плотностью дислокаций, содержащая выделения наноразмерных частиц Al₆(Mn, Fe) и Al₃Zr. РКУП приводит к повышению как прочности, так и пластичности сплава: прочностные свойства сплава после РКУП увеличились в 1.3–1.5 раза, а относительное удлинение – в 2.0–2.5 раза по сравнению с исходным состоянием.

Ключевые слова: алюминиевый сплав на основе Al–Mg, большие пластические деформации, РКУП, микроструктура, механические свойства

DOI: 10.31857/S0015323021010101

введение

Алюминиевые сплавы широко применяются в качестве конструкционного материала в таких сферах, как авиа-, автомобиле- и приборостроение, космическая техника и др. Это связано с уникальным комплексом свойств алюминиевых сплавов — малой плотностью, коррозионной стойкостью, пластичностью, высокой электропроводностью [1, 2].

Сплавы системы Al—Mg относятся к термически неупрочняемым и характеризуются сочетанием удовлетворительной прочности и пластичности, хорошей свариваемости и коррозионной стойкости, в т.ч. в морской воде и морской атмосфере [3]. Кроме того, эти сплавы отличаются повышенной усталостной прочностью. Увеличение концентрации магния на каждый процент содержания повышает предел прочности сплава на ~30 МПа, а предел текучести — на ~20 МПа. В то же время увеличение содержания магния свыше 6% приводит к ухудшению коррозионной стойкости сплава. Поэтому наиболее широкое распространение в промышленности получили сплавы с содержанием магния от 1 до 5%.

Для улучшения прочностных характеристик сплавы системы Al-Mg легируют. Добавка марганца дополнительно упрочняет алюминиевый твердый раствор. Железо и кальций образуют с алюминием тройное соединение эвтектического происхождения, состав которого отвечает формуле Al₁₀CaFe₂, кристаллизующееся в компактной форме, что положительно влияет на механические свойства [4]. Добавление малых количеств Zr или Sc в сплав Al-Mg может значительно улучшить прочность при сохранении высокой коррозионной стойкости и свариваемости [5, 6]. Выделившиеся при старении частицы Al₃Zr или Al₃Sc могут сильно закреплять дислокации и границы зерен, улучшая механические свойства сплава, и в то же время препятствовать разупрочнению при рекристаллизации [7-9]. Однако даже дисперсно-упрочненные Al-Mg сплавы обладают средним уровнем прочности. Расширение применимости Al—Mg сплавов возможно за счет улучшения их механических свойств.

Известно, что получение в алюминиевых сплавах ультрамелкозернистого состояния методами больших пластических деформаций (англ. Severe Plastic Deformations) существенно улучшает комплекс их механических свойств [10–13]. Перспективным методом, позволяющим получать ультрамелкозернистую структуру в массивных образцах алюминиевых сплавов, является равноканальное угловое прессование (РКУП) [14–18]. Большая доля этих работ посвящена исследованию сплавов Al-Mg и Al-Mg-Sc. В то же время влияние добавок кальция, железа и циркония в Al-Mg сплавах на их поведение при больших пластических деформациях практически не изучали.

В данной работе изучено влияние теплого равноканального углового прессования на структуру и механические свойства сплава Al-Mg-Ca-Mn-Fe-Zr.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материала для исследования использовали литой алюминиевый сплав следующего химического состава: Al-5% Mg-1% Ca-0.9% Mn-0.5% Fe-0.1% Zr. Сплав перед РКУП подвергали отжигу ($T = 400^{\circ}$ C, 1 ч).

РКУП проводили на образцах сплава диаметром 20 мм и длиной 100 мм в изотермических условиях при температуре 400°С, используя маршрут B_C , угол пересечения каналов 110° и число проходов N = 8. Температуру РКУП выбирали, исходя из известной температуры прокатки Al-Mg-сплавов, которая составляет 400–450°С.

Образцы после РКУП электроискровым методом резали на пластины толщиной 1 мм в направлениях, нормальном и продольном направлению прессования.

Металлографический анализ структуры проводили на оптическом микроскопе AxioObserver D1m CarlZeiss и сканирующем микроскопе JSM-IT500 (JEOL) с ЭДС.

Электронно-микроскопические исследования структуры сплава после РКУП проводили в сечении, продольном направлению прессования, на тонких фольгах с помощью электронного микроскопа JEM-2100 (JEOL) с ЭДС. Размер структурных элементов (частиц вторых фаз) рассчитывали по светлопольным ПЭМ-фотографиям с использованием программы ImageExpert.

Измерения микротвердости сплава в исходном состоянии и после РКУП осуществляли методом Виккерса (нагрузка 1 N, время выдержки 10 с) с помощью микротвердомера MICROMET 5101 с цифровой камерой и программы "ImageExpert Micro-Hardness 2". Микротвердость сплава после РКУП



Рис. 1. Схема измерения микротвердости на образце алюминиевого сплава после РКУП (сверху – нормальное сечение, снизу – продольное сечение).

измеряли в сечениях, нормальном и продольном направлению прессования. В нормальном сечении измерения проводили с шагом 1 мм на двух взаимно-перпендикулярных диаметрах (по 3 измерения на точку), а в продольном сечении – с шагом 5 мм на расстоянии 1 мм от края и в середине прутка (по 3 измерения на точку). Схема измерения микротвердости приведена на рис. 1.

Испытания на одноосное растяжение образцов сплава в исходном отожженном состоянии, после РКУП, а также после постдеформационного отжига проводили на универсальной испытательной машине INSTRON-5966 при комнатной температуре со скоростью растяжения 1 и 20 мм/мин. Разрывные образцы после РКУП вырезали в направлениях, нормальном и продольном направлению прессования. Использовали плоские образцы в форме "лопаток" общей длиной 40 мм, толщиной 1.0 мм, размерами рабочей части 20 × × 3.5 мм, полученные методом электроэрозионной резки с последующей механической шлифовкой поверхности. Ввиду ограниченного размера нормального сечения (20 мм) прутка после РКУП, для растяжения использовали миниатюрные образцы общей длиной 12 мм и размерами рабочей части 5 × 1.45 мм. Испытывали не менее трех образцов на точку.

Анализ изломов образцов после испытания на растяжение проводили на сканирующем микроскопе JSM-IT500 (JEOL) при увеличениях ×30–3000.

Для изучения термической стабильности упрочнения образцы после РКУП нагревали в камерной



Рис. 2. Структура сплава Al–Mg–Ca–Mn–Fe–Zr в исходном отожженном состоянии (после отжига) (а) и после РКУП (б) (ОП).

электропечи в интервале температур от 100 до 450°С (с шагом в 50°С и выдержкой 1 ч). Термическую стабильность оценивали по изменению микротвердости (по 6 измерений на точку).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.

Влияние РКУП на структуру сплава Al–Mg– Ca–Mn–Fe–Zr. По данным оптической микроскопии структура сплава в исходном отожженном состоянии состояла из твердого раствора (Al) и крупных выделений размером до 20 мкм (рис. 2a). По данным СЭМ и ЭДС в структуре сплава присутствуют крупные выделения типа Al₆(Mn,Fe), Al₁₀CaFe₂ и Al₄Ca. После РКУП наблюдается формирование деформированной структуры и дробление исходных крупных частиц (рис. 2б).

Согласно данным просвечивающей микроскопии, в результате РКУП в сплаве сформировалась субструктура с высокой плотностью дислокаций, в т. ч. с образованием дислокационных стенок (рис. 3а, 3б). Электронограмма соответствует крупнокристаллической структуре (рис. 3а). В структуре также выявлены выделения наноразмерных частиц $Al_6(Mn, Fe)$ размером ~20 нм, а также малое количество наноразмерных частиц Al_3Zr (рис. 36, 3в). Наличие указанных частиц в структуре сплава после РКУП может быть связано с их выделением при предварительном (перед РКУП) отжиге, а также с самим процессом теплого РКУП.

Влияние РКУП на механические свойства сплава Al-Mg-Ca-Mn-Fe-Zr. Микротвердость сплава отожженного состояния составила 0.84 ± 0.04 ГПа $(86 \pm 4 \text{ HV})$. Известно, что при деформировании заготовки методом РКУП распределение напряжений и деформаций в объеме заготовки может быть неоднородным. Поэтому для изучения однородности деформации заготовки после РКУП были измерены значения микротвердости в сечениях, нормальном и продольном направлению прессования. Результаты измерения микротвердости показали ее однородное распределение в объеме заготовки (рис. 4). Усредненные значения микротвердости составили 1.01 ± 0.04 ГПа (103 ± \pm 4 HV) в нормальном сечении и 1.11 \pm 0.04 ГПа $(113 \pm 4 \text{ HV})$ в продольном сечении. Таким обра-



Рис. 3. Структура сплава Al-Mg-Ca-Mn-Fe-Zr после РКУП (ПЭМ).



Рис. 4. Распределение значений микротвердости в продольном (а) и нормальном (б) сечениях образца сплава Al–Mg–Ca–Mn–Fe–Zr после РКУП.

зом, в результате РКУП значения микротвердости сплава увеличились в 1.2–1.3 раза.

Диаграммы деформации сплава в различных состояниях в координатах "условное напряжение — условная деформация" приведены на рис. 5, а значения механических характеристик — в табл. 1. Пределы текучести и прочности сплава исходного отожженного состояния составили 177 ± 2 и 238 ± 1 МПа, соответственно, при относительном удлинении $7 \pm 1\%$. В результате РКУП наблюдается существенное повышение как прочности, так



Рис. 5. Диаграммы деформации сплава Al-Mg-Ca-Mn-Fe-Zr в различных состояниях (скорость растяжения 1 мм/мин): *1* – в исходном отожженном состоянии; *2* – после РКУП в продольном направлении; *3* – после РКУП в поперечном направлении.

и пластичности сплава. Пределы текучести и прочности сплава после РКУП в продольном направлении составили 242 ± 2 и 350 ± 3 МПа, соответственно, при относительном удлинении $14 \pm 1\%$. Пределы текучести и прочности сплава после РКУП в поперечном направлении составили 240 ± 2 и 325 ± 3 МПа, соответственно, при относительном удлинении $18 \pm 2\%$. Таким образом, прочностные характеристики сплава после РКУП увеличились в 1.3-1.5 раза, а относительное удлинение – в 2.0-2.5 раза по сравнению с отожженным состоянием. Увеличение скорости растяжения с 1 до 20 мм/мин слабо влияет на прочностные свойства сплава, но понижает его пластичность на ~30%.

Можно заключить, что сплав после РКУП обладает наилучшим сочетанием прочности и пластичности.

Следует отметить наличие на кривых "напряжения-деформация" эффекта Портвена-Ле Шателье, проявляющегося в виде скачкообразной де-

Таблица 1. Механические характеристики сплава Al-Mg-Ca-Mn-Fe-Zr в различных состояниях (для скоростей растяжения 1 и 20 мм/мин)

Обработка	σ _{0.2} , МПа	σ _B , МПа	δ, %
Исходное отожженное состояние	$177 \pm 2/-$	$238 \pm 1/-$	$7 \pm 1/-$
РКУП (продольное направление)	$242 \pm 2/238 \pm 2$	$350 \pm 3/339 \pm 2$	$14 \pm 1/10 \pm 1$
РКУП (поперечное направление)	$240 \pm 2/246 \pm 2$	$325 \pm 3/317 \pm 2$	$18 \pm 2/12 \pm 1$
РКУП (продольное направление) + отжиг 400°С, 1 ч	$227 \pm 2/-$	$332 \pm 3/-$	$12 \pm 1/-$
РКУП (поперечное направление) + отжиг 400°С, 1 ч	$245 \pm 2/-$	$327 \pm 3/-$	$8 \pm 1/-$



Рис. 6. Диаграмма деформации сплава Al-Mg-Ca-Mn-Fe-Zr после РКУП в продольном направлении (скорость растяжения 20 мм/мин).

формации на стадии равномерной пластической деформации, характерного для Al–Mg-сплавов и характеризующего нестабильность пластического течения [19–23].

Эффект Портвена—Ле Шателье слабо проявляется для образцов в отожженном состоянии и для поперечных образцов после РКУП и значительно усиливается для продольных образцов после РКУП. При увеличении скорости растяжения с 1 до 20 мм/мин эффект сохраняется, при этом

размах скачков увеличивается, а их количество уменьшается (рис. 6). Считается, что основным механизмом возникновения эффекта Портвена— Ле Шателье является динамическое старение под напряжением — блокировка дислокаций из-за их взаимодействия с атмосферами вторых фаз и растворенных атомов [24]. В результате РКУП плотность дислокаций в сплаве существенно повышается, следовательно, для их движения требуется большее напряжение.

Как только дислокации освобождаются, происходит быстрое падение напряжения до тех пор, пока дислокации снова не будут заблокированы, что отображается на диаграммах деформации в виде "зубьев". Видимо, в продольных образцах движение дислокаций более затруднено, чем в поперечных (это подтверждается меньшей пластичностью продольных образцов по сравнению с поперечными), что приводит к усилению эффекта Портвена—Ле Шателье. Ранее усиление эффекта Портвена—Ле Шателье в алюминиевых сплавах наблюдали при измельчении зерна, например, в результате легирования цирконием [24].

Поверхности изломов образцов сплава Al-Mg-Ca-Mn-Fe-Zr после испытания на растяжение показаны на рис. 7. Поверхность излома сплава исходного отожженного состояния на макроуровне плоская, однако на микроуровне рельеф более развитый. Микростроение излома преимущественно хрупкое, основной механизм разрушения квазискол (рис. 7а, 7б). В то же время присутствуют области вязкого разрушения в виде вязких перемычек и плоских ямок.



Рис. 7. Поверхности изломов разрывных образцов сплава Al–Mg–Ca–Mn–Fe–Zr в исходном отожженном состоянии (a, б) и после РКУП (b, г) (СЭМ).



Рис. 8. Изменение микротвердости при отжиге сплава Al-Mg-Ca-Mn-Fe-Zr после РКУП.

Рельеф поверхности излома образцов сплава в состоянии после РКУП значительно более развитый, что говорит о повышении энергоемкости разрушения. Излом имеет преимущественно ямочное строение (рис. 7в, 7г). Присутствуют как более крупные (3–5 мкм в диаметре) ямки, так и более мелкие (менее 1 мкм в диаметре). В то же время в изломе сохраняются области хрупкого разрушения в виде фасеток квазискола.

Таким образом, наиболее предпочтительный характер разрушения наблюдается для сплава после РКУП.

Влияние нагрева после РКУП на механические свойства сплава Al-Mg-Ca-Mn-Fe-Zr. При постдеформационном отжиге в интервале температур от 100 до 450°С сплава, подвергнутого РКУП, наблюдается слабая тенденция к снижению микротвердости, однако в целом влияние отжига на твердость невелико (рис. 8). Не исключено, что в процессе нагрева в структуре сплава могут одновременно протекать несколько процессов: аннигиляция дефектов кристаллической решетки, приводящая к разупрочнению сплава, и дополнительное выделение частиц вторых фаз (Al₃Zr), приводящее к упрочнению сплава. Колебания значений микротвердости сплава после отжигов могут быть связаны с конкуренцией вышеуказанных процессов.

Были дополнительно проведены испытания на растяжение образцов сплава после РКУП и последующего отжига при температуре 400°С. Значения механических свойств приведены в табл. 1.

Пределы текучести и прочности сплава после РКУП и постдеформационного отжига при температуре 400°С (1 ч) составили 227 \pm 2 и 332 \pm 3 МПа, соответственно, для образцов продольного направления, при относительном удлинении 12 \pm 1%. Для образцов поперечного направления пределы текучести и прочности составили 245 \pm 2 и 327 \pm 3 МПа, соответственно, при относительном удлинении 8 \pm 1%. При этом на диаграммах рас-

тяжения сохраняется проявление эффекта Портвена-Ле Шателье.

Таким образом, постдеформационный отжиг слабо влияет на прочностные свойства сплава, но приводит к снижению пластичности, что особенно заметно для поперечных образцов.

выводы

1. В результате РКУП (400°С; N = 8) сплава Al-5% Mg-1% Ca-0.9% Mn-0.5% Fe-0.1% Zr формируется субструктура с высокой плотностью дислокаций, содержащая выделения наноразмерных частиц Al₆(Mn,Fe) и Al₃Zr;

2. РКУП приводит к повышению как прочности, так и пластичности сплава при формировании преимущественно вязкого ямочного излома: прочностные характеристики сплава после РКУП увеличились в 1.3–1.5 раза, а относительное удлинение – в 2.0–2.5 раза по сравнению с исходным состоянием;

3. Постдеформационный отжиг (400°С, 1 ч) после РКУП слабо влияет на прочностные свойства сплава, но приводит к снижению пластичности, особенно для поперечных образцов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ РАН № 075-00947-20-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Polmear I*. Light alloys. From traditional alloys to nanocrystals. Elsevier, 2006. 421 p.
- 2. *Glazoff M., Zolotorevsky V., Belov N.* Casting Aluminum Alloys, 1st Edition. Elsevier Science, 2007. 544 p.
- 3. *Kaufman J.G., Rooy E.L.* Aluminum alloy castings: properties, processes and applications. ASM International, Materials Park, USA, 2004
- Шуркин П.К., Долбачев А.П., Наумова Е.А., Дорошенко В.В. Влияние железа на структуру, упрочнение и физические свойства сплавов системы Al–Zn– Mg–Ca // Цветные металлы. 2018. № 5. С. 69–76.
- Alil A., Popović M., Radetić T., Zrilić M., Romhanji E. Influence of annealing temperature on the baking response and corrosion properties of an Al–4.6 wt. % Mg alloy with 0.54 wt. % Cu // J. Alloys Compd. 2015. V. 625. P. 76–84.
- Zhou S., Zhang Z., Li M., Pan D., Su H., Du X., Wu Y. Effect of Sc on microstructure and mechanical properties of as-cast Al–Mg alloys // Mater. Des. 2016. V. 90. P. 1077–1084.
- Li M.J., Pan Q.L., Shi Y.J., Wang Y. Microstructure dependent fatigue crack growth in Al–Mg–Sc alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2014. V. 611. P. 142–151.
- Kumar N., Mishra R.S. Additivity of strengthening mechanisms in ultrafine grained Al–Mg–Sc alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2013. V. 580. P. 175–183.
- Liu F.C., Xue P., Ma Z.Y. Microstructural evolution in recrystallized and unrecrystallized Al–Mg–Sc alloys during superplastic deformation // Mater. Sci. Eng. A. 2012. V. 547. P. 55–63.

- Orlov D., Beygelzimer Y., Synkov S., Varyukhin V., Tsuji N., Horita Z. Plastic flow, structure and mechanical properties in pure Al deformed by twist extrusion // Mater. Sci. Eng. A. 2009. V. 519. P. 105–111.
- Leo P., Cerri E., De Marco P.P., Roven H.J. Properties and deformation behaviour of severe plastic deformed aluminium alloys // J. Mater. Proces. Techn. 2007. V. 182. P. 207–214.
- Khmelevskaya I. Yu., Karelin R.D., Prokoshkin S.D., Andreev V.A., Yusupov V.S., Perkas M.M., Prosvirnin V.V., Shelest A.E., Komarov V.S. Effect of the quasi-continuous equal-channel angular pressing on the structure and functional properties of Ti–Ni-based shape-memory alloys // Phys. Met. Metallogr. 2017. V. 118. P. 279–287.
- Andreev V.A., Yusupov V.S., Perkas M.M., Prosvirnin V.V., Shelest A.E., Prokoshkin S.D., Khmelevskaya I.Yu., Korotitskii A.V., Bondareva S.A., Karelin R.D. Mechanical and runctional properties of commercial alloy TN-1 semiproducts fabricated by warm rotary forging and ECAP // Russ. Metall. 2017. V. 2017. P. 890–894.
- Shaeri M.H., Shaeri M., Ebrahimi M., Salehi M.T., Seyyedein S.H. Effect of ECAP temperature on microstructure and mechanical properties of Al–Zn–Mg– Cu alloy // Progr. Natural Sci.: Mater. Intern. 2016. V. 26. P. 182–191.
- Nikulin S.A., Dobatkin S.V., Khanzhin V.G., Rogachev S.O., Chakushin S.A. Effect of submicrocrystalline structure and inclusions on the deformation and failure of aluminum alloys and titanium // Metal Science and Heat Treatment. 2009. V. 51. P. 208–217.
- Angella G., Bassani P., Tuissi A., Ripamonti D., Vedani M. Microstructure evolution and aging kinetics of Al–Mg–Si and Al–Mg–Si–Sc alloys processed by ECAP // Mater. Sci. Forum. 2006. V. 503–504. P. 493–498.
- 17. Маркушев М.В., Мурашкин М.Ю. Прочность и трещиностойкость промышленных алюминиевых

сплавов 1560 и 5083 системы Al-Mg-Mn после интенсивной пластической деформации угловым прессованием // ФММ. 2004. Т. 98. № 2. С. 116-128.

- Лежнев С.Н., Волокитина И.Е., Куис Д.В. Эволюция микроструктуры и механических свойств композиционного сплава на основе алюминия при РКУП // ФММ. 2018. Т. 119. № 8. С. 858–864.
- Cho C.-H., Son H.-W., Lee J.-C., Son K.-T., Lee J.-W., Hyun S.-K. Effects of high Mg content and processing parameters on Portevin-Le Chatelier and negative strain rate sensitivity effects in Al–Mg alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2020. V. 779. Article 139151.
- Cai Y., Yang S., Fu S., Zhang D. Qingchuan Zhang. Investigation of Portevin–Le Chatelier Band Strain and Elastic Shrinkage in Al-Based Alloys Associated with Mg Contents // J. Mater. Sci. Techn. 2017. V. 33. P. 580–586.
- Thevenet D., Mliha-Touati M., Zeghloul A. Characteristics of the propagating deformation bands associated with the Portevin–Le Chatelier effect in an Al–Zn–Mg–Cu alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2000. V. 291. P. 110–117.
- Hu Q., Zhang Q., Fu S., Cao P., Gong M. Influence of precipitation on the Portevin-Le Chatelier effect in Al-Mg alloys // Theor. Appl. Mechan. Letters. 2011. V. 1. Article. 011007.
- Jiang H., Zhang Q., Chen X., Chen Z., Jiang Z., Wu X., Fan J. Three types of Portevin–Le Chatelier effects: Experiment and modelling // Acta Materialia. 2007. V. 55. P. 2219–2228.
- Nie X., Zhang H., Zhu H., Hu Z., Qi Y., Zeng X. On the role of Zr content into Portevin-Le Chatelier (PLC) effect of selective laser melted high strength Al-Cu-Mg-Mn alloy // Mater. Letters. 2019. V. 248. P. 5–7.