СОДЕРЖАНИЕ

Том 122, номер 8, 2021

Электрические и магнитные свойства	
Термообратимость магнитного импеданса аморфных лент CoFeSiB	
Д. А. Букреев, М. С. Деревянко, А. А. Моисеев, З. Лотфолахи, Г. В. Курляндская, А. В. Семиров	785
Оптические свойства сплава Гейслера Mn ₂ FeAl с β-Mn-структурой	
Е. И. Шредер, А. А. Махнев, А. В. Лукоянов, Л. А. Сташкова, Ю. И. Кузьмин, А. А. Семянникова, В. В. Марченков	791
Магнитные свойства и структура эвтектоидной стали с различной морфологией перлита	
Е. А. Щапова, А. Н. Сташков, С. В. Афанасьев, А. П. Ничипурук	796
Тензомагниторезистивный эффект в пленочных композитах на основе пермаллоя	
Е. В. Кудюков, А. А. Фещенко, Н. А. Кулеш, В. Н. Лепаловский, К. Г. Балымов, В. О. Васьковский	803
Магнитный импеданс периодических частично профилированных многослойных пленочных структур	
Н. А. Бузников, Г. В. Курляндская	809

Структура, фазовые превращения и диффузия

Коррозионная стойкость сварных соединений ультрамелкозернистого псевдо-α-титанового сплава Ti–5Al–2V	
В. Н. Чувильдеев, А. В. Нохрин, П. В. Андреев, Н. Г. Сандлер, А. М. Бахметьев, М. М. Востоков, К. В. Лихницкий, В. И. Копылов, М. С. Болдин, Д. А. Гудзь, Н. Ю. Табачкова	816
Композиты с алюминиевой матрицей, упрочненные частицами Cu ₉ Al ₄ : механохимический синтез и консолидация методом электроискрового спекания	
Т. Ф. Григорьева, Д. В. Дудина, С. А. Петрова, С. А. Ковалева, И. С. Батраев, С. В. Восмериков, Е. Т. Девяткина, Н. З. Ляхов	824
Стабильность ультрамелкозернистой структуры аустенитных коррозионно-стойких сталей в процессе отжига	
М. В. Однобокова, А. Н. Беляков, Н. А. Еникеев, Р. О. Кайбышев	831

Прочность и пластичность

Исследование кратковременной высокотемпературной ползучести алюмоматричного композита Al-6Zn-2.5Mg-2Cu/10SiCp	
Н.Б.Пугачева, Д.И.Крючков, А.В.Нестеренко, С.В.Смирнов, В.П.Швейкин	838
Влияние высокотемпературной прокатки и отжига на структуру и свойства аморфного сплава на основе циркония	
А. Г. Фирсова, Н. Ю. Табачкова, А. И. Базлов	845

Ударно-волновые свойства и деформационная структура технически чистого титана	
А. В. Павленко, А. В. Добромыслов, Н. И. Талуц, С. Н. Малюгина, С. С. Мокрушин	851
Микромеханические характеристики поверхностного слоя метастабильной аустенитной стали, подвергнутой фрикционной обработке	
Р. А. Саврай, Ю. М. Колобылин, Е. Г. Волкова	858
Влияние микродобавки индия на структуру и упрочнение бинарных Al–Cu-сплавов	
П. К. Шуркин, Т. К. Акопян, Н. В. Летягин	866
Влияние термодеформационной обработки на структуру и механические свойства сплава Al3Ca1Cu1.5Mn	
Н. В. Летягин, П. К. Шуркин, З. Нгуен, А. Н. Кошмин	873
О влиянии внешнего напряжения на устойчивость трещины, расположенной вблизи диполя клиновых дисклинаций	
С. В. Кириков, В. Н. Перевезенцев, А. С. Пупынин	880

Поправка

886

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622.4:539.213.27:53.096:53.098

ТЕРМООБРАТИМОСТЬ МАГНИТНОГО ИМПЕДАНСА АМОРФНЫХ ЛЕНТ CoFeSiB

© 2021 г. Д. А. Букреев^{*a*, *, М. С. Деревянко^{*a*}, А. А. Моисеев^{*a*}, З. Лотфолахи^{*b*}, Г. В. Курляндская^{*b*, *c*}, А. В. Семиров^{*a*}}

^аИркутский государственный университет, ул. К. Маркса, 1, Иркутск, 664003 Россия ^bУниверситет Страны Басков, Лейоа, 48940 Испания ^cУральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия *e-mail: da.bukreev@gmail.com Поступила в редакцию 08.02.2021 г. После доработки 22.03.2021 г. Принята к публикации 22.03.2021 г.

Представлены результаты исследования термообратимости магнитоимпедансного эффекта в лентах Co_{68.5}Fe₄Si₁₅B_{12.5}. Для объяснения полученных результатов принимаются во внимание температурные изменения магнитоупругих свойств. Также обсуждается необходимость учета совместного влияния температуры и механических напряжений для решения вопросов повышения термообратимости сенсоров на основе магнитного импеданса.

Ключевые слова: магнитоимпеданс, аморфные сплавы, сенсоры, термостабильность сенсоров, термообратимость сенсоров

DOI: 10.31857/S0015323021080039

введение

Высокочастотные электромагнитные свойства аморфных магнитомягких сплавов проявляют высокую чувствительность к разнообразным внешним воздействиям, вызывающим изменение их магнитной проницаемости [1]. В частности, в проволоках, лентах и пленках при определенных условиях наблюдается высокий магнитоимпедансный эффект (МИ) [2, 3], который заключается в изменении полного электрического сопротивления (импеданса) под действием внешнего магнитного поля.

Несмотря на достаточно продолжительную историю изучения МИ, внимание исследователей к нему не ослабевает и в настоящее время, что обусловлено перспективами создания на основе этого эффекта высокочувствительных сенсоров магнитного поля [4-6], предназначенных, в том числе, для применения в биологии и медицине [7]. В последнее время уделяется повышенное внимание особенностям температурного поведения МИ [8, 9]. Исследования в этом направлении важны для определения температурных диапазонов термостабильности и термообратимости МИ-элементов [10, 11]. Последнее связано не только с релаксационными процессами при нагреве, но и с параметрами эффективной магнитной анизотропии в быстрозакаленных материалах, где существенное влияние могут иметь наведенная магнитная анизотропия, анизотропия формы и поверхностная магнитная анизотропия [12].

Под термостабильностью МИ в некотором диапазоне температур принято понимать отсутствие его значительных изменений при изменении температуры в этом диапазоне. Кроме того, важна термообратимость МИ, т.е. повторяемость значений при температуре *T* независимо от того, до какой температуры из температурного диапазона исследований нагревался или охлаждался МИ-элемент предварительно.

При обсуждении термостабильности и термообратимости МИ необходимо принимать во внимание, что МИ-сенсор – это сложное устройство, состоящее из разнородных материалов [5, 6, 13], имеющих в общем случае отличающиеся температурные коэффициенты теплового расширения. По этой причине изменение температуры будет приводить к изменению механических напряжений в МИ-элементе, влияя на его магнитную проницаемость, а значит – на выходной сигнал и термостабильность всего устройства [14, 15]. Например, в работе [15] было установлено, что в присутствии механических напряжений МИ ленты CoFeSiB термостабилен только при температурах, не превышающих 325 К. Последнее, вероятно, связано с тем, что магнитострикция при рассматриваемых температурах невелика.

Действие механических напряжений при повышенных температурах способно, в числе прочего, приводить к формированию наведенной магнитной анизотропии [16]. Это может значительно изменить МИ-отклик после охлаждения, влияя не только на термостабильность, но и на термообратимость характеристик МИ-элемента. К сожалению, вопросу влияния механических напряжений на термообратимость МИ не уделяется достаточное внимание.

В настоящей работе представлены результаты исследований термообратимости МИ аморфных лент CoFeSiB. Исследования проведены в широком диапазоне частот переменного тока.

ОБРАЗЦЫ

И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Аморфные ленты сплава $Co_{68.5}Fe_4Si_{15}B_{12.5}$ толщиной 24 мкм и шириной 710 мкм были получены методом быстрой закалки из расплава на вращающийся барабан. Для исследований использовали ленты, прошедшие термообработку при температуре 425 К в течение 8 ч в отсутствие дополнительных внешних воздействий [15]. Рентгенофазовый анализ выполнили на установке PANalytical X'Pert PRO X-ray Diffractometer в Cu K_{α} -излучении. Он показал, что образцы находятся в аморфном состоянии как сразу после получения, так и после термообработки.

Для исследования магнитных свойств и магнитного импеданса были подготовлены образцы длиной 30 мм. Магнитные свойства изучали индукционным методом в продольном магнитном поле, изменяющемся с частотой 1 кГц и амплитудой 1.5 кА/м.

Модуль импеданса образцов Z измеряли на разработанной ранее автоматизированной установке, описание которой представлено в работе [15]. Измерения Z проводили в диапазоне частот переменного тока возбуждения f от 0.1 до 100 МГц при действующем значении силы тока 1 мА. Внешнее магнитное поле H было ориентировано вдоль длинной стороны образца, его максимальная напряженность H_{max} составляла 12 кА/м.

Величину магнитоимпедансного эффекта рассчитывали следующим образом:

$$MI(H) = \frac{Z(H) - Z(H_{\text{max}})}{Z(H_{\text{max}})} \times 100\%,$$
 (1)

где Z(H) и $Z(H_{\text{max}})$ — модули импеданса в магнитных полях H и H_{max} , соответственно.

При исследовании термообратимости магнитоимпедансных характеристик МИ измеряли только при комнатной температуре в отсутствие механических напряжений. Перед этим образец в присутствии внешних растягивающих напряжений о_h нагревали до температуры T_h с последующим охлаждением до комнатной температуры. Как при нагреве, так и при охлаждении температуру изменяли со скоростью 3 К/мин. В результате этой процедуры образец оказывался в состоянии, которое для краткости обозначим $S(T_h; \sigma_h)$. Величина T_h принимала следующие значения: 315, 325, 345, 365, 385 и 405 К, а величина $\sigma_h - 0$, 175 и 350 МПа. За исходное принимали состояние S(405; 0), т.е. состояние, в котором оказывался образец после нагрева до 405 К с последующим охлаждением до комнатной температуры в отсутствие механических напряжений ($\sigma_h = 0$ МПа).

Для определения величины магнитострикции и ее зависимости от температуры измеряли МИ образца, предварительного переведенного в состояние S(405; 0). Измерения проводили в диапазоне температур от 295 до 405 К. При этом к образцу вдоль длинной стороны прикладывали растягивающие механические напряжения σ , максимальное значение которых достигало 410 МПа. Для расчета магнитострикции определяли приращение поля H_p (напряженность магнитного поля, соответствующая максимуму на зависимости MI(H)), вызванное изменением σ [17]. Предполагалось, что поле H_p близко к полю анизотропии. Также учитывали, что величина магнитострикции зависит от механических напряжений [18]:

$$\lambda_s = \lambda_{s0} - \beta\sigma, \tag{2}$$

где λ_{s0} — магнитострикция в отсутствие механических напряжений, β — коэффициент, обычно принимающий значение в диапазоне (1–6) × $\times 10^{-10}$ МПа⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Петли магнитного гистерезиса M(H) от состояния к состоянию изменяются очень слабо. Образцы во всех состояниях демонстрируют продольную эффективную анизотропию, их намагниченность насыщения и коэрцитивная сила равны приблизительно 560 кА/м и 65 А/м соответственно (рис. 1).

На рис. 2 приведены зависимости магнитоимпеданса от частоты переменного тока возбуждения. Во всем исследованном диапазоне частот переменного тока значения MI_{max} от состояния к состоянию изменяются не более чем на 1% (MI_{max} – это максимальное значение МИ во внешнем магнитном поле (см. рис. 3)). При этом независимо от состояния максимум на зависимости $MI_{max}(f)$ наблюдается на частотах f от 8 до 10 МГц, где MI_{max} достигает приблизительно 190%.

Частотные зависимости величины $MI_0 = MI(H = 0)$ от состояния к состоянию изменяются более заметно (рис. 2). Наиболее сильно зависимости $MI_0(f)$ отличаются друг от друга в диапазоне частот от 8 до 20 МГц. Например, разность зна-



Рис. 1. Петли гистерезиса аморфной ленты Co_{68.5}Fe₄Si₁₅B_{12.5}.

чений MI_0 , измеренных в состояниях S(405; 350) и S(405; 0), в этом диапазоне частот приближается к 10%.

Магнитоимпедансные полевые зависимости MI(H) на частотах переменного тока 1 МГц и выше независимо от состояния образца имеют восходящий участок в области малых магнитных полей (рис. 3). Это свидетельствует о том, что магнитная анизотропия кроме продольной (см. петли гистерезиса на рис. 1) также имеет и поперечную составляющую [16]. При этом МИ в нулевом поле MI_0 заметно выше нуля (см. также рис. 2). Учитывая это, можно сделать вывод, что поперечная составляющая невелика.

Зависимости MI(H), полученные при различных состояниях образца, заметно различаются в интервале полей от 0 до $\sim H_p$ (рис. 3). При более высоких напряженностях внешнего магнитного поля различия практически незаметны. Наряду со слабым изменением MI_{max} от состояния к состоянию (рис. 2) это свидетельствует о достаточно высокой термостабильности магнитоимпедансного эффекта при $H \ge H_p$.

Если сравнить состояния с одним и тем же значением T_h и разными σ_h , то можно видеть, что с увеличением σ_h величина H_p уменьшается, а MI_0 увеличивается (рис. 3а). То же самое наблюдается при сравнении состояний с одним и тем же значением σ_h , но увеличивающимся значением T_h (рис. 3б). Наиболее вероятной причиной описанного изменения зависимостей MI(H)от состояния к состоянию в обоих случаях является уменьшение поперечной составляющей эффективной магнитной анизотропии. Так, из результатов работы [15] следует, что чем меньше угол



Рис. 2. Частотные зависимости магнитоимпедансного эффекта в нулевом внешнем магнитном поле, MI_0 (закрашенные маркеры), и максимального магнитоимпедансного эффекта, MI_{max} (пустые маркеры), ленты $Co_{68.5}Fe_4Si_{15}B_{12.5}$.

между осью анизотропии и продольным направлением (осью ленты), тем больше MI_0 и меньше H_p .

Максимальное различие между зависимостями MI(H), полученными в различных состояниях образца, отмечается вблизи H = 0. При этом наименьшее значение MI_0 и наибольшее значение H_p наблюдается в случае образца, находящегося в состоянии S(405; 0) (рис. За). Принимая это во внимание, введем величину ΔMI_0 , представляющую собой разность между значением MI_0 в состоянии $S(T_h; \sigma_h)$ и значением MI_0 в состоянии S(405; 0):

$$\Delta MI_0(T_{\rm h};\sigma_{\rm h}) = MI_0(S(T_{\rm h};\sigma_{\rm h})) - MI_0(S(405;0)).$$
(3)

Зависимость этой величины от T_h при $\sigma_h =$ = const $\neq 0$, учитывая вышеописанное, позволяет качественно оценить изменение эффективной магнитной анизотропии образца после нагреваохлаждения. Видно, что с ростом T_h разность увеличивается, свидетельствуя об уменьшении поперечной составляющей эффективной магнитной анизотропии (рис. 4). При этом для всех значений T_h значение ΔMI_0 тем больше, чем больше σ_h , как это уже было отмечено для состояний *S*(405; 175) и *S*(405; 350).

Значения MI_0 в состояниях $S(T_h; 0)$ ($T_h = 315$, 325, 345, 365, 385, 405 K) отличаются друг от друга не более чем на 1%. Кроме того, если образец, находящийся в некотором состоянии $S(T_h; \sigma_h)$, нагревали без приложения механических напряжений до температуры $T \ge T_h$ и затем охлаждали до комнатной температуры, то отличие МИ в полученном состоянии от такового в состоянии S(405; 0) не превышало 1% во всем исследованном диапазоне частот переменного тока и напряженностей



Рис. 3. Зависимости МИ от напряженности внешнего магнитного поля, H, полученные на частоте переменного тока 8 МГц в состояниях ленты Co_{68.5}Fe₄Si₁₅B_{12.5}: (a) с одинаковыми T_h , но разными σ_h (на вставке: в диапазоне H от -12 до 12 кА/м); (б) с одинаковыми σ_h , но разными T_h .

внешнего магнитного поля. Таким образом, если на ленту при нагреве—охлаждении не воздействуют механические напряжения, ее МИ показывает достаточно высокую термообратимость. На это также обращали внимание в работе [15]. Более того, это свидетельствует о незначительности необратимых структурных изменений в исследованном диапазоне температур.

По-видимому, важную роль в том, что ΔMI_0 тем больше, чем больше σ_h , играют магнитоупругие свойства ленты. В свою очередь, рост ΔMI_0 с увеличением T_h обусловлен, возможно, соответствующей зависимостью магнитоупругих свойств от температуры.

Для проверки этого предположения были проведены измерения магнитострикции. Измерения показали, что магнитострикция положительна и с ростом температуры ее значение увеличивается (рис. 5). При этом в диапазоне температур от 295 до 325 К, в котором наблюдается наилучшая термообратимость МИ (рис. 4), значение λ_{s0} не превышает 0.3×10^{-7} . Сравнение зависимостей $\Delta MI_0(T_h)$ и $\lambda_{s0}(T)$ (рис. 4 и 5), показывает, что они имеют схожий характер.

Из-за положительной магнитострикции намагниченность ориентируется вдоль линии действия растягивающих механических напряжений, т.е. вдоль длинной стороны образца. При фиксиро-



Рис. 4. Зависимости величины ΔMI_0 , рассчитанной по формуле (3), от температуры T_h для двух значений σ_h .

ванном значении T_h угол между намагниченностью и длинной стороной образца тем меньше, чем больше σ_h . С другой стороны, магнитострикция с повышением температуры увеличивается, поэтому при фиксированном механическом напряжении увеличение $T_{\rm h}$ будет иметь тот же результат, что и увеличение о_ь при фиксированной температуре. По-видимому, ориентация намагниченности, наведенная растягивающими напряжениями, при охлаждении "закрепляется" [16]. Это проявляется как уменьшение поперечной составляющей эффективной магнитной анизотропии. О последнем, как отмечено выше, свидетельствуют характерные изменения магнитоимпедансных зависимостей с ростом σ_h и T_h , а именно: увеличение MI_0 и уменьшение *H*_р (рис. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, была исследована термообратимость магнитного импеданса аморфных лент $Co_{68.5}Fe_4Si_{15}B_{12.5}$ при комнатной температуре, после нагрева до температур из ряда 315, 325, 345, 365, 385, 405 К в присутствии растягивающих напряжений (0, 175 и 350 МПа).

Обнаружено, что после нагрева без приложения механических напряжений магнитный импеданс демонстрирует высокую термообратимость независимо от температуры, до которой нагревали ленту.

После нагрева в присутствии механических напряжений изменение магнитного импеданса тем значительнее, чем больше механические напряжения и выше температура. Так, после нагрева до 405 К при 350 МПа изменение магнитного импеданса достигало 10%.



Рис. 5. Температурная зависимость магнитострикции ленты Co_{68.5}Fe₄Si₁₅B_{12.5}.

Показано, что обнаруженное влияние механических напряжений и температуры нагрева на термообратимость связано с температурной зависимостью магнитострикции, монотонно возрастающей в исследованном диапазоне температур.

Для достижения приемлемой термообратимости функциональных характеристик МИ-сенсора в диапазоне температур, воздействию которых он будет подвергаться при хранении, транспортировке и эксплуатации. можно использовать МИ-элементы с малой магнитострикцией в этом диапазоне температур, либо подбирать для МИ-сенсора материалы, коэффициенты теплового расширения которых близки к таковому у МИ-элемента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука. 1982. 621 с.
- 2. Beach R.S., Berkowitz A.E. Sensitive field- and frequencydependent impedance spectra of amorphous FeCoSiB wire and ribbon (invited) // J. Appl. Phys. 1994. V. 76. P. 6209-6213.
- 3. Antonov A.S., Gadetskii S.N., Granovskii A.B., D'yachkov A.L., Paramonov V.P., Perov N.S., Prokoshin A.F., Usov N.A., Lagar'kov A.N. Giant magnetoimpedance in amorphous and nanocrystalline multilayers // Phys. Met. Metallogr. 1997. V. 83. P. 612-618.
- 4. Makhotkin V.E., Shurukhin B.P., Lopatin V.A., Marchukov P.Y., Levin Y.K. Magnetic field sensors based on amorphous ribbons // Sensors Actuators A Phys. 1991. V. 27. P. 759–762.
- 5. Kanno T., Mohri K., Yagi T., Uchiyama T., Shen L.P. Amorphous wire MI micro sensor using C-MOS IC multivibrator // IEEE Trans. Magn. 1997. V. 33. P. 3358-3360.
- García-Chocano V.M., García-Miquel H. DC and AC 6. linear magnetic field sensor based on glass coated amor-

789

phous microwires with Giant Magnetoimpedance // J. Magn. Magn. Mater. 2015. V. 378. P. 485–492.

- Blyakhman F., Buznikov N., Sklyar T., Safronov A., Golubeva E., Svalov A., Sokolov S., Melnikov G., Orue I., Kurlyandskaya G. Mechanical, Electrical and Magnetic Properties of Ferrogels with Embedded Iron Oxide Nanoparticles Obtained by Laser Target Evaporation: Focus on Multifunctional Biosensor Applications // Sensors. 2018. V. 18. P. 872.
- Moiseev A.A., Bukreev D.A., Derevyanko M.S., Kudryavtsev V.O., Larrãnaga A., Kurlyandskaya G.V., Semirov A.V. Temperature Dependence of Magnetoimpedance Effect of a Composite Wire with Induced Magnetic Anisotropy // Phys. Met. Metallogr. 2020. V. 121. P. 429–433.
- Bukreev D.A., Derevyanko M.S., Moiseev A.A., Kuz'mina A.S., Kurlyandskaya G.V., Semirov A.V. Magnetic Properties and High-Frequency Impedance of Nanocrystalline FeSiBNbCu Ribbons in a 300 to 723 K Temperature Range // Phys. Met. Metal. 2020. V. 121. P. 949–954.
- Malátek M., Ripka P., Kraus L. Temperature offset drift of GMI sensors // Sensors Actuators A Phys. 2008. V. 147. P. 415–418.
- Nabias J., Asfour A., Yonnet J.-P. Temperature effect on GMI sensor: Comparison between diagonal and off-diagonal response // Sensors Actuators A Phys. 2019. V. 289. P. 50–56.
- 12. Serikov V.V., Kleinerman N.M., Volkova E.G., Lukshina V.A., Potapov A.P., Svalov A.V. Structure and magnetic properties of nanocrystalline FeCuNbSiB alloys

after a thermomechanical treatment // Phys. Met. Metal. 2006. V. 102. P. 268–273.

- Beato-López J.J., Urdániz-Villanueva J.G., Pérez-Landazábal J.I., Gómez-Polo C. Giant Stress Impedance Magnetoelastic Sensors Employing Soft Magnetic Amorphous Ribbons // Materials. 2020. V. 13. P. 2175.
- Semirov A.V., Bukreev D.A., Moiseev A.A., Kudryavtsev V.O., Derevyanko M.S. Influence of thermo-stress factor on magnetoimpedance of soft magnetic materials // 2010 11th Int. Conf. Semin. Micro/Nanotechnologies Electron Devices, IEEE. 2010. P. 47–49.
- Bukreev D.A., Derevyanko M.S., Moiseev A.A., Semirov A.V., Savin P.A., Kurlyandskaya G.V. Magnetoimpedance and Stress-Impedance Effects in Amorphous CoFeSiB Ribbons at Elevated Temperatures // Materials. 2020. V. 13. P. 3216.
- Kurlyandskaya G.V., Vázquez M., Muñoz J.L., García D., McCord J. Effect of induced magnetic anisotropy and domain structure features on magnetoimpedance in stress annealed Co-rich amorphous ribbons // J. Magn. Magn. Mater. 1999. V. 196–197. P. 259–261.
- 17. *Knobel M., Gómez-Polo C., Vázquez M.* Evaluation of the linear magnetostriction in amorphous wires using the giant magneto-impedance effect // J. Magn. Magn. Mater. 1996. V. 160. P. 243–244.
- Barandiarán J.M., Hernando A., Madurga V., Nielsen O.V., Vázquez M., Vázquez-López M. Temperature, stress, and structural-relaxation dependence of the magnetostriction in (Co_{0.94}Fe_{0.06})₇₅Si₁₅B₁₀ glasses // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. P. 5066–5071.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 669.74'1'71:538.958

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА ГЕЙСЛЕРА Mn₂FeAl С β-Mn-СТРУКТУРОЙ

© 2021 г. Е. И. Шредер^{*a*, *}, А. А. Махнев^{*a*}, А. В. Лукоянов^{*a*, *b*}, Л. А. Сташкова^{*a*}, Ю. И. Кузьмин^{*a*}, А. А. Семянникова^{*a*}, В. В. Марченков^{*a*, *b*}

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

> **e-mail: shreder@imp.uran.ru* Поступила в редакцию 26.02.2021 г. После доработки 19.03.2021 г. Принята к публикации 22.03.2021 г.

Проведены исследования структуры и оптических свойств сплава Гейслера Mn_2 FeAl. Показано, что сплав кристаллизуется в структуру типа β -Mn. Обнаружено аномальное для металлических систем поведение оптической проводимости сплава в ИК-области спектра — отсутствие вклада от внутризонного поглощения и наличие интенсивного межзонного поглощения. Показано, что такое поведение обусловлено особенностями электронной структуры — уровень Ферми находится в области высокой плотности состояний, образованной *d*-состояниями атомов Mn и Fe.

Ключевые слова: сплавы Гейслера, оптические свойства, электронная структура **DOI:** 10.31857/S0015323021080143

введение

Сплавы Гейслера на основе марганца Mn₂MeZ (Ме – переходный металл, Z – элемент III–V группы) привлекают большое внимание благодаря необычным магнитным свойствам, имеют разнообразные и сложные магнитные фазовые диаграммы [1-6]. Ферримагнитный порядок и отсутствие инверсионной симметрии в некоторых сплавах Гейслера приводят к появлению новых свойств, которые отсутствуют в ферромагнитных центросимметричных структурах Гейслера, таких как неколлинеарный магнетизм, топологический эффект Холла [7]. Все это делает данные сплавы перспективными для применения в спинтронных устройствах.

Структурой сплавов Гейслера обычно считается упорядоченная $L2_1$ кубическая структура (пространственная группа *Fm*-3*m*, 225). Однако зонные расчеты для некоторых сплавов, в частности, Mn_2FeAl , показали, что энергетически более выгодной является инверсная структура *X*-типа (пространственная группа *F*-43*m*, 216) [3, 5]. При этом формируется электронная структура полуметаллического ферромагнетика (ПМФ). В то же время экспериментальные исследования Mn_2FeAl показывают формирование геометрически фрустрированной структуры типа β-Mn (пространственная группа *P*4₁32, 213) с антиферромагнитным упорядочением [1, 8]. Зонные расчеты, выполненные для различных случаев окружения атомов Mn, Fe и Al показали, что β -Mn-структура становится более выгодной из-за более низкой полной энергии [1].

Ранее были исследованы электрические, магнитные и гальваномагнитные свойства сплавов Гейслера Mn₂MeAl (Me = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) [2]. Было показано, что рассматриваемые сплавы демонстрируют сильный ферромагнетизм либо скомпенсированный ферримагнетизм, причем возможны фазовые переходы с изменением магнитной структуры. Сплав Mn₂FeAl имеет аномальное для металлов поведение электросопротивления - имеются участки положительного, отрицательного или нулевого температурного коэффициента (ТКС) в разных температурных интервалах. Наличие отрицательного ТКС может указывать на близость к состоянию спинового бесщелевого полупроводника (СБП) с исчезающе малой энергетической щелью [9-11]. На близость к состоянию СБП может также указывать линейное по магнитному полю отрицательное магнитосопротивление, которое наблюдали при T = 4.2 К в [2]. Измерения эффекта Холла показали, что основным типом носителей являются дырки, а оценки концентрации носителей тока дают значение, типичное для металлов $n \approx 1.5 \times 10^{22}$ см⁻³ [2]. Поведение М(Н) свидетельствует о близком к нулю полном моменте сплава Mn₂FeAl [2, 8]. На кривой температурной зависимости намагниченности обнаружены особенно-



Рис. 1. Дифрактограмма порошка сплава Mn_2 FeAl. Экспериментально полученная дифрактограмма (точки), расчет по методу Ритвельда (черная линия), положение брэгговских рефлексов (штрихи) и разница между расчетной и экспериментальной кривой (синяя линия).

сти, которые коррелируют с особенностями на кривой электросопротивления $\rho(T)$, и это может быть проявлением фазовых переходов с изменением магнитной структуры [2].

Целью настоящей работы было выполнение структурных исследований, получение информации об электронной структуре из экспериментального исследования оптических свойств сплава Mn₂FeAl, их интерпретация на основе зонных расчетов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплав Mn_2 FeAl был выплавлен в индукционной печи в атмосфере очищенного аргона. Затем образец был отожжен в течение 72 ч при $T = 650^{\circ}$ C в атмосфере аргона с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 100 град/ч. По данным энерго-дисперсионной спектроскопии (EDAX) состав сплава $Mn_{1.99}$ Fe_{0.94}Al_{1.07} [2].

Рентгеноструктурные исследования проведены на дифрактометре высокого разрешения Етругеап, в фильтрованном Cu K_{α} -излучении ($\lambda = 1.54$ Å) в интервале углов 17°–95° с шагом сканирования 0.02°. Рентгеновский фазовый анализ выполнен в программе FullProf.

Зеркальная поверхность для оптических исследований получена шлифованием образца на микропорошках карбида бора разной дисперсности и полированием на окиси хрома.

Измерения действительной $\varepsilon_1(\omega)$ и мнимой $\varepsilon_2(\omega)$ части диэлектрической проницаемости выполнены эллипсометрическим методом Битти при комнатной температуре на воздухе в интервале спектра 0.07—5 эВ. Точность измерений составляла 2—5% в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра. Оптическая проводимость вычислена по формуле $\sigma(\omega) = \varepsilon_2 \omega/4\pi$, где ω – циклическая частота световой волны.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура

В литературе приводятся различные теоретические расчеты, которые предсказывают формирование в сплаве Mn₂FeAl структуры β-Mn типа, а также инверсной структуры Х-типа (пространственная группа F-43m) при меньших объемах ячейки [1]. Структура L2₁ в сплаве Mn_2 FeAl наименее стабильна по данным имеющихся теоретических расчетов [1, 12]. Поэтому было важно определить кристаллическую структуру данного конкретного образна. Рентгеновский фазовый анализ при комнатной температуре показал, что сплав Mn₂FeAl является однофазным и обладает кубической кристаллической структурой типа β-Mn с параметром решетки a = 6.357 Å (рис. 1). Уточнение экспериментальных данных методом Ритвельда было выполнено в рамках пространственной группы P4₁32 с распределением атомов по различным позициям согласно [1]. Элементарная ячейка структуры β-Мп содержит 20 атомов, которые распределены по двум неэквивалентным позициям: 8с и 12d [13]. На начальном этапе уточнения в позиции 8с находилось 2 атома Al, 4 Fe и 2 Mn, тогда как в позиции 12d – 3 Al, 1 Fe, 8 Mn. На заключительном этапе установлено, что позиция 8с занята преимущественно железом и алюминием, 12d марганцем. Данные результаты находятся в хорошем согласии с результатами работы [1].

Электронная структура

Расчеты электронной структуры сплава Гейслера Mn_2 FeAl со структурой типа β -Mn были выполнены в компьютерном пакете программ Quantum Espresso [14] с использованием обменно-корреляционного потенциала в стандартном приближении локальной плотности (LDA). В расчетах были использованы стандартные потенциалы типа pz, в отличие от потенциалов типа pbe, использованных в работе [1]. Достаточную сходимость в цикле самосогласования обеспечивали заданным энергетическим пределом для плоских волн. равным 60 Rv. Для интегрирования в обратном пространстве использована сетка из $8 \times 8 \times 8$ *k*-точек. В базис орбитальных состояний были включены 4s-, 4p-, 3d-состояния переходных металлов марганца и железа, 3s-, 3pи 3d-состояния алюминия. В решении, полученном в приближении LDA, все ионы обладают практически нулевыми магнитными моментами,



Рис. 2. Кривые плотности состояний N(E) для системы зон со спинами по (↑) и против (↓) направления намагниченности.

в результате электронные состояния характеризуются крайне малой спиновой поляризацией. Это согласуется с результатами магнитных измерений, указывающими на близкий к нулю полный момент сплава Mn₂FeAl [2, 8]. Кривые плотности состояний N(E) сплава приведены на рис. 2. Из рисунка видно, что 3*d*-состояния Mn и Fe формируют общую *d*-зону шириной ~5 эВ. Уровень Ферми расположен в этой области, плотность состояний на E_F высокая. Плотность 3s-, 3p-состояний атомов Al, 4s-, 4p-состояний атомов Mn и Fe невысокая, распределена по широкой области энергий.

Внутризонное поглощение

Дисперсионные кривые $\varepsilon_1(\omega)$, $\varepsilon_2(\omega)$ в ИК-области представлены на рис. 3. Наблюдается монотонный рост ε_2 и $|\varepsilon_1|$ с увеличением длины волны падающего света, что указывает на металлический характер их зависимости. Действительная $\varepsilon_1(\omega)$ и мнимая $\varepsilon_2(\omega)$ части включают в себя межзонные переходы, которые неизбежно искажают дисперсию, обусловленную внутризонным поглощением.

Из анализа зависимости $1/\epsilon_1 = f(\omega^2)$ в ИК-области, где преобладающим является вклад от внутризонного поглощения, можно определить плазменную частоту Ω электронов проводимости [15]. В длинноволновой области имеется участок, на котором данная зависимость описывается прямой линией (вставка на рис. 3). Наклон прямой соответствует отношению $1/\Omega^2$ и позволяет оценить квадрат плазменной частоты электронов проводимости как $\Omega^2 \sim 0.9 \times 10^{30}$ с⁻².



Рис. 3. Дисперсия действительной ε_1 и мнимой ε_2 части диэлектрической проницаемости сплава Mn₂FeAl. На вставке – зависимость $1/\varepsilon_1 = f(\omega^2)$.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 8 2021



Рис. 4. Оптическая проводимость сплава Mn₂FeAl: а) эксперимент и разложение кривой на Лоренцовские пики. На вставке – более подробно ИК область; б) расчетная кривая, показаны вклады от переходов с участием *d*-состояний на один неэквивалентный атом.

Для кубических кристаллов квадрат плазменной частоты Ω^2 определяется скоростью электронов υ на поверхности Ферми, которая в свою очередь связана с плотностью состояний на уровне

Ферми: $\Omega^2 = \frac{e^2}{3\pi^2\hbar} \int \upsilon dS_F$, $N(E_F) = \frac{1}{4\pi^3\hbar} \int \frac{dS_F}{\upsilon}$ [15]. На уровне Ферми, согласно зонным расчетам, отмечена высокая плотность состояний, образованная вкладами *d*-состояний атомов Mn и Fe (рис. 2). Поэтому естественно ожидать низкие значения квадрата плазменной частоты Ω^2 и связанной с ней эффективной концентрации свободных носителей $N_{э\phi} = \Omega^2 m/(4\pi e^2) \sim 3 \times 10^{20}$ см⁻³ (*e*, *m* – заряд и масса свободного электрона).

Межзонное поглощение

Основной особенностью спектра оптического поглощения сплава Mn_2FeAl является отсутствие друдевского подъема на кривой $\sigma(\omega)$, вплоть до границы исследованного диапазона (рис. 4а). Такое поведение является аномальным для металлических систем. Ранее аномальное поведение $\sigma(\omega)$ было многократно замечено для большой группы сплавов Гейслера, например, Fe₂VAl, $Mn_{1.8}Co_{1.2}Al$, Co₂MnAl, Mn_2CrAl и было связано с наличием энергетической щели в зонном спектре в одной или обеих спиновых подсистемах [16–20].

В пределе $\omega \to 0$ оптическая проводимость должна выйти на статическую проводимость. Согласно данным по электросопротивлению [2], статическая проводимость сплава Mn₂FeAl при комнатной температуре $\sigma_{cr} = 17.5 \times 10^{14} \, c^{-1}$. Это значение отмечено точкой на оси ординат на рис. 4а. Видим, что в пределе $\omega \to 0$ оптическая проводимость должна еще снизиться.

Кривая оптической проводимости имеет несколько пиков, поэтому выполним ее разложение на лоренцовские пики (пунктирные линии на рис. 4а). Данное разложение показало, что полоса поглощения может быть представлена суммой вкладов 10 осцилляторов.

Дисперсия оптической проводимости $\sigma(\omega)$ определяется структурой электронного зонного спектра вещества, поэтому выполним ее анализ на основе вычислений зонного спектра и плотности состояний N(E) (рис. 2). По методу, предложенному Берглундом и Спайсером [21], определим вклады в оптическую проводимость от различных межзонных переходов (рис. 4б). Заметим, что данные вычисления носят качественный характер, поскольку выполнены в предположении равной вероятности всех межзонных переходов, как прямых, так и непрямых.

Расчеты показывают наличие интенсивного межзонного поглощения, начиная практически с нулевой энергии. Из рисунка видно, что теоретические кривые межзонной части оптической проводимости сплава (рис. 4б) в основных своих чертах согласуются с экспериментальной кривой (рис. 4а). Наличие пиков поглощения в ИК-области спектра указывает на существование низкоэнергетических щелей в зонном спектре сплавов, предсказанных зонными расчетами. Имеется согласие теории и эксперимента по энергетическому положению полосы межзонного поглощения во всем исследованном диапазоне спектра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнены расчеты электронной структуры и проведены исследования оптических свойств сплава Гейслера Mn₂FeAl со структурой β-Mn.

Зонные расчеты показывают формирование общей *d*-зоны атомов Mn и Fe шириной ~5 эB, при этом электронные состояния характеризуются крайне малой спиновой поляризацией. Уровень Ферми находится в области высокой плотности состояний.

Обнаружено аномальное поведение оптической проводимости сплава в ИК-области спектра — отсутствие вклада от внутризонного поглощения и наличие интенсивного межзонного поглощения.

Полученная картина зонного спектра позволяет дать качественное объяснение особенностей оптического спектра поглощения и дисперсии диэлектрической проницаемости. Показано, что низкая концентрация носителей заряда и наличие пиков межзонного поглощения в ИК-области определяется структурой энергетических зон.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема "Электрон", № АААА-А18-118020190098-5) при поддержке РФФИ и ДНТ в рамках научного проекта № 19-52-45008 и Правительства Российской Федерации (постановление № 211, контракт № 02.А03.21.0006). Структурные исследования выполнены в отделе рентгеноструктурного анализа центра коллективного пользования ИФМ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Dash Sh., Lukoyanov A.V., Nancy, Mishra D., Mohammed Rasi U.P., Gangineni R.B., Vasundhara M., Patra A.K. Structural stability and magnetic properties of Mn₂FeAl alloy with a β-Mn structure // JMMM. 2020. V. 513. P. 167205.
- Марченков В.В., Ирхин В.Ю., Перевозчикова Ю.А., Терентьев П.Б., Семянникова А.А., Марченкова Е.Б., Eisterer М. Кинетические свойства и полуметаллический магнетизм в сплавах Гейслера Mn₂YAl // ЖЭТФ. 2019. Т. 155. Вып. 6. С. 1083–1090.
- Wollmann L., Chadov S., Kübler J., Felser C. Magnetism in cubic manganese-rich Heusler compounds // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. P. 214420.
- Yang Z.J., Gao Q.H., Xiong H.N., Shao J.X., Wang X.W., Xu Z.J. Pressure-induced magnetic moment abnormal increase in Mn₂FeAl and non-continuing decrease in Fe₂MnAl via first principles // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 16522.
- Luo H.Z., Zhang H.W., Zhu Z.Y., Ma L., Xu S.F., Wu G.H., Zhu X.X., Jiang C.B., Xu H.B. Half-metallic properties for the Mn₂FeZ (Z = Al, Ga, Si, Ge, Sb) Heusler alloys: A first-principles study // J. App. Phys. 2008. V. 103. P. 083908.
- Jum'h I., Sâad essaoud S., Baaziz H., Charifi Z., Telfah A. Electronic and Magnetic Structure and Elastic and Thermal Properties of Mn2-Based Full Heusler Alloys // J. Superconductivity and Novel Magnetism. 2019. V. 32. P. 3915–3926. https://doi.org/10.1007/s10948-019-5095-3

- 7. Felser C., Wollmann L., Chadov S., Fecher G.H., and Parkin S.S.P. Basics and prospective of magnetic Heusler compounds // APL Mat. 2015. V. 3. P. 041518.
- Gavrikov I., Seredina M., Zheleznyy M., Shchetinin I., Karpenkov D., Bogach A., Chatterjee R., Khovaylo V. Magnetic and transport properties of Mn₂FeAl // JMMM. 2019. V. 478. P. 55–58.
- Irkhin V.Yu. and Katsnelson M.I. Temperature dependences of resistivity and magnetoresistivity for half-metallic ferromagnets. // Eur. Phys. J. B. 2002. V. 30. P. 481.
- Marchenkov V.V., Kourov N.I., and Irkhin V.Yu. Half-Metallic Ferromagnets and Spin Gapless Semiconductors // Phys. Met. Metal. 2018. V. 119. P. 1321.
- 11. Marchenkov V.V., Irkhin V.Yu., and Perevozchikova Yu.A. Peculiarities of Electronic Transport and Magnetic State in Half-Metallic Ferromagnetic and Spin Gapless Semiconducting Heusler Alloys // Phys. Met. Metallogr. 2019. V. 120. № 13. P. 1325–1332.
- Luo H., Zhu Z., Ma L., Xu S., Zhu X., Jiang C., Xu H., Wu G. Effect of site preference of 3d atoms on the electronic structure and half-metallicity of Heusler alloy Mn₂YAl // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41. P. 055010.
- Shoemaker C.B., Shoemaker D.P., Hopkins T.E., Yindepit S. Refinement of the structure of β-manganese and of a related phase in the Mn–Ni–Si system // Acta Cryst. B. 1978. V. 34. P. 3573–3576.
- Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G.L., Cococcioni M., Dabo I., Dal Corso A., de Gironcoli S., Fabris S., Fratesi G., Gebauer R., Gerstmann U., Gougoussis C., Kokalj A., Lazzeri M., Martin-Samos L., Marzari N., Mauri F., Mazzarello R., Paolini S., Pasquarello A., Paulatto L., Sbraccia C., Scandolo S., Sclauzero G., Seitsonen A.P., Smogunov A., Umari P., Wentzcovitch R.M. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 395502.
- 15. Соколов А.В. Оптические свойства металлов. М: ГИФМЛ, 1961. 464 с.
- 16. Шредер Е.И., Свяжин А.Д., Махнев А.А. Эволюция электронной структуры и оптических свойств сплавов Гейслера на основе железа // Оптика и спектроскопия. 2015. Т. 119. № 5. С. 96–100.
- Шредер Е.И., Махнев А.А., Лукоянов А.В., Суреш К.Г. Оптические свойства и электронная структура сплавов Гейслера Co₂TiGe и Co₂TiSn // ФММ. 2017. Т. 118. С. 1012–1016.
- Шредер Е.И., Махнев А.А., Лукоянов А.В., Марченков В.В. Электронная структура и оптические свойства сплава Mn_{1.8}Co_{1.2}Al и состояние спинового бесщелевого полупроводника // ΦMM. 2018. Т. 119. С. 1127–1131.
- Шредер Е.И., Кириллова М.М., Дякина В.П. Оптические, электрические свойства и электронные характеристики сплавов Co₂MnZ (Z = Al, Ga, Si, Sn, Sb) // ФММ. 1996. Т. 81. Вып. 4. С. 82–90.
- Шредер Е.И., Лукоянов А.В., Махнев А.А., Даш Ш., Патра А., Васундхара М. Электронная структура и оптические свойства сплава Гейслера Mn₂CrAl // ФММ. 2020. Т. 121. С. 589–593.
- 21. Berglund C.N. and Spicer W.E. Photoemission Studies of Copper and Silver: Experiment. // Physical Rev. 1964. V. 136. № 4A. P. A1044–A1064.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622.4

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ЭВТЕКТОИДНОЙ СТАЛИ С РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ ПЕРЛИТА

© 2021 г. Е. А. Щапова^{*a*, *}, А. Н. Сташков^{*a*}, С. В. Афанасьев^{*a*}, А. П. Ничипурук^{*a*}

^аИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия *e-mail: schapova@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 04.03.2021 г. После доработки 09.04.2021 г. Принята к публикации 12.04.2021 г.

Показано, что в эвтектоидной стали размер и форма цементитных включений определяет магнитные свойства как в недеформированном, так и в пластически деформированном состояниях. Установлено, что в недеформированном состоянии коэрцитивная сила у стали с тонкопластинчатым перлитом наибольшая, а у стали с грубопластинчатым перлитом — наименьшая. Пластическая деформация растяжением приводит к увеличению коэрцитивной силы и уменьшению остаточной индукции и максимальной магнитной проницаемости образцов. Появление перегиба или второго максимума на полевых зависимостях магнитной восприимчивости, измеренных вдоль направления деформации, указывает на возникновение магнитной текстуры типа "легкая плоскость", вызванной остаточными напряжениями сжатия. Рассчитанные значения полей наведенной магнитной анизотропии образцов из эвтектоидной стали с различной морфологией перлита в исходном недеформированном состоянии составили от 10.4 до 19.1 А/см. В пластически деформированных образцах наблюдали увеличение поля наведенной магнитной анизотропии, а значит, и внутренних остаточных напряжений по сравнению с недеформированным состоянием.

Ключевые слова: эвтектоидная сталь, глобулярный перлит, пластинчатый перлит, магнитные свойства, поле наведенной магнитной анизотропии

DOI: 10.31857/S0015323021080131

введение

Стали с перлитной структурой широко применяются на практике для изготовления рельсов, проволоки и арматуры, различных инструментов [1]. В последнее время такие стали вызывают большой интерес исследователей, поскольку их потенциал по повышению прочностных и других важных для эксплуатации свойств реализован не в полной мере [2]. Известно, что в зависимости от проведенных технологических операций (термическая обработка, термомеханическая обработка [3]) эвтектоидная сталь может обладать структурой пластинчатого и глобулярного перлита. Возможны и некоторые промежуточные варианты, о которых упоминается, например, в [2]. Морфологические особенности перлита определяют свойства конечного продукта. Так, например, обладая структурой пластинчатого перлита, изделие будет обладать повышенной прочностью, но низкой пластичностью и высокой хрупкостью. Более того, свойства в значительной мере будут зависеть от межпластинчатого расстояния [4, 5]. При этом в работе [6] сказано об открытии новой микроструктурной составляющей эвтектоидных сталей — перлитной псевдоколонии, которая характеризуется

отсутствием ориентирования пластин колонии вдоль направления проката.

Поскольку перлит представляет собой ферритную матрицу с выделениями цементита, цементит как структурная составляющая перлита играет важную роль в формировании магнитных свойств. В работе [7] было показано, что коэрцитивная сила перлитных сталей в значительной мере определяется структурным состоянием цементита. Установлено, что цементит, способный иметь разную форму и размеры, в некоторых случаях может иметь неоднозначную зависимость коэрцитивной силы от степени деформации. Поскольку на коэрцитивную силу перлитных сталей оказывает влияние не только степень деформации, но и размер и форма цементита, остро стоит вопрос о возможности количественной оценки остаточных напряжений в таких сталях.

Интерес к этому вопросу проявляли, например, авторы работы [8], исследовавшие гистерезисные свойства, магнитострикцию и обратимую магнитную проницаемость при воздействии на образец из перлитной стали переменных одноосных растягивающих нагрузок. Авторы статьи да-

ли объяснение поведению магнитных свойств при напряжениях выше и ниже предела текучести с точки зрения движения доменов и скоплений дислокаций. В исследовании дано качественное объяснение магнитоупругого эффекта, но не провелено количественной оценки внутренних механических напряжений. В работе [9] было установлено, как изменяются магнитные свойства перлитных сталей с вариацией содержания углерода в зависимости от степени пластической деформации. Для каждой из исследованных сталей были построены зависимости магнитных свойств от степени пластической деформации. Измерены полевые зависимости дифференциальной проницаемости для каждого значения деформации. В этом исследовании были выявлены особенности полевых зависимостей дифференциальной проницаемости для деформированных образцов: наличие двух максимумов (перегибов) в области положительных и отрицательных полей. Методика количественной оценки остаточных механических напряжений в низкоуглеродистых сталях, основанная на математическом анализе полевых зависимостей обратимой магнитной проницаемости, была разработана нашим коллективом [10, 11].

Анализ научной литературы показал, что много внимания уделено изучению фундаментальных свойств перлитных сталей при вариации их химического состава и напряженного состояния. Тем не менее до сих пор остается открытым вопрос о влиянии морфологии перлита на магнитные свойства стали эвтектоидного состава, где в отличие от до- и заэвтектоидных сталей в структуре присутствует только эвтектоидная смесь феррита и цементита – перлит. Кроме того, не уделено внимание возможности количественной оценки механических напряжений в перлитных сталях с различной формой и размерами цементитных включений по магнитным параметрам. Цель данной работы заключается в исследовании магнитных свойств эвтектоидной стали с различной морфологией перлита в недеформированном, а также в пластически деформированном растяжением состояниях, и количественной оценке поля наведенной магнитной анизотропии, пропорционального остаточным механическим напряжениям в стали.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Образцы для исследований были изготовлены из стали эвтектоидного состава (С 0.75–0.84%; Si 0.17–0.33%; P < 0.03%; S < 0.028%; Cr < 0.2%; Ni < < 0.25%; Cu < 0.25%; Fe остальное). Размеры образцов составляли 2 × 8 × 250 мм³. Образец № 1 имел глобулярную форму перлита. Структура пластинчатого перлита (образец № 2) получена путем термической обработки стали с глобулярным перлитом: 1050°С, 3 мин \rightarrow 650°С, 1 ч \rightarrow охлаждение на воздухе. Пластинчатая форма перлита образца № 3 была достигнута в заводских условиях при изготовлении (режимы изготовления не разглашаются).

Измерение магнитных свойств исследуемых образцов (коэрцитивной силы H_c , остаточной индукции B_r , максимальной магнитной проницаемости μ_{max}) проводили на установке Remagraph C-500 компании Magnet-Physik Dr Streingroever GmbH (погрешность измерения магнитного поля – 2%, индукции – 1%).

Микроструктура образцов исследована с помощью оптического микроскопа Olympus GX-51. Пластическая деформация растяжением проведена на машине для механических испытаний Instron 5982 в центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН. Скорость деформации – 2 мм/мин, максимальное относительное удлинение образцов – 1.5%. Величина относительного удлинения 1.5% была выбрана из тех соображений, что основные изменения свойствах происходят до относительных удлинений 1.5–2%.

Измерение твердости по Виккерсу проведено на установке Zwick ZHV 30. На каждом образце было сделано 10 уколов, с выдержкой каждого в течение 10 с. Нагрузка принимала значения 9.8, 49.03 и 98.07 Н. Погрешность измерения не превышала 4%.

Разделение вкладов в процесс перемагничивания от смещения 90- и 180-градусных доменных границ и количественная оценка полей наведенной магнитной анизотропии выполнены по модели, предложенной в работе [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Структурные исследования

Известно, что микроструктура обуславливает магнитные и механические свойства сталей. Основное влияние на свойства оказывают размер зерна, форма и размер включений, например, карбидов, их количество и направленность.

На рис. 1 представлена структура образца № 1 со сферическим цементитом, сформировавшимся в ферритной матрице. Выделения сферического цементита Fe₃C наблюдаются как по границам ферритных зерен, так и внутри. Размер ферритного зерна составляет от 10 до 30 мкм. Диаметр сферических цементитных включений 2 мкм, по границам зерен сферические выделения образуют вытянутые конгломераты длиной до 5 мкм. Согласно классификации по степени дисперсности, структура может быть охарактеризована как крупнозернистый перлит. Средняя твердость об-



Рис. 1. Микроструктура глобулярного перлита, образец № 1.



Рис. 3. Микроструктура грубопластинчатого перлитого, образец № 3.

разца № 1 составляет 176 единиц по Виккерсу, однако стоит отметить довольно большой ее разброс в разных частях образца от 163 до 190 HV, что говорит о неоднородности структуры.

Изображения структуры стали (образцы № 2 и № 3, рис. 2 и 3 соответственно) показывают, что цементит в этих случаях имеет пластинчатую форму, но размер пластин и межпластинчатые расстояния различаются. Различен и размер зерна. Твердость образца № 2 составляет 275 *HV*, межпластинчатое расстояние в перлите – 0.3–0.5 мкм. Такая структура классифицируется как тонкопластинчатый перлит. Тонкопластинчатый перлит наблюдается внутри крупных областей (зерен), их размер достигает 50 мкм. Межпластинчатое расстояние в перлите, изображенном на рис. 3, варьируется от 1 до 5 мкм. Структуру образца № 3 можно охарактеризовать как грубопластинчатый перлит. Образец № 3 имеет более низкую твердость (223 HV), при этом размер зерна достигает 100 мкм.

Пластическая деформация привела к изменениям микроструктуры образцов. На рис. 4 наблю-



Рис. 2. Микроструктура тонкопластинчатого перлита, образец № 2.



Рис. 4. Микроструктура глобулярного перлита (образец № 1) после растяжения на 1.5%.

дается овальная форма цементитных включений, их размер составляет от 1.5 до 5 мкм, что соответствует грубозернистому перлиту. Размер ферритного зерна остается неизменным по сравнению с недеформированным образцом. Средняя твердость образца № 1 после деформации принимает значение 173 *HV*.

На рис. 5 приведено изображение микроструктуры пластически деформированного образца № 2. Размер зерна достигает 100 мкм. Межпластинчатое расстояние варьируется от 0.2 до 3 мкм. Твердость образца немного уменьшается по сравнению с недеформированным образцом и составляет в среднем 265 *HV*.

Пластическая деформация образца № 3 привела к уменьшению межпластинчатого расстояния (рис. 6). Средний размер зерна увеличился, размер отдельных зерен превышает 100 мкм. В локальных участках образца можно наблюдать излом пластин цементита, что вызвано действием механических напряжений. Среднее значение твердости составляет 243 *HV*, что превышает на 20 единиц твердость в исходном состоянии.



Рис. 5. Микроструктура пластинчатого перлита (образец \mathbb{N} 2), после растяжения на 1.5%.

2. Магнитные свойства

В табл. 1 представлены магнитные характеристики стали в исходном и деформированном состояниях.

Видно, что наибольшей коэрцитивной силой $H_{\rm c} = 8.5 \, {\rm A/cm}$ в исходном недеформированном состоянии обладает сталь со структурой тонкопластинчатого перлита (образец № 2). Наименьшая коэрцитивная сила (6.4 А/см) наблюдается у стали с грубопластинчатым перлитом (образец № 3). Этот факт стал несколько неожиданным, так как считается, что коэрцитивная сила стали с глобулярным перлитом должна быть меньше, нежели у этой же стали с пластинчатым перлитом. Известно, что коэрцитивная сила определяется средней величиной сил. задерживающих необратимое смещение границ между доменами [13]. Среди факторов, задерживающих такое смещение, можно выделить неферромагнитные включения различной формы и дисперсности, границы зерен и субзерен и прочие неоднородности и дефекты кристаллического строения. В работах [14, 15] показано, что коэрцитивная сила, в зависимости от структурного состояния цементита, может иметь значения от 80 до 240 А/см. Объемная доля цементита в исследованных образцах по результатам рентгеноструктурного анализа велика и достигает 23%. Помимо процентного содержания магнитожесткой фазы цементита на коэрцитивную силу стали оказывает влияние дисперсность пластинчатого перлита. По всей видимости, коэрцитивная сила образца с пластинчатым перлитом кардинально зависит от межпластинчатого расстояния и толщины самих цементитных пластин. Этим объясняется различие в коэрцитивной силе образцов № 2 и № 3 более чем на 2 А/см (табл. 1).

Наибольшая остаточная индукция $B_r = 1.3$ Тл в исходном состоянии наблюдается у образца № 1, что на 0.3 Тл больше, чем у образца № 3 с грубопластинчатым перлитом (табл. 1).



Рис. 6. Микроструктура пластинчатого перлита (образец \mathbb{N} 3), после растяжения на 1.5%.

Максимальная магнитная проницаемость µ_{max} пластинчатого перлита в исходном состоянии, полученного путем комплексной термической обработки, значительно меньше соответствующих значений для образцов № 1 и № 3.

После растяжения на 1.5% значения как остаточной индукции, так и максимальной магнитной проницаемости для всех трех образцов сближаются, демонстрируя тенденцию к уменьшению. Значения коэрцитивной силы растут. При этом наибольший рост коэрцитивной силы от 7.7 до 13.3 А/см наблюдается у образца № 1 с глобулярным перлитом.

На рис. 7 представлены петли гистерезиса для трех образцов в исходном состоянии, а на рис. 8 – для пластически деформированных образцов. Для петель гистерезиса пластически деформированных образцов (рис. 8) характерно наличие перегибов ветвей в области коэрцитивной силы.

На рис. 9 и 10 представлены полевые зависимости дифференциальной магнитной восприимчивости для исходных и пластически деформированных образцов. Визуально кривые отличаются друг от друга: на кривых пластически деформированных образцов появляются перегибы в отрицательных полях, основной максимум наблюдается в положительных полях в районе коэрцитивной силы.

Таблица 1. Магнитные свойства

Образец	$\Delta l/l, \%$	$H_{\rm c},$ А/см	<i>В</i> _г , Тл	μ_{max}
Nº 1	0	7.7	1.3	605
	1.5	13.3	0.6	265
Nº 2	0	8.5	0.9	383
	1.5	11.7	0.6	238
Nº 3	0	6.4	1.0	614
	1.5	10.3	0.6	262



Рис. 7. Петли гистерезиса эвтектоидной стали с разной формой перлита в исходном состоянии.



Рис. 9. Полевые зависимости дифференциальной магнитной восприимчивости эвтектоидной стали с разной формой перлита в исходном состоянии.

Появление перегибов на кривых (рис. 10) свидетельствует о появлении магнитной текстуры типа "легкая плоскость" [11]. Амплитуда основных максимумов на кривых (рис. 10) уменьшается по сравнению с амплитудой максимумов на кривых (рис. 9), а их ширина увеличивается. Кроме того, вид полевых зависимостей дифференциальной магнитной восприимчивости, представленных на рис. 10, различается для разных образцов. Например, для образцов № 2 и № 3 кривые похожи друг на друга: присутствуют "размытые" перегибы в отрицательном поле и четкие максимумы в области поля коэрцитивной силы. Для образца



Рис. 8. Петли гистерезиса эвтектоидной стали с разной формой перлита после растяжения на 1.5%.



Рис. 10. Полевые зависимости дифференциальной магнитной восприимчивости эвтектоидной стали с разной формой перлита после растяжения на 1.5%.

№ 1 кривая имеет явные максимумы в области отрицательных и положительных полей (рис. 10).

Данные кривые полевых зависимостей дифференциальной магнитной восприимчивости используем для расчета полей наведенной напряжениями магнитной анизотропии по модели гистерезиса для кристаллов с кубической симметрией, предложенной и описанной в [12]. В модели используется тот известный факт, что изменения направления намагниченности внутри каждой области происходят лишь тогда, когда перемагничивающее поле достигает некоторого критического значения. Это позволяет в рамках модели



Рис. 11. Пример разложения кривой дифференциальной магнитной восприимчивости по модели [12]: точки – эксперимент; *1* – полная расчетная восприимчивость; *2* – восприимчивость для 180° ДГ; *3* – восприимчивость для 90° ДГ.

рассчитать критические поля для смещения 180и 90-градусных доменных границ (ДГ).

На рис. 11 представлен пример разложения восприимчивости на составляющие для образца № 2 в исходном состоянии.

По модели [12] были рассчитаны поля наведенной магнитной анизотропии для каждого из образцов в исходном недеформированном состоянии и после пластической деформации растяжением. В табл. 2 представлены полученные результаты.

Данные, представленные в табл. 2, показывают, что наибольшие поля наведенной магнитной анизотропии у образца № 2 со структурой тонкопластинчатого перлита: в исходном недеформированном состоянии поле принимает значение 19.1 А/см, после деформации — 31.1 А/см. Наименьшие поля наведенной магнитной анизотропии получены для образца № 1 со структурой глобулярного перлита — 10.4 и 22.7 А/см в недеформированном и пластически деформированном состояния.

Известны два основных фактора, определяющих величину поля наведенной магнитной анизотропии: рассеяние магнитных полей на слабо-

Таблица 2. Поля наведенной магнитной анизотропии *H*_a, рассчитанные по модели [12]

	$\Delta l/l, \%$	Nº 1	Nº 2	Nº 3
$H_{\rm a},$ А/см	0	10.4	19.1	14.7
	1.5	22.7	31.1	25.1

магнитных включениях (примесях, карбидах, дефектах) и остаточные механические напряжения. Поэтому из-за полей рассеяния на цементитных включениях и случайно распределенных механических напряжений в исходном недеформированном состоянии исследованных образцов значения полей наведенной магнитной анизотропии составили более 10 А/см. После пластической деформации значения полей наведенной магнитной анизотропии значительно увеличиваются. Это свидетельствует о росте остаточных механических напряжений в исследованных образцах, вносящих существенный вклад в величины полей наведенной магнитной анизотропии. Причем, чем больше остаточные механические напряжения, тем больший вклад они вносят в величину поля наведенной магнитной анизотропии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе измерены магнитные свойства и исследована структура эвтектоидной стали с различной формой и размером цементитных включений как в исходном недеформированном, так и пластически деформированном состояниях. Установлено, что в недеформированном состоянии образцы с тонкопластинчатым перлитом имеют наибольшую коэрцитивную силу и наименьшие значения остаточной магнитной индукции и максимальной магнитной проницаемости среди исследованных образцов. Неожиданно у образцов с глобулярным перлитом коэрцитивная сила оказалась больше, чем у образцов с грубопластинчатым перлитом. Вероятно, что разница в магнитных свойствах обусловлена различием в форме и размере цементитных включений.

Пластическая деформация растяжением привела к увеличению коэрцитивной силы и уменьшению остаточной индукции и максимальной магнитной проницаемости образцов. Наибольшие изменения магнитных свойств после деформации наблюдали у образцов с глобулярным и грубопластинчатым перлитом. Появление характерного перегиба или второго максимума на полевых зависимостях магнитной восприимчивости, измеренных вдоль направления деформации, является признаком возникновения магнитной текстуры типа "легкая плоскость", вызванной остаточными напряжениями сжатия.

Рассчитанные значения полей наведенной магнитной анизотропии образцов из эвтектоидной стали с различной морфологией перлита в исходном недеформированном состоянии оказались велики и составили от 10.4 до 19.1 А/см, что можно объяснить большими полями рассеяния на слабомагнитных включениях цементита и случайно распределенными напряжениями. В пластически деформированных образцах наблюдали увеличение поля наведенной магнитной анизотропии, а значит, и внутренних остаточных напряжений по сравнению с недеформированным состоянием. Наибольшее значение поля наведенной напряжениями магнитной анизотропии наблюдали у деформированного образца с тонкопластинчатым перлитом.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема "Диагностика", № АААА-А18-118020690196-3) при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90139.

Авторы признательны Н.В. Казанцевой за помощь в описании результатов микроскопических исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Счастливцев В.М., Мирзаев Д.А., Яковлева И.Л., Окишев К.Ю., Табатчикова Т.И., Хлебникова Ю.В. Перлит в углеродистых сталях. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 311 с.
- Zheng C., Li L., Yang W., Sun Z. Enhancement of mechanical properties by changing microstructure in the eutectoid steel // Mater. Sci. Eng. A. 2012. V. 558. P. 158–161.
- Tao W., Ming-Zhi W., Yu-Wei G., Xiao-Pu L., Yu-Cheng Z., Qin Z. Effects of Plastic Warm Deformation on Cementite Spheroidization of a Eutectoid Steel // J. Iron and Steel Research, International. 2012. V. 19. № 8. P. 60–66.
- Karlsson B., Linden G. Plastic Deformation of Eutectoid Steel with Different Cementite Morphologies // Mater. Sci and Engineering. 1975. № 17. P. 153–164.
- Toribio J. Relationship between microstructure and strength in eutectoid steels // Mater. Sci. Eng. A. 2004. V. 387–389. P. 227–230.
- Toribio J. Identification of a new microstructural unit in cold drawn pearlitic steel: The pearlitic pseudocolony // Procedia Structural Integrity. 2020. V. 26. P. 360–367.

- Ульянов А.И., Чулкина А.А. Магнитные свойства и коэрцитивная сила углеродистых сталей после пластической деформации и отжига // ФММ. 2009. Т. 107. С. 472–481.
- 8. *Makar J.M., Tanner B.K.* The effect of stresses approaching and exceeding the yield point on the magnetic properties of high strength pearlitic steels // NDT & E International. 1998. V. 31. № 2. P. 117–127.
- 9. *Thompson S.M., Tanner B.K.* The magnetic properties of specially prepared pearlitic steels of varying carbon content as a function of plastic deformation // J. Magn. and Magn. Mater. 1993. V. 132. P. 71–88.
- Stashkov A.N., Kuleev V.G., Schapova E.A., Nichipuruk A.P. Studying Field Dependence of Reversible Magnetic Permeability in Plastically Deformed Low-Carbon Steels // Russian J. Nondestructive Testing. 2018. № 54. P. 855–861.
- 11. *Stashkov A.N., Schapova E.A., Nichipuruk A.P., Korolev A.V.* Magnetic incremental permeability as indicator of compression stress in low-carbon steel // NDT & E International. 2021. № 118. P. 102398.
- Розенфельд Е.В., Ничипурук А.П. Модель Прейзаха для ферромагнетиков с кубической симметрией. І. Теория // ФММ. 1997. Т. 84. С. 29–46.
- 13. Вонсовский С.В., Шур Я.С. Ферромагнетизм, М.: Гос. изд-во тех.-теор. лит-ры. 1948. 816 с.
- 14. Ульянов А.И., Елсуков Е.П., Чулкина А.А. О роли цементита в формировании магнитных гистерезисных свойств пластически деформированных высокоуглеродистых сталей. І. Магнитные свойства и структурное состояние цементита // Дефектоскопия. 2006. № 7. С. 40–52.
- 15. Чулкина А.А., Ульянов А.И., Арсентьева Н.Б. О роли цементита в формировании магнитных гистерезисных свойств пластически деформированных высокоуглеродистых сталей. II. Магнитные свойства патентированной проволоки из стали 70 // Дефектоскопия. 2006. № 7. С. 53–64.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.216.2:537.624

ТЕНЗОМАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЙ ЭФФЕКТ В ПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ПЕРМАЛЛОЯ

© 2021 г. Е. В. Кудюков^{а,} *, А. А. Фещенко^а, Н. А. Кулеш^а, В. Н. Лепаловский^а, К. Г. Балымов^а, В. О. Васьковский^{а, b}

^аУральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия ^bИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

**e-mail: e.v.kudyukov@urfu.ru* Поступила в редакцию 30.03.2021 г. После доработки 05.04.2021 г. Принята к публикации 06.04.2021 г.

Исследованы магнитные и магниторезистивные свойства слоистых пленочных композитов типа $M/Fe_{20}Ni_{80}$, где $M = Fe_{86}Al_{14}$, $Fe_{40}Co_{60}$. Определено влияние упругой деформации на гистерезисные и магниторезистивные свойства отдельных слоев и двухслойных пленок. Предложено рассматривать синергию магнитострикции и магнитосопротивления отдельных слоев в двухслойной структуре как тензомагниторезистивный эффект, имеющий потенциал практического применения в силовой сенсорике и для количественной оценки магнитострикционных свойств материалов в пленочном состоянии.

Ключевые слова: магнитострикция, магнитосопротивление, композит, тензомагниторезистивный эффект

DOI: 10.31857/S0015323021080088

введение

Тензомагниторезистивный эффект (ТМРЭ) представляет собой совокупность двух явлений, наблюдающихся в магнитоупорядоченных веществах, - магнитострикции и анизотропии магнитосопротивления (АМС) [1-3]. Благодаря магнитоупругому взаимодействию, деформация приводит к изменению магнитного состояния (в частности, магнитной анизотропии) среды, которое из-за наличия АМС трансформируется в изменение ее электросопротивления. Данный эффект интересен как физическая основа для создания преобразователей силовых воздействий, в частности, сенсоров давления, а также для исследовательских целей, ориентированных на изучение магнитоупругих явлений в малоразмерных средах, в том числе в тонких пленках. Однако наиболее эффективные магнитострикционные материалы, среди которых сплавы Fe-Co, Fe-Al, Fe-Ga, (TbDy)-Fe [4, 5], имеют низкую АМС и соответственно слабый ТМРЭ. Рациональным решением этой проблемы в отношении пленочных сред представляются композиты, в которых носителями анизотропии магнитосопротивления и магнитострикции являются разные структурные элементы (слои), находящиеся в сильной обменной связи. При этом наиболее подходящим кандидатом на роль магниторезистивного индикатора можно рассматривать классический пермаллой, характеризующийся низкой магнитострикцией и относительно большим AMC (свыше 4%) [6]. Пермаллой также является слабоанизотропным магнитомягким материалом. Поэтому его влияние на ход процессов перемагничивания пленочных композитов не должно выходить за рамки количественного уменьшения магнитного гистерезиса. Данная работа посвящена исследованию закономерностей формирования ТМРЭ в двухслойных пленках типа $M/Fe_{20}Ni_{80}$ (Py), где $M = Fe_{86}Al_{14}$, $Fe_{40}Co_{60}$.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объекты исследования представляют собой двухслойные пленки, полученные методом магнетронного распыления на стеклянных подложках Corning. При этом использована сплавная мишень пермаллоя и однокомпонентные мишени Fe, Co, Al. Бинарные сплавы Fe–Al и Fe–Co получали из мишеней чистых металлов в режиме сораспыления. Необходимые составы подбирали путем варьирования скоростей осаждения компонентов и в последующем уточняли с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра Nanohunter. Давление остаточных газов в вакуумной камере составляло 5 × 10⁻⁷ мм рт. ст., рабочего газа Ar – 2 × 10⁻³ мм рт. ст. Осаждение пленок про-



Рис. 1. Магнитооптические (а) и магниторезистивные (б) петли гистерезиса пленки $Fe_{20}Ni_{80}$, измеренные при продольном (кривые *1*) и поперечном (кривые *2*, *3*) намагничивании в свободном (кривые *1*, *2*) и деформированном (кривые *3*) состояниях.

исходило в однородном магнитном поле (технологическое поле), напряженность которого в плоскости подложек составляла 250 Э. Кроме того, на держатель подложки подавали высокочастотное электрическое смещение. Толщина однослойных пленок и слоев в двухслойных композитах была фиксированной и составляла 40 ± 2 нм.

Анализ процессов перемагничивания пленок осуществляли по магнитооптическим петлям гистерезиса, которые измеряли на Керр-магнитометре Evico Magnetics. Применение специальной оснастки позволяло проводить фиксированную изгибную деформацию образцов. При этом в силу значительного превышения толщины стеклянных подложек (0.2 мм) над толщиной пленок деформация последних считалась однородной и соответствовала линейному сжатию на величину $\Delta l/l = 5 \times 10^{-4}$, которую рассчитывали из стрелы прогиба. Для определения механических напряжений σ использовали табличные значения модуля Юнга, свойственные массивному состоянию исследуемых сплавов -1.6×10^{12} , 1.74×10^{12} , 1.67×10^{12} дин/см² для Fe₂₀Ni₈₀ (Py), Fe₈₆Al₁₄, Fe₄₀Co₆₀ соответственно [7–9]. Принимая во внимание близкие значения приведенных модулей Юнга,

при расчете о для многослойной структуры использовали модуль Юнга магнитострикционного слоя (Fe₈₆Al₁₄, Fe₄₀Co₆₀). Резистивные свойства пленок измеряли четырехзондовым методом на полосках размером 2 × 15 мм. Для этого использована оригинальная установка, позволяющая получать магниторезистивные петли в магнитном поле напряженностью до 200 Э и осуществлять контролируемую изгибную деформацию образцов в интервале $\Delta l/l$ от 0 до 6 × 10⁻⁴ [10]. Максимальная деформация соответствует стреле прогиба 120 мкм. Подвод электрических контактов к пленкам осуществляли с помощью низкотемпературной пайки. Для определения спонтанной намагниченности однослойных пленок использован вибрационный магнитометр.

Пермаллой, который использовали в работе в качестве материала индикаторного слоя, в пленочном состоянии проявляет некоторую специфику свойств. Она определяется структурным состоянием и зависит от способа получения пленочных образцов [11]. Характеристику однослойных пленок Fe₂₀Ni₈₀, полученных по вышеописанной методике, можно дать на основе рис. 1, на котором представлены магнитооптические петли гистерезиса, измеренные вдоль (продольные петли) и перпендикулярно (поперечные петли) оси приложения технологического поля, а также магниторезистивные петли, полученные при намагничивании образца вдоль (продольные петли) и перпендикулярно (поперечные петли) оси протекания электрического тока, которая совпадала с осью технологического поля. Одноосную деформацию также прикладывали вдоль оси, совпадающей с осью технологического поля. Налицо небольшая одноосная магнитная анизотропия (рис. 1а, кривые 1 и 2). Она типична для пленок 3d-металлов и условно классифицируется как М-наведенная анизотропия [12]. При этом величина поля анизотропии H_a ~ 4 Э заметно больше коэрцитивной силы H_c , которая при продольном (вдоль ОЛН) перемагничивании составляет около 2 Э. Деформация сжатия не вызывает изменений в характере перемагничивания, но приводит к увеличению поля анизотропии до 7 Э (рис. 1а, кривая 3), что говорит о наличии в пленках данного состава небольшой отрицательной магнитострикции.

Оценка константы магнитострикции по известной формуле [13]:

$$\lambda = \frac{\Delta H_{\rm a} M_{\rm s}}{3\sigma},\tag{1}$$

где $\Delta H_{\rm a}$ — приращение поля анизотропии при деформации, $M_{\rm s}$ — спонтанная намагниченность пермаллоя, дала величину ~10⁻⁶.

Аналогичную качественную информацию несут и магниторезистивные петли R(H), показанные на рис. 16. Характеризуя количественную сторону эффекта, следует отметить, что величина $\Delta R/R$ в данном случае составляет около 2%, т.е. в два раза меньше табличных значений для пермаллоя. Причиной пониженной анизотропии магнитосопротивления является высокая дисперсность поликристаллической структуры пленок [14]. Однако и в таком состоянии величина сигнала вполне достаточна для уверенного количественного описания эффекта.

В методическом плане также представляет интерес сопоставление однослойных пленок и соответствующих композитов по уровню свойств, наиболее значимых в свете решаемой исследовательской задачи. В табл. 1 приведены значения коэрцитивной силы и относительной анизотропии магнитосопротивления образцов, использованных в данной работе. Как видно, наличие слоя пермаллоя ожидаемо приводит к снижению H_c в композитах по сравнению с однослойными магнитострикционными пленками. Причем в большей мере это проявляется для Fe₈₆Al₁₄ из-за меньшей по сравнению с Fe₄₀Co₆₀ спонтанной намагниченности. Как уже отмечали выше, сплавы Fe₈₆Al₁₄ и Fe₄₀Co₆₀ характеризуются низкой АМС, и в пленочных образцах нам не удалось наблюдать изменения сопротивления в магнитном поле. Но в композитах АМС фиксируется уверенно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показаны фрагменты магнитооптических петель гистерезиса исследуемых композитов в исходном и деформированном состояниях. Они измерены со стороны подложки, т.е. непосредственно на магнитострикционных слоях, но в силу жесткой межслойной обменной связи отражают ход процесса перемагничивания и в слоях пермаллоя. Последнее подтверждается идентичностью картин доменной структуры, наблюдавшихся с двух сторон композитов. Из рис. 2а видно, что перемагничивание пленки Fe₈₆Al₁₄/Fe₂₀Ni₈₀ происходит скачкообразно, и деформация вносит лишь небольшие изменения в этот процесс. В частности, немного уменьшается коэрцитивная сила, и вблизи магнитного насыщения появляются наклонные участки. То и другое можно рассматривать как признаки формирования дополнительной анизотропии с ОЛН, перпендикулярной магнитному полю, что является очевидным следствием положительной магнитострикции композита. Однако на фоне относительно высокой коэрцитивной силы, обусловленной "пиннингом" доменных границ, изменения в магнитной анизотропии малозаметны.

Пленка $Fe_{40}Co_{60}/Fe_{20}Ni_{80}$ (рис. 26) оказалась более чувствительна к упругим напряжениям. Видно, что в данном случае деформация ведет не только к количественным, но и к качественным изменениям в процессе перемагничивания. Петля ги-

Таблица 1. Значения спонтанной намагниченности, коэрцитивной силы и относительной анизотропии магнитосопротивления однослойных пленок и пленочных композитов

Образец	<i>M</i> _s , Гс	<i>H</i> _c , Э	$\Delta R/R, \%$
Ру	800	2	1.92
$Fe_{86}Al_{14}$	1150	58	< 0.01
$Fe_{40}Co_{60}$	1300	61	< 0.01
Fe ₈₆ Al ₁₄ /Py	_	19	1.96
Fe ₄₀ Co ₆₀ /Py	_	35	1.6

стерезиса в целом приобретает наклонный вид, показывая тем самым, что в ее формировании усиливается роль процессов вращения намагниченности. А это, в свою очередь, говорит о более выраженных магнитоупругих свойствах композита.

Магниторезистивные свойства двухслойных пленок, подвергнутых различному одноосному сжатию вдоль оси протекания тока, показаны на рис. 3. Представлены продольные зависимости R(H), которые описывают вариацию электросопротивления при циклическом перемагничивании образцов вдоль оси протекания тока в области



Рис. 2. Магнитооптические полупетли гистерезиса композитов $Fe_{86}Al_{14}/Fe_{20}Ni_{80}$ (а) и $Fe_{40}Co_{60}/Fe_{20}Ni_{80}$ (б) в исходном (кривые *1*) и деформированном (кривые *2*) состояниях.



Рис. 3. Магниторезистивные петли композитов $Fe_{86}Al_{14}/Fe_{20}Ni_{80}$ (а) и $Fe_{40}Co_{60}/Fe_{20}Ni_{80}$ (б) при различном одноосном сжатии $\Delta l/l$: 1 - 0; $2 - 3 \times 10^{-4}$; $3 - 5 \times 10^{-4}$. Штриховыми линиями указаны значения магнитного поля, для которых определены зависимости $\Delta R/R(\sigma)$, показанные на рис. 4.

положительных полей. В отрицательных полях в силу четности эффекта кривые R(H) отображаются зеркальным образом. Характерной особенностью приведенных зависимостей является наличие широкого минимума, глубина которого увеличивается по мере усиления деформации. Локализация этого минимума на шкале Н коррелирует со значениями коэрцитивной силы, определенными по петлям гистерезиса. Поскольку вариация *R* отражает изменение поперечной (по отношению к оси протекания тока) компоненты результирующей намагниченности, можно заключить, что в перемагничивании исследуемых пленок заметную роль играют процессы вращения намагниченности и, возможно, смещения доменных границ, разделяющих неколлинеарные магнитные фазы. Заметим также, что в этом отношении магниторезистивные петли избирательно информативны и в отличие от поперечного магнитооптического эффекта дают возможность не только качественного, но и количественного описания процесса.

С учетом сказанного можно констатировать, что пленки Fe₈₆Al₁₄/Fe₂₀Ni₈₀ и Fe₄₀Co₆₀/Fe₂₀Ni₈₀ в исходном состоянии обладают определенной дисперсией магнитной анизотропии. Она заключается в пространственной вариации ОЛН и константы анизотропии и велет к неоднородному распределению намагниченности в объеме образцов. Очевидно, что основным источником дисперсии являются магнитострикционные слои, а слои пермаллоя играют, скорее, упорядочивающую роль. Дисперсию анизотропии в поликристаллических пленках обычно связывают с разориентацией кристаллитов и неоднородными напряжениями, дающими магнитоупругий вклад в анизотропию [15]. Последнее, учитывая высокую магнитострикцию сплавов Fe₈₆Al₁₄ и Fe₄₀Co₆₀, может иметь опрелеляющее значение в формировании свойств исследуемых объектов.

Трансформация кривых R(H), происходящая при одноосной сжимающей деформации, скорее всего, свидетельствует об усилении роли процессов вращения намагниченности, т.е. о тенденции к формированию ОЛН, перпендикулярной оси перемагничивания. Это естественно связать с дополнительным магнитоупругим вкладом в магнитную анизотропию, который возникает в результате внешних силовых воздействий в средах с положительной магнитострикшией. Для количественного описания указанных изменений, которые по сушеству и составляют тензомагниторезистивный эффект, можно ввести простой параметр – относительное деформационное изменение сопротивления при фиксированном магнитном поле, а величину поля выбрать из области наибольшего изменения R. Соответствующие данные, полученные в ходе циклической деформации обоих композитов, приведены на рис. 4. При этом использовано соотношение:

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_T = \frac{R_{\rm H} - R(H_e)}{R_{\rm H}},\tag{2}$$

где $R_{\rm II}$ и $R(H_{\rm e})$ – сопротивление в состоянии насыщения и в поле $H_{\rm e}$ соответственно.

Как видно из рис. 4, ход ТМРЭ-кривых в разных композитах имеет некоторую специфику. Однако в целом с учетом погрешностей измерений электросопротивления и стрелы прогиба деформируемых образцов можно заключить, что изменение ($\Delta R/R$)_т не сильно отличается от линейного и имеет слабый гистерезис. В связи с этим для ориентировки в практической значимости ТМРЭ целесообразно оценить средний коэффициент тензочувствительности композитов как

$$\delta = \frac{(\Delta R/R)_T}{\Delta l/l}.$$
(3)



Рис. 4. Зависимости относительного изменения сопротивления от величины механических напряжений в композитах $Fe_{86}Al_{14}/Fe_{20}Ni_{80}$ (кривые *1*) и $Fe_{40}Co_{60}/Fe_{20}Ni_{80}$ (кривые *2*) при увеличении (черные линии) и уменьшении (синие линии) деформации. Вертикальный и горизонтальный отрезки показывают погрешности в определении величин, указанных на соответствующих осях.

Для $Fe_{86}Al_{14}/Fe_{20}Ni_{80}$ и $Fe_{40}Co_{60}/Fe_{20}Ni_{80}$ величина б составила 7.2 и 8.6 соответственно. Это на порядок ниже тензочувствительности полупроводниковых материалов, но значительно (в 5—10 раз) превосходит уровень б-типичных металлических тензорезисторов [16, 17]. Кроме того, нужно отметить значительный потенциал композитов в части оптимизации функциональных свойств путем подбора состава, применения термических обработок, варьирования соотношения толщин и количества магниторезистивных и индикаторных слоев.

Выше также отмечали, что тензомагниторезистивный эффект в слоистых композитах типа М/пермаллой можно рассматривать как физическую основу для косвенной оценки магнитоупругих свойств М-материалов (в том числе непроводящих) в пленочном состоянии. При этом непосредственно ТМРЭ рассматривается как источник количественной информации об изменении магнитной анизотропии при деформации, которое затем можно связать с магнитоуругими свойствами среды. В данной работе проанализирована применимость такого подхода в модели однородного распределения намагниченности по объему пленки. А именно, продольное изменение электросопротивления при перемагничивании описывали общепринятым образом:

$$R(H) = R_{\rm H} - \Delta R \sin^2 \theta(H) , \qquad (4)$$



Рис. 5. Зависимости констант индуцированной магнитной анизотропии от величины упругих напряжений в слоях Fe₈₆Al₁₄ (кружки) и Fe₄₀Co₆₀ (треугольники) при увеличении (полые значки) и уменьшении (заполненные значки) деформации. Линиями 1 и 2 показаны линейные аппроксимации соответствующих экспериментальных зависимостей.

где θ — угол между осью протекания тока и вектором намагниченности, равным по величине спонтанной намагниченности $M_{\rm s}$. Из угла θ для разных σ в интервале от θ_{max} до 0 были восстановлены зависимости М(Н) и вычислены изменения в энергетических затратах на перемагничивание образцов, обусловленные деформацией. При этом значения угла θ_{max} , соответствующие максимальной поперечной компоненте намагниченности, определяли по минимумам на зависимостях R(H). Таким образом, принимали во внимание вклад в перемагничивание только со стороны поперечной компоненты намагниченности, который отождествляли с процессом вращения вектора намагниченности. Тем самым из рассмотрения были исключены вклады в результирующую намагниченность, обусловленные смещением 180° доменных границ.

На рис. 5 приведены результаты расчета по описанной методике для характеристики свойств исследуемых объектов, отнесенные к магниторезистивным слоям Fe₈₆Al₁₄ и Fe₄₀Co₆₀. Точками по-казаны значения константы анизотропии K_{σ} , полученные в режимах увеличения и уменьшения деформации, а прямыми линиями – их линейная аппроксимация. Конечным результатом выполненного анализа являются значения констант магнитострикции λ_s , найденные, исходя из выражения $K_{\sigma} = (3/2)\lambda_s\sigma$. С учетом небольшого отрицательного вклада от слоев пермаллоя они равны $(5 \pm 0.4) \times 10^{-6}$ для Fe₈₆Al₁₄ и $(27 \pm 2) \times 10^{-6}$ для

Fe₄₀Co₆₀. По порядку величин это соответствует характеристикам массивных сплавов аналогичных составов [18, 19], но численно полученные значения λ_s несколько ниже. Последнее может быть обусловлено высокой дисперсией микроструктуры пленок и ограничительной ролью стеклянных подложек.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенного исследования показывают, что слоистые композиты, содержащие обменно-связанные слои с раздельно выраженными магнитострикцией и анизотропией магнитосопротивления можно рассматривать как синтетические носители тензомагниторезистивного эффекта. Этот эффект имеет потенциал практического применения в силовой сенсорике, а также как основа косвенной методики количественной аттестации магнитоупругих свойств пленок. Однако тот и другой аспекты требуют оптимизации свойств композитов по составу микроструктуре и дизайну слоев.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ "Аспирант" № 19-32-90082\19.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Балымов К.Г., Кудюков Е.В., Лепаловский В.Н., Кулеш Н.А., Васьковский В.О. Использование магниторезистивных пленок с однонаправленной анизотропией для регистрации упругих деформаций // Дефектоскопия. 2017. V. 7. Р. 46–51.
- Sonehara M., Shinohara T., Sato T., Yamasawa K., Miura Y. Strain sensor using stress-magnetoresistance effect of Ni–Fe/Mn–Ir exchange-coupled magnetic film // J. Appl. Phy. 2010. V. 107. P. 09E718.
- Chen X., Wang B., Wen X., Sheng P., Pravarthana D., Yang H., Xie Y., Liu H., Xu X., Li R.-W. Stress-coefficient of magnetoelastic anisotropy in flexible Fe, Co and Ni thin films // JMMM. 2020. V. 505. P. 166750.
- Panduranga M.K., Lee T., Chavez A., Prikhodko S.V., and Carman G.P. Polycrystalline Terfenol-D thin films grown at CMOS compatible temperature // AIP Advances. 2018. V. 8. P. 056404.
- Grössinger R., Turtelli R.S., and Mehmood N. Materials with high magnetostriction // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2014. V. 60. P. 012002.
- Mcguire T.R., Potter R.I. Anisotropic Magnetoresistance in Ferromagnetic 3D Alloys // IEEE Trans. on Magn. 1975. V. 11. P. 1018–1038.

- Frutos E., Morris D.G., Muñoz-Morris M.A. Evaluation of elastic modulus and hardness of FeAl base intermetallics by nano-indentation techniques // Intermetallics. 2013. V. 38. P. 1–3.
- 8. *Guoa J., Morita S., Yamagata Y., Higuchi T.* Magnetostrictive vibrator utilizing iron–cobalt alloy // Sensors and Actuators A. 2013 V. 200. P. 101–106.
- Li X., Ding G., Wang H., Ando T., Shikida M., Sato K. Mechanical properties of electrodeposited permalloy thin film measured by using a tensile test // TRANS-DUCERS and EUROSENSORS'07 – 4th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems. 2007. V. 4300190. P. 555–558.
- Balymov K.G., Kudyukov E.V., Kulesh N.A., Lepalovskij V.N., Vas'kovskiy V.O. Elastomagnetoresistive Properties of Films of 3d-Metalls Alloys // Knowledge E, Dubai. 2016. P. 11–16.
- Васьковский В.О., Савин П.А., Волчков С.О., Лепаловский В.Н., Букреев Д.А., Бучкевич А.А. Эффекты наноструктурирования в магнитомягких пленках и пленочных элементах с магнитным импедансом // Журн. технич. физики. 2013. V. 83(1). Р. 110–116.
- 12. *Kneer G., Zinn W.* Origin of M-Induced Anisotropy // Phys. stat. sol. 1996. V. 17. P. 323.
- Durankaa P., Zimana J., Onufera J., Kardošb S. Magnetoelastic Anisotropy in Glass-Coated Microwires Studied using SAMR Method // Acta Phys. Polonica A. 2020. V. 137. P. 868–871.
- Quynh L.K., Tu B.D., Thuy N.T., Viet D.Q., Duc N.H., Phung A.T., Huong Giang D.T. Meander anisotropic magnetoresistance bridge geomagnetic sensors // J. Sci.: Advanc. Mater. Devices. 2019. V. 4. P. 327–332.
- Dubuget V., Dubourg S., Thibaudeau P., and Duve F. Magnetic Anisotropy Dispersion with Exchange Energy in Soft Ferromagnetic Thin Films // IEEE Trans. Magn. 2010. V. 46. P. 1139–1142.
- Jun Y., Shan H.L., Qian Z., Xiang P., Yang B. Hua W. Toward an ideal electrical resistance strain gauge using a bare and single straight strand metallic glassy fiber // Sci China-Phys Mech Astron. 2012. V. 55(4). P. 609–613.
- Alpuim P., Correia V., Marins E.S., Rocha J.G., Trindade I.G., Lanceros-Mendez S. Piezoresistive silicon thin film sensor array for biomedical applications // Thin Solid Films. 2011. V. 14. P. 4574–4577.
- Hunter D., Osborn W., Wang K., Kazantseva N., Hattrick-Simpers J., Suchoski R., Takahashi R., Young M.L., Mehta A., Bendersky L.A., Lofland S.E., Wuttig M., Takeuchi I. Giant magnetostriction in annealed Co_{1 - x}Fe_x thin-films // Nature Comm. 2011. V. 2. P. 518.
- 19. *Mehmood N., Turtelli R.S., Grossinger R., Kriegisch M.* Magnetostriction of polycrystalline $Fe_{100-x}Al_x(x=15, 19, 25)$ // J. Magn. Magn. Mater. 2010. V. 322. P. 1609–1612.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622.4:539.213.27:53.096:53.098

МАГНИТНЫЙ ИМПЕДАНС ПЕРИОДИЧЕСКИХ ЧАСТИЧНО ПРОФИЛИРОВАННЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР

© 2021 г. Н. А. Бузников^{*a*}, Г. В. Курляндская^{*b*, *c*, *}

^аНаучно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий — Газпром ВНИИГАЗ, Московская область, Развилка, 142717 Россия ^bУральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия ^cUniversidad del País Vasco UPV/EHU, Sarriena s/n, Leioa, 48940 España *e-mail: galinakurlyandskaya@urfu.ru Поступила в редакцию 06.04.2021 г. После доработки 09.04.2021 г. Принята к публикации 12.04.2021 г.

Предложен и теоретически исследован новый тип многослойных пленочных структур с высоким гигантским магнитным импедансом (ГМИ). Многослойная структура состоит из центрального слоя с высокой проводимостью и двух внешних ферромагнитных слоев, расположенных под и над проводящим слоем. Верхний слой представляет собой периодическую структуру, состоит из *N*-многослойных элементов и N + 1-областей, в которых многослойные элементы отсутствуют (верхний слой профилирован). Создана электродинамическая модель, которая позволяет найти значения поперечной магнитной проницаемости μ_1 и μ_2 для верхнего и нижнего слоев ГМИ-структуры при помощи стандартной процедуры решения линеаризованного уравнения Ландау—Лифшица с учетом уравнения для равновесных углов намагниченности. Показано, что для профилированной структуры при уменьшении угла отклонения оси эффективной магнитной анизотропии от поперечного направления магнитная проницаемость верхнего слоя возрастает, что приводит к усилению скин-эффекта и увеличению эффекта ГМИ.

Ключевые слова: многослойные пленочные структуры, гигантский магнитный импеданс, частично профилированные пленочные элементы, магнитные сенсоры

DOI: 10.31857/S0015323021080040

ВВЕДЕНИЕ

Многослойные пленочные структурированные элементы привлекают к себе особое внимание как с точки зрения исследования интересных физических явлений, так и с точки зрения практических приложений [1–3]. Одним из наиболее востребованных приложений пленочных элементов являются детекторы слабых магнитных полей, применяемые в автоматических системах контроля, биомедицине и т.д. Среди различных эффектов, используемых для создания высокочувствительных детекторов слабых магнитных полей, можно упомянуть анизотропный и гигантский магниторезистивный эффекты, гигантский магнитный импеданс (ГМИ) и др. [2-5]. ГМИ пленочных элементов особенно интересен для приложений ввиду их хорошей совместимости с современной полупроводниковой электроникой.

Теоретические работы, относящиеся к пленочным элементам, предсказывают наиболее высокие значения эффекта ГМИ в случае симметричных структур с замкнутым магнитным потоком и поперечной магнитной анизотропией [6]. Однако во многих экспериментальных исследованиях используют пленочные элементы с открытым магнитным потоком. Это связано с тем, что технологически обеспечить условия получения ГМИ элементов с закрытым магнитным потоком и высокой магнитной проницаемостью оказывается очень сложно. Чувствительные ГМИ-элементы для сенсорных приложений имеют структуру типа ферромагнетик/проводник/ферромагнетик, где в качестве ферромагнетика может быть использована как однослойная ферромагнитная пленка, так и многослойная пленочная структура на основе FeNi/Cu, FeNi/Ti, FeNi/Ag и др. [7-10]. В случае многослойной структуры были исследованы как симметричная (с одинаковым числом магнитных субслоев под и над проводящим центральным слоем), так и несимметричная (с разным числом магнитных субслоев под и над проводящим центральным слоем)



Рис. 1. Схематичное изображение стандартного многослойного пленочного ГМИ-элемента с открытым магнитным потоком. Показано направление протекания тока возбуждения $U(t) = U_0 \exp(-i\omega t)$, направление приложения внешнего поля H_e и обозначены геометрические параметры отдельных параметров пленочной структуры (а). Схематичное изображение ГМИ-элемента с частично профилированной пленочной структурой с периодичностью *p* (б, в).

конфигурации [8–11]. При этом форма каждого из прямоугольных магнитных слоев не менялась, а длина и ширина совпадала с соответствующими размерами центрального проводящего слоя (рис. 1а).

Величина эффекта ГМИ, его чувствительности по отношению к внешнему магнитному полю *H*_е и интервал внешних магнитных полей, в котором наблюдается высокий эффект, зависят от ряда параметров, влияющих на особенности эффективной магнитной анизотропии. Конкуренция наведенной магнитной анизотропии в прямоугольных пленочных элементах на основе пермаллоя с поперечной магнитной анизотропией и анизотропией формы создает условия для эффективного перемагничивания путем процесса вращения под действием внешнего магнитного поля. В то же самое время любые особенности локальной магнитной анизотропии могут привести к неустойчивости системы, снижению динамической магнитной проницаемости и величины эффекта ГМИ.

Существующие методы формирования и управления свойствами магнитных материалов позволяют получать пленочные структуры с периодическим рельефом, глубина которого превышает толщину наносимой пленки (профилированные пленки). Подобные материалы могут быть использованы в качестве магнонных кристаллов [12, 13]. В то же самое время создание периодической ферромагнитной многослойной структуры (расположенной над проводящим центральным слоем) ГМИ-элемента может привести к формированию поперечной магнитной анизотропии и высоким значением динамической магнитной проницаемости таких элементов. Пример предлагаемой к рассмотрению несимметричной ГМИ-структуры с профилированной верхней частью представлен на рис. 16, 1в. Особую роль такие материалы могут сыграть при использовании в режиме магнитного детектирования полей рассеяния магнитных наночастиц в составе феррогелей или биокомпозитов [4].

В настоящей работе представлены результаты модельных расчетов эффекта ГМИ в многослойных пленочных структурах с профилированной верхней частью (над проводящим центральным слоем). Расчеты приведены для случаев с различными геометрическими параметрами профилированной части.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Исследуемая многослойная структура состоит из центрального слоя С с высокой проводимостью и толщиной $2d_0$ и двух внешних слоев. Нижний слой $[F/M]_n/F$ содержит n + 1-пленок магнитомягкого материала F толщиной d_2 , разделенных nтонкими металлическими прослойками M толщиной d_1 . Отметим, что в литературе в качестве магнитомягких слоев чаще всего упоминается пермаллой Fe₁₉Ni₈₁ [3, 4]. При расчетах будут использованы параметры, типичные для пленок пермаллоя, хотя для проведения самого модельного описания данные величины можно не конкретизировать.

Верхний слой представляет собой периодическую микроструктуру с периодом *p*, созданную на основе многослойной пленки с теми же параметрами, что и структура, расположенная под проводящим слоем (рис. 16, 1в). Таким образом, нижний слой состоит из N областей с такой же многослойной структурой [F/M]"/F, как и нижний слой, и N + 1-областей, в которых верхний слой отсутствует. Пленочная структура длиной *l* и шириной *w* возбуждается переменным электрическим полем $U(t) = U_0 \exp(-i\omega t)$, а внешнее магнитное поле *H*_е направлено вдоль длинной стороны образца (перпендикулярно оси легкого намагничивания наведенной магнитной анизотропии, формируемой в процессе получения пленочного элемента) (рис. 1).

Для описания ГМИ в профилированной пленочной микроструктуре необходимо учесть перераспределение тока в поперечном сечении образца, которое периодически изменяется по его длине (вдоль координаты z). Помимо продольного электрического поля внутри пленочной структуры будет возникать и поперечное электрическое поле. Будем полагать, что ширина образца достаточно велика по сравнению с его толщиной, и краевыми эффектами можно пренебречь. Тогда распределение электромагнитных полей в каждой пленке структуры описывается двумерными уравнениями Максвелла:

$$e_z^{(j)} = \frac{c}{4\pi\sigma_k} \frac{\partial h_y^{(j)}}{\partial x};$$
 (1)

$$e_x^{(j)} = -\frac{c}{4\pi\sigma_v} \frac{\partial h_y^{(j)}}{\partial z}; \qquad (2)$$

$$h_{y}^{(j)} = \frac{ic}{\omega\mu} \left(\frac{\partial e_{z}^{(j)}}{\partial x} - \frac{\partial e_{x}^{(j)}}{\partial z} \right).$$
(3)

Здесь индекс *j* — номер субслоя (*j* = 1, ... 2*n* + 2 для областей, где верхний слой отсутствует, и *j* = = 0, ... 4*n* + 3 для областей, где верхний слой является многослойной пленкой); $e_z^{(j)}$ и $e_x^{(j)}$ — продольное и поперечное электрическое поле в субслое *j*;

 $h_{y}^{(j)}$ — поперечное магнитное поле; k = 0, 1 и 2 соответствует материалам центрального слоя С, прослойки М и магнитного субслоя F; *с* — скорость света в вакууме; σ_{k} — удельная проводимость материала k; μ — поперечная магнитная проницаемость (для неферромагнитных центрального слоя и прослоек $\mu = 1$).

Решение уравнений Максвелла в каждом субслое можно представить в аналитическом виде для периодической микроструктуры. Из соображений симметрии следует, что поперечное электрическое поле будет максимально на границах области, где верхний слой является многослойной пленкой, и иметь противоположное направление на этих границах. С учетом этих условий выражения для амплитуд полей в каждом субслое *j* можно представить в следующем виде:

$$e_z^{(j)} = [A_j \operatorname{ch}(\beta_k x) + B_j \operatorname{sh}(\beta_k x)] \cos(\lambda z), \qquad (4)$$

$$e_x^{(j)} = (\lambda/\beta_k)[A_j \operatorname{sh}(\beta_k x) + B_j \operatorname{ch}(\beta_k x)] \sin(\lambda z), \quad (5)$$

$$h_{y}^{(j)} = (4\pi\sigma_{k}/c\beta_{k})\cos(\lambda z) \times \times [A_{i}\mathrm{sh}(\beta_{k}x) + B_{j}\mathrm{ch}(\beta_{k}x)].$$
(6)

Здесь A_j и B_j – постоянные, $\beta_k^2 = \lambda^2 - 2i/\delta_k^2$, $\lambda = \pi/p$, $\delta_k = c/(2\pi\omega\sigma_k\mu)^{1/2}$.

Для описания распределения электромагнитных полей вне пленочной структуры будем, как и в работах [14, 15], использовать приближенные аналитические соотношения, полученные из решения для векторного потенциала поля [16, 17]. Учитывая периодическое изменение полей вдоль продольной координаты z, амплитуды продольного электрического поля $e_{\rm ext}$ и поперечного магнитного поля $h_{\rm ext}$ могут быть представлены в следующем виде:

$$e_{\text{ext}} = C \cos(\lambda z) \frac{i\omega l}{2cw} \left[\frac{l}{2w} \ln\left(\frac{R+w}{R-w}\right) - \frac{4x}{l} \operatorname{arctg}\left(\frac{wl}{2Rx}\right) + \frac{w}{l} \ln\left(\frac{R+l}{R-l}\right) \right],$$
(7)

$$h_{\rm ext} = C(2/w) \arctan(wl/2Rx) \cos(\lambda z), \qquad (8)$$

где C – постоянная и $R = (l^2 + w^2 + 4x^2)^{1/2}$.

Для определения постоянных A_j и B_j в выражениях (4)–(6) необходимо учесть условия непрерывности магнитного и продольного электрического полей на границах раздела слоев C, F и M:

$$e_z^{(j)} = e_z^{(j+1)}, \quad h_y^{(j)} = h_y^{(j+1)}.$$
 (9)

Дополнительные ограничения на амплитуды полей на поверхности пленочной структуры определяются из условия возбуждения образца. На

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 8 2021

Таблица 1. Параметры исследованных пленочных структур типа ферромагнетик/проводник/ферромагнетик. Профилирование для структур 2–4 выполнено только для верхней части F₂ ГМИ-структуры F₁/C/F₂

Структура	Длина <i>I</i> , мм	Период <i>p</i> , мм	Число областей <i>N</i>
C1	10.00	_	—
C2	9.00	0.500	4
C3	9.50	0.250	9
C4	9.25	0.125	18

нижней границе пленочной структуры эти условия можно записать следующим образом:

$$e_z^{(1)}(-d) = e_{\text{ext}}(-d) + U_0/l, \quad h_y^{(1)}(-d) = h_{\text{ext}}(-d).$$
 (10)

Здесь $d = d_0 + nd_1 + (n + 1)d_2$. На верхней границе пленочной структуры граничные условия являются периодическими. Для областей профилированной части, где верхний слой является многослойной пленкой, имеем:

$$e_{z}^{(4n+3)}(d) = e_{\text{ext}}(d) + U_{0}/l;$$

$$h_{y}^{(4n+3)}(d) = h_{\text{ext}}(d).$$
(11)

Для областей профилированной части, где верхний слой отсутствует, граничные условия на поверхности центрального слоя С имеют следующий вид:

$$e_{z}^{(2n+2)}(d_{0}) = e_{\text{ext}}(d_{0}) + U_{0}/l,$$

$$h_{y}^{(2n+2)}(d_{0}) = h_{\text{ext}}(d_{0}).$$
(12)

После того, как постоянные в выражениях (4)— (6) будут найдены из граничных условий (9)— (12), импеданс многослойной пленки Z может быть определен как отношение приложенного напряжения к полному току, протекающему через образец [15].

Зависимости магнитного импеданса пленочного элемента от постоянного внешнего магнитного поля и частоты определяются магнитной проницаемостью магнитомягких субслоев F. Будем учитывать тот факт, что вследствие разной структуры верхнего профилированного и нижнего сплошного слоев их магнитные свойства различны, и значения магнитной проницаемости в верхнем слое $\mu = \mu_1$ и в нижнем слое $\mu = \mu_2$ не совпадают.

Вследствие влияния геометрии и вклада анизотропии формы профилированных элементов, поперечная анизотропия в верхнем слое является более выраженной, чем в нижней области. Будем полагать, что ось магнитной анизотропии в периодической структуре верхнего слоя составляет угол ψ_1 с поперечным направлением, меньший по сравнению с углом ψ_2 в нижнем слое. Изменение равновесных углов намагниченности в магнитомягких субслоях F под действием внешнего магнитного поля *H*_e определяется уравнением:

$$H_{\rm a}\sin(\theta_l - \psi_l)\cos(\theta_l - \psi_l) = H_{\rm e}\cos\theta_l.$$
(13)

Здесь θ_l — равновесные углы намагниченности, l = 1 и l = 2 соответствуют верхнему и нижнему слоям, H_a — поле магнитной анизотропии, которое полагается одинаковым для всех магнитных слоев F. Значения поперечной магнитной проницаемости μ_1 и μ_2 могут быть получены при помощи стандартной процедуры решения линеаризованного уравнения Ландау—Лифшица с учетом уравнения (13) для равновесных углов намагниченности. Подробное описание, относящееся к данному решению, можно найти в работе [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ влияния параметров пленочных структур, включая и профилированные, на особенности эффекта ГМИ проведен для четырех типов структур. В табл. 1 приведены параметры исследованных структур $F_1/C/F_2$: длина образца *l*, период структуры в верхнем слое p, количество областей N, в которых верхний слой является многослойной пленкой. Структура 1 не является профилированной: это традиционная симметричная ГМИ-структура с одинаковыми особенностями верхнего и нижнего слоев $F_1 = F_2$ (до и после центрального проводящего слоя). Для всех структур ширина образца w = 0.5 мм, толщина центрального слоя $2d_0$ составляет 500 нм. Во внешних слоях толщина магнитных пленок $d_2 = 100$ нм, толщина прослоек $d_1 = 3$ nm, число прослоек n = 4. Все вышеупомянутые размеры и параметры достаточно типичны с точки зрения ранее исследованных структур [3, 4]. Центральный слой и прослойки сделаны из меди и $\sigma_0 = \sigma_1 = 5 \times 10^{17} \text{ c}^{-1}$. В качестве параметров магнитных пленок были выбраны следующие: намагниченность насыщения M = 750 Гс, поле анизотропии $H_a = 5$ Э, постоянная затухания Гильберта $\kappa = 0.02$, удельная проводимость $\sigma_2 = 3 \times 10^{16} \, \text{c}^{-1}$.

На рис. 2 показана зависимость относительного изменения эффекта ГМИ $\Delta Z/Z$ от величины внешнего поля H_e , рассчитанная при различных частотах $f = \omega/2\pi$ для структур С1 и С3. Относительное изменение ГМИ определяли как $\Delta Z/Z =$ $= [Z(H_e) - Z(H_0)]/Z(H_0)$, где $H_0 = 1009$ – максимальная величина магнитного поля, приложенного вдоль длинной стороны прямоугольного ГМИ-элемента. Результаты всех расчетов представлены только для области положительных значений внешних магнитных полей, так как в рамках рассматриваемой модели полевая зависимость $\Delta Z/Z(H_e)$ симметрична по отношению к знаку внешнего магнитного поля.



Рис. 2. Относительное изменение импеданса $\Delta Z/Z$ в зависимости от величины внешнего магнитного поля H_e , приложенного вдоль длинной стороны прямоугольного ГМИ элемента при различных значениях частоты f, МГц: 1-f=25; 2-f=50; 3-f=100; 4-f== 150; 5-f=200. Структура С1, $\psi_1 = \psi_2 = 0.1\pi$ (a); Структура С3, $\psi_1 = 0.1\pi$ и $\psi_2 = 0.01\pi$ (6).

Как видно из рис. 2, для рассматриваемых многослойных пленочных элементов величина $\Delta Z/Z$ достигает максимума в диапазоне частот от 50 до 100 МГц. Сравнение рассчитанных зависимостей показывает, что величина ГМИ эффекта в профилированной структуре C3 оказывается выше, чем в симметричной не профилированной структуре C1. Кроме того, положение максимума зависимости $\Delta Z/Z$ от внешнего поля в структуре C3 сдвигается в сторону меньших полей. Такое



Рис. 3. Частотная зависимость максимального значения относительного импеданса $(\Delta Z/Z)_{\text{max}}$ для различных структур: 1 - C1; 2 - C2; 3 - C3; 4 - C4. Для структуры C1 $\psi_1 = \psi_2 = 0.1\pi$, для остальных структур $\psi_1 = 0.1\pi$ и $\psi_2 = 0.01\pi$.

поведение ГМИ связано с вкладом периодической профилированной части верхнего слоя. При уменьшении угла отклонения оси эффективной магнитной анизотропии от поперечного направления, совпадающего с положением короткой стороны прямоугольного элемента, магнитная проницаемость верхнего слоя возрастает, что приводит к усилению скин-эффекта и увеличению эффекта ГМИ. Кроме того, следует отметить, что для профилированной пленки (рис. 26) наблюдается более высокая чувствительность по отношению к внешнему полю.

На рис. 3 представлена частотная зависимость максимального изменения ГМИ ($\Delta Z/Z$)_{max}, рассчитанная для четырех структур, указанных в табл. 1. Значение $(\Delta Z/Z)_{max}$ соответствует максимальному относительному изменению ГМИ при фиксированной частоте. Из рис. 3 следует, что при уменьшении периода р верхнего слоя профилированной структуры величина ($\Delta Z/Z$)_{max} возрастает. Максимальное значение ($\Delta Z/Z$)_{тах} для профилированных периодических структур достигается при меньших частотах по сравнению с симметричной структурой С1 без профилирования. Это обстоятельство связано с уменьшением угла эффективной магнитной анизотропии в верхнем слое структуры. Максимальное изменение ГМИ в профилированных структурах оказывается выше, чем для однородной симметричной структуры С1, вплоть до частот порядка 150 МГц. Следует особо отметить, что наибольшее различие между профилированными и не профилированной структурой

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 8 2021



Рис. 4. Частотная зависимость максимального значения относительного импеданса $(\Delta Z/Z)_{\text{max}}$ для структуры C1 (кривая *I*) и структуры C3 (кривые 2–5) при $\psi_1 = 0.1\pi$ и различных значениях угла ψ_2 : $1 - 0.1\pi$; $2 - 0.05\pi$; $3 - 0.03\pi$; $4 - 0.015\pi$; $5 - 0.01\pi$.

наблюдается при низких частотах, наиболее интересных для практических приложений. Так, для частоты $f = 15 \text{ M}\Gamma\mu$ величина ($\Delta Z/Z$)_{max} = 60% для C1 и 74% для C4, т.е. наблюдаемое различие очень существенно.

Увеличение ГМИ в периодических профилированных пленочных структурах обусловлено тем, что в верхнем слое анизотропия имеет близкое к поперечному направление вследствие влияния анизотропии формы. На рис. 4 проиллюстрировано влияние угла анизотропии Ψ_2 в верхнем слое на частотную зависимость максимального значения относительного импеданса ($\Delta Z/Z$)_{max}. При достаточно больших значениях угла Ψ_2 ГМИ в профилированной структуре оказывается меньше, чем в симметричной не профилированной многослойной пленке.

В то же самое время эффект ГМИ резко возрастает при уменьшении угла оси анизотропии в верхнем профилированном слое. Наблюдаемое поведение позволяет утверждать, что профилирование верхнего слоя F₂ ГМИ элементов F₁/C/F₂ – эффективный инструмент подбора заданных параметров эффективной магнитной анизотропии в широком интервале частот тока возбуждения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен новый тип многослойных пленочных структур с высоким магнитоимпедансным эффектом. Многослойная структура состоит из центрального слоя с высокой проводимостью и двух внешних ферромагнитных слоев, расположенных под и над проводящим слоем. Нижний слой F_1 содержит n + 1-слоев магнитомягкого материала толщиной d_2 , разделенных n-тонкими металлическими прослойками толщиной d_1 . Верхний слой F_2 имеет ту же многослойную структуру, но он профилирован, т.е. состоит из N-областей с такой же многослойной структурой $[F/M]_n/F$, как и нижний слой, и N + 1 областей, в которых многослойная структура отсутствует.

Создана модель, которая позволяет найти значения поперечной магнитной проницаемости μ_1 и µ₂ для верхнего и нижнего слоев ГМИ-структуры F₁/C/F₂ при помощи решения линеаризованного уравнения Ландау–Лифшица с учетом уравнения для равновесных углов намагниченности. Рассчитанная величина эффекта ГМИ в профилированной структуре оказывается выше, чем в симметричной не профилированной, а положение максимума зависимости $\Delta Z/Z$ от внешнего поля в профилированной структуре сдвигается в сторону меньших полей. При уменьшении угла отклонения оси эффективной магнитной анизотропии от поперечного направления, магнитная проницаемость верхнего слоя возрастает, что приводит к усилению скин-эффекта и увеличению ГМИ.

Максимальное значение $(\Delta Z/Z)_{max}$ для профилированных структур достигается при меньших частотах по сравнению с симметричной структурой без профилирования. Наибольшее различие между профилированными и не профилированной структурой наблюдается на низких частотах. Увеличение ГМИ в периодических пленочных структурах обусловлено тем, что в верхнем слое анизотропия имеет близкое к поперечному направление вследствие влияния анизотропии формы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Naumova L.I., Milyaev M.A., Bebenin N.G., Chernyshova T.A., Proglyado V.V., Krinitsina T.P., Bannikova N.S., Ustinov V.V. Anhysteretic magnetization reversal of spin valves with a strong and weak interlayer coupling // Phys. Met. Metall. 2014. V. 115. P. 350–357.
- Kharlamova A.M., Svalov A.V., Lepalovskii V. N., Shalygina E. E. Influence of the thickness of gadolinium layers on the magnetic properties and magnetization reversal processes in low-dimensional Co/Gd/Co systems // Phys. Solid State. 2019. V. 61. P. 326–331.
- Ferreira H.A., Graham D.L., Freitas P.P., Cabral J.M.S. Biodetection using magnetically labeled biomolecules and arrays of spin valve sensors // J. Appl. Phys. 2002. V. 93. P. 7281–7286.
- 4. Antonov A.S., Gadetskii S.N., Granovskii A.B., D'yachkov A.L., Paramonov V. P., Perov N. S., Prokoshin A. F., Usov N. A., Lagar'kov A. N. Giant magnetoimpedance

in amorphous and nanocrystalline multilayers // Phys. Met. Metall. 1997. V. 83. P. 612–618.

- Buznikov N.A., Safronov A.P., Orue I., Golubeva E.V., Lepalovskij V.N., Svalov A.V., Chlenova A.A., Kurlyandskaya G.V. Modelling of magnetoimpedance responce of thin film sensitive element in the presence of ferrogel: Next step toward development of biosensor for intissue embedded magnetic nanoparticles detection // Biosens. Bioelectron. 2018. V. 117. P. 366–372.
- 6. *Panina L.V., Mohri K., Uchiyama T., Noda M., Bushida K.* Giant magneto-impedance in co-rich amorphous wires and films // IEEE Trans. Magn. 1995. V. 31, № 2, P. 1249–1260.
- Panina L.V., Mohri K. Magneto-impedance in multilayer films // Sens. Actuators A. 2000. V. 81. P. 71–77.
- Kurlyandskaya G.V., Elbaile L., Alves F., Ahamada B., Barrué R., Svalov A.V., Vas'kovskiy V.O. Domain structure and magnetization process of a giant magnetoimpedance geometry FeNi/Cu/FeNi(Cu)FeNi/Cu/FeNi sensitive element // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. P. 6561–6568.
- Kurlyandskaya G.V., Shcherbinin S.V., Buznikov N.A., Chlenova A.A., Svalov A V. Magnetic materials for thin film based magnetoimpedance biosensing // Phys. Met. Metall. 2019. V. 120. P. 1243–1251.
- Correa M.A., Bohn F., Chesman C., da Silva R. B., Viegas A.D.C., Sommer R. L. Tailoring the magnetoimpedance effect of NiFe/Ag multilayer // J. Phys. D: Appl. Phys. 2010. V. 43. P. 295004–295007.
- 11. Vas'kovskii V.O., Savin P.A., Volchkov S.O., Lepalovskii V.N., Bukreev D.A., Buchkevich A.A. Nano-

structuring effects in soft magnetic films and film elements with magnetic impedance // Tech. Phys. 2013. V. 58. P. 105–110.

815

- Никитов С.А., Калябин Д.В., Лисенков И.В., Славин А.Н., Барабаненков Ю.Н., Осокин С.А., Садовников А.В., Бегинин Е.Н., Морозова М.А., Шараевский Ю.П., Филимонов Ю.А., Хивинцев Ю.В., Высоцкий С.Л., Сахаров, В.К. Павлов Е.С. Магноника новое направление спинтроники и спин-волновой электроники // Успехи физ. наук. 2015. Т. 185. № 10. С. 1099–1128.
- Sakharov V.K., Khivintsev Y.V., Stognij A.I., Vysotskii S.L., Filimonov Y.A., E.N. Beginin, Sadovnikov A.V., Nikitov S.A. Spin-wave excitations in YIG films grown on corrugated substrates // J. Physics: Conf. Series. 2019. V. 1389. P. 012140.
- Buznikov N.A., Kurlyandskaya G.V. Magnetoimpedance in symmetric and non-symmetric nanostructured multilayers: a theoretical study // Sensors. 2019. V. 19. № 8. P. 1761.
- Бузников Н.А., Свалов А.В., Курляндская Г.В. Влияние параметров многослойных пленочных структур на основе пермаллоя на чувствительность эффекта магнитного импеданса // ФММ. 2021. Т. 122. № 3. С. 241–247.
- Sukstanskii A., Korenivski V., Gromov A. Impedance of a ferromagnetic sandwich strip // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. № 1. P. 775–782.
- Gromov A., Korenivski V., Haviland D., van Dover R.B. Analysis of current distribution in magnetic film inductors // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. № 8. P. 5202–5204.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2021, том 122, № 8, с. 816-823

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 539.4,539.5,539.8

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО ПСЕВДО-α-ТИТАНОВОГО СПЛАВА Ti-5Al-2V

© 2021 г. В. Н. Чувильдеев^{*a*, *, А. В. Нохрин^{*a*}, П. В. Андреев^{*a*}, Н. Г. Сандлер^{*b*}, А. М. Бахметьев^{*b*}, М. М. Востоков^{*a*}, К. В. Лихницкий^{*a*}, В. И. Копылов^{*a*, *c*}, М. С. Болдин^{*a*}, Д. А. Гудзь^{*a*}, Н. Ю. Табачкова^{*d*, *e*}}

^аНижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

^bОКБМ Африкантов, Бурнаковский проезд, 15, Нижний Новгород, 603074 Россия

^сФизико-технический институт Национальной академии наук Беларуси, ул. Купревича, 10, Минск, 220141 Беларусь

^dНаииональный исследовательский технологический vниверситет "МИСиС".

Ленинский пр-т, 4, Москва, 119049 Россия

^еИнститут общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

*e-mail: chuvildeev@nifti.unn.ru Поступила в редакцию 09.12.2020 г. После доработки 23.03.2021 г. Принята к публикации 09.04.2021 г.

Методом электроимпульсного плазменного спекания проведена диффузионная сварка ультрамелкозернистых (VM3) образцов титанового псевдо- α -сплава Ti-4.73% Al-1.88% V. Показано, что разрушение сваренных VM3 образцов в условиях горячей солевой коррозии (ГСК) имеет двухстадийный характер — на первом этапе развивается межкристаллитная коррозия (МКК), которая затем переходит в язвенную коррозию. Установлено, что стойкость против МКК сварных швов определяется концентрацией ванадия на границах зерен, размером и объемной долей частиц β -фазы, а также наличием пор в сварном соединении. Показано, что сварные соединения VM3-образцов имеют более высокую твердость и стойкость против ГСК, чем крупнозернистых образцов.

Ключевые слова: титановые сплавы, ультрамелкозернистая структура, диффузионная сварка, горячая солевая коррозия, границы зерен

DOI: 10.31857/S0015323021080052

введение

В настоящее время титановые α- и псевдо-αсплавы состава Ti-Al-V, Ti-Al-Zr, Ti-Al-Mo-V и др. широко используются в судостроении, паровых турбинах, ядерной энергетике и др. [1]. Формирование ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры в титановых сплавах методом интенсивной пластической деформации является одним из перспективных способов повышения их характеристик. УМЗтитановые сплавы имеют повышенную прочность, сопротивление ползучести, усталостную прочность [2, 3].

Важной проблемой стоящей на пути применения УМЗ-сплавов является задача их сварки. Широко используемые аргонно-дуговая или электронно-лучевая сварка не позволяют сохранить УМЗ-структуру. Электроимпульсное плазменное спекание (ЭИПС) [4] является одним из новых методов твердофазной сварки конструкционных материалов, в том числе титановых сплавов [5, 6]. Важным преимуществом ЭИПС является возможность реализации высоких скоростей нагрева (до 2500°С/мин), что позволяет сохранить в титановых сплавах УМЗ-структуру с высокими механическими свойствами.

Одним из наиболее опасных процессов для титановых сплавов, используемых в ядерной энергетике, является горячая солевая коррозия (ГСК) [7]. Она возникает при наличии солевых отложений на поверхности теплообменного оборудования, работающего при повышенных температурах (250–270°С). ГСК титановых сплавов представляет собой многостадийный процесс разрушения, протекающий в условиях воздействия повышенных температур, коррозионно-активных солевых растворов и кислорода [7].

Цель работы — изучение особенностей разрушения сварных соединений УМЗ-образцов спла-



Рис. 1. Микроструктура КЗ (а) и УМЗ сплава ПТ-3В (б).

ва ПТ-3В в условиях ГСК и, в частности, изучение влияния параметров микроструктуры сварных образцов на сопротивление ГСК.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследования является псевдо- α сплав ПТ-3В (Ті–4.73% Al–1.88% V), полученный на АО "Чепецкий механический завод" путем горячей деформации с постепенным понижением температуры из β - в (α + β)-область. УМЗ-структура формировалась методом равноканального углового прессования (РКУП) (режим B_c, число циклов N = 4, температура 450°С). Микроструктура крупнозернистых (КЗ) и УМЗ-образцов представлена на рис. 1. Подробное описание микроструктуры сплава в КЗ- и УМЗ-состоянии приведено в работах [5, 8].

Сварку образцов размером $7 \times 7 \times 3.5$ мм проводили на установке Dr. Sinter SPS-625. Скорость нагрева V_h варьировали от 10 до 350° С/мин, приложенное давление P – от 50 до 100 МПа, время t – от 0 до 90 мин. Сварку проводили при температурах, соответствующих двухфазной (α + β)-области



Рис. 2. Схема диффузионной сварки образцов с помощью ЭИПС и расположение различных зон в исследуемых образцах.

(600, 700, 800°С) и однофазной β-области (1030, 1140°С). ЭИПС осуществляли в вакууме, без использования пресс-форм, что приводило к появлению касательных напряжений, действующих перпендикулярно оси приложения давления (рис. 2).

Микроструктуру исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6490 и просвечивающего электронного микроскопа Jeol JEM-2100. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-7000. Измерения микротвердости H_v проводили на твердомере Duramin Struers 5 с нагрузкой 2 кг. Испытания на ГСК проводили в смеси кристаллических солей NaCl и KBr, смешанных в пропорции 300 : 1, при температуре 250°C в течение 500 ч, в условиях доступа кислорода. Характер коррозионного повреждения поверхности образцов оценивали с помощью металлографического микроскопа Leica DM IRM.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследования показывают, что на краях КЗ-образцов, сваренных при низких давлениях, низких температурах или повышенных скоростях нагрева, присутствуют стыковые непровары размером ~50— 70 мкм (рис. 3а, 36). В вершинах макродефектов располагаются крупные поры, объемная доля которых уменьшается при удалении от края образца (от области максимальных растягивающих напряжений). На остальной бо́льшей площади шва присутствуют микропоры, объемная доля которых



Рис. 3. Типичные дефекты сварных соединений крупнозернистых (а, в) и УМЗ (б, г) сплавов ПТ-3В после диффузионной сварки ($V_{\rm h} = 50^{\circ}$ С/мин, $T = 800^{\circ}$ С, t = 10 мин): (а, б) дефект шва, (в, г) микропора.

зависит от режима ЭИПС (рис. 3в, 3г). Малая объемная доля пор наблюдается при диффузионной сварке КЗ образцов в интервале температур 700–800°С и при низких давлениях (50 МПа).

В сварных швах образцов УМЗ-сплавов стыковые макродефекты практически отсутствуют, объемная доля макро- и микропор мала, и они наблюдаются, преимущественно, в случае сварки при низких температурах (600°С) или при больших давлениях (70–100 МПа). Варьирование основных параметров ЭИПС не оказывает заметного влияния на средний размер зерна КЗ сплавов (табл. 1), в которых по границам зерен α -фазы пластинчатой формы наблюдается выделение частиц β -фазы (на рис. 1 более светлые частицы β -фазы указаны стрелочками).

Объемная доля β-фазы в металле сварного соединения оказывается больше, чем в исходном КЗ-сплаве. Увеличение скорости нагрева, давления и времени выдержки приводит к снижению размера частиц β -фазы (табл. 1). Исследования УМЗ-образцов показывают, что увеличение температуры сварки от 600 до 800°С приводит к увеличению размера зерна от 4.8 до 6.9 мкм. Отметим, что размер зерна в УМЗ-образцах в 3–4 раза меньше, чем в КЗ-образцах, а на границах зерен присутствуют единичные частицы β -фазы размером 2–3 мкм. Повышение температуры и времени ЭИПС приводит к увеличению размера частиц β -фазы и размера зерен (табл. 1). Скорость нагрева не оказывает заметного влияния на размер частиц β -фазы, но приводит к уменьшению среднего размера зерна УМЗ-сплава.

Согласно РФА, солевые отложения на поверхности образцов после испытаний на ГСК представляют собой смеси NaCl, оксидов титана (TiO₂,TiO) и глинозема, а также фаз на основе ванадия (VO_{1.15}, V₂Ti₃O₉) и Al₃V. В продуктах коррозии образцов, сваренных при температурах выше 1000°С, вместо фаз на основе ванадия были обна-
КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Режим сварки			Крупнозернистый сплав						УМЗ сплав																				
T °C	V_h ,	<i>t</i> , мин	<i>Р</i> , МПа	<i>d</i> _α , мкм	d_{β} ,	п	<i>H</i> _V , ГПа		d_{α} ,	d_{β} ,	п	<i>H</i> _V , ГПа																	
1, C	°С/мин				МКМ	11	Шов	ОМ	МКМ	МКМ	11	Шов	OM																
Исходное состояние			10-100	3-15	_	_	2.0-2.1	0.5	_		_	3.1-3.2																	
600				16	3.2	В	2.5	2.4-2.5	4.8	2.4	В	3.0	3.0-3.1																
700	-			17	3.0	С	2.5	2.5-2.6	5.9	3.0	Н	2.8	2.8-2.9																
800	100	10	50	18-19	5.1	С	2.3	2.3-2.4	6.9	3.3	С	3.2	3.2																
1030															12	_	Н	2.5	2.4	_	_	_	_	_					
1142				_	—	_	-	—	5.2		Н	2.6	2.6-2.7																
	10		16-18	5.0	Н	2.6	2.5	6.8	3.1	В	2.5	2.5-2.6																	
700	50	10	0 50	17-18	3.5	С	2.6	2.4-2.3	5.5	3.3	С	2.7	2.8-2.9																
700	100	10		18-19	3.0	С	2.4	2.5	5.9	3.0	Н	2.7	2.7-2.9																
35	350			18	3.0	В	2.4	2.5	3.8	3.3	Н	2.9	3.0-3.1																
		00 10	50 10 70																50	18-19	3.5	С	2.5	2.4-2.6	5.9	3.3	Н	2.7	2.8-2.9
700	100			70	15	3.2	В	2.7	2.6-2.7	5.3	2.6	В	2.7	2.9-3.0															
			100	10	2.9	В	2.7	2.5-2.6	4.9	2.5	В	2.7	3.0-3.1																
		0		18-19	3.5	В	2.5	2.5-2.6	4.7	2.0	В	2.9	2.9-3.1																
700	100	10	50	18-19	3.0	С	2.4	2.4-2.5	5.9	3.3	С	2.7	2.8-2.9																
/00	100	50	50	16-17	2.0	С	2.3	2.3-2.6	9.1	3.5	Н	2.6	2.8																
		90		12-13	2.0	С	2.4	2.4-2.6	9.3	3.5	Н	2.5	2.5-2.6																

Таблица 1. Параметры микроструктуры сплава ПТ-3В после диффузионной сварки

Пористость шва (П) для зоны II: В – высокая, С – средняя, Н – низкая; ОМ – основной металл.

ружены алюминийсодержащие фазы (TiAl₂Cl₈, AlTi₃), а также следы VO₂.

Результаты исследований сварных соединений показывают, что механизмы коррозионного разрушения металла в зоне сварного соединения и вне ее различны (табл. 2). В области сварного соединения КЗ-сплавов имеет место комбинация язвенной и щелевой коррозии (рис. 4а, 4б), причем глубина щелевой коррозии в случае высокопористых швов превышает 300 мкм. Вдали от сварных соединений наблюдается сочетание межкристаллитной коррозии (МКК) и язвенной коррозии. Наиболее интенсивная коррозия наблюдается в области скопления пластин α-фазы с повышенной объемной долей частиц β-фазы, что приводит к неоднородному распределению язв по поверхности образцов. Под крупными коррозионными язвами наблюдается МКК (рис. 4в).

Следовательно, можно предположить, что на первом этапе ГСК происходит МКК в мелкозернистых областях скопления пластин α-фазы, а затем развивается язвенная коррозия. Наиболее существенно на глубину коррозии сварных соединений КЗ-образцов влияет давление и время ЭИПС (табл. 2). Отметим, что размер коррозионных дефектов в сварных КЗ-образцах оказывается меньше, чем в сплаве ПТ-3В в исходном состоянии (см. [7]).

В УМЗ-образцах щелевая коррозия наблюдалась только в случае сварных соединений с повышенной пористостью. Вдали от линии сварного соединения наблюдается комбинация МКК и язвенной коррозии (рис. 5), как и в случае КЗ-образцов. Увеличение времени и температуры ЭИПС приводит к увеличению глубины коррозии в сварных соединениях УМЗ-сплавов (табл. 2). В случае малых температур сварки, скоростей нагрева и давления глубина коррозии оказалась достаточно мала и не превышала глубины МКК в УМЗ-сплаве после РКУП (см. [8]). Сварка при температуре 700°С, вблизи границы (α + β)-области, при среднем давлении (70 МПа) и при скорости нагрева 10°С/мин является наиболее оптимальной – средняя глубина коррозионных дефектов составляла ~110-130 мкм, а щелевая коррозия швов отсутствовала. Подчеркнем, что при этих режимах



Рис. 4. Коррозионные дефекты на поверхностях КЗ образцов после испытания на ГСК: (а, б) щелевая коррозия в зоне I; (в) МКК в зоне II.

ЭИПС средняя глубина язв в УМЗ-образцах оказалась в 1.5–2 раза меньше, чем глубина коррозионных язв в КЗ-образцах. Таким образом, можно



Рис. 5. Коррозионные дефекты на поверхности УМЗ образцов после испытаний на ГСК.

сделать вывод, что УМЗ-образцы имеют более высокую коррозионную стойкость по сравнению с КЗ-образцами.

Результаты испытаний на ГСК УМЗ-образцов показывают, что повышение температуры ЭИПС от 600 до 800°С приводит к увеличению средней глубины коррозионных язв от 124 \pm 34 до 285 \pm \pm 59 мкм, максимальная глубина коррозии при этом увеличивается от 188 до 400–420 мкм. Увеличение скорости нагрева от 50 до 350°С/мин приводит к уменьшению средней глубины коррозии от 304 \pm 51 до 189 \pm 36 мкм. Приложенное давление приводит к слабому уменьшению глубины коррозии, а варьирование время выдержки практически не влияло на коррозионную стой-кость сварных УМЗ-образцов (см. табл. 2).

Режим сварки			ŀ	Крупнозерні	ілав		УМЗ	сплав	лав h_{max} , h_{cp} , MKM MKM ~150 ~100 188 124 ± 34 420 273 ± 62 400 285 ± 59 — —							
T°C	V_h ,	t MIAII	Р МПа	Тип к	соррозии	$h_{\rm max},$	$h_{\rm cp},$	Тип к	оррозии	$h_{\rm max}$,	$h_{\rm cp},$					
1, C	°C/мин	<i>і</i> , мин	1, wiiia	Зона І	Зона II	МКМ	МКМ	Зона I	Зона II	МКМ	MKM					
Исходное состояние			MKK		~600	~400	MKK		~150	~100						
600				Щ	Я, МКК	223	162 ± 43	Щ	Я, МКК	188	124 ± 34					
700				Щ	Я, МКК	235	231 ± 39	—	Я, МКК	420	273 ± 62					
800	100	10	50	Щ	Я	280	265 ± 48	Щ	Я, МКК	400	285 ± 59					
1030									_	Я	358	184 ± 35	_	_	_	_
1142				—		—	—	Щ	Я, МКК	557	211 ± 45					
	10		0 50	Щ	Я, МКК	238	182 ± 45	-	Я	171	132 ± 24					
700	50	10		Щ	Я, МКК	235	231 ± 39	_	Я, МКК	442	304 ± 51					
700	100			Щ	Я, МКК	358	185 ± 75	—	Я, МКК	420	273 ± 42					
	350			Щ	Я, МКК	444	220 ± 92	_	Я, МКК	451	189 ± 36					
			50	Щ	Я, МКК	290	215 ± 49	_	Я, МКК	430	280 ± 30					
700	100	10	70	Щ	Я, МКК	132	108 ± 21	—	Я	138	113 ± 28					
			100	Щ	Я, МКК	246	178 ± 77	—	Я	163	93 ± 40					
		0		Щ	Я, МКК	390	211 ± 82	Щ	Я, МКК	385	249 ± 58					
700	100	10	50	Щ	Я, МКК	358	184 ± 75	—	Я, МКК	358	284 ± 45					
/00	100	50	50	Щ	Я, МКК	354	191 ± 67	—	Я, МКК	495	237 ± 40					
		90		Щ	Я, МКК	163	125 ± 62	—	Я, МКК	512	297 ± 47					

Таблица 2. Результаты коррозионных испытаний сварных соединений сплава ПТ-3В

Я – язвенная коррозия, МКК – межкристаллитная коррозия, Щ – щелевая коррозия. h_{max} , h_{cp} – максимальная и средняя глубина коррозионных дефектов соответственно.

Nº 8

том 122

Исследования твердости показали, что режимы ЭИПС не оказывают существенного влияния на H_v металла швов и основного металла K3 образцов. Твердость K3-образцов составляет 2.4— 2.6 ГПа. Повышенная твердость сварных образцов по сравнению с твердостью сплава ПТ-3В в исходном состоянии (~2.1–2.2 ГПа) связана, вероятно, с деформационным упрочнением сплава. Этот вывод косвенно подтверждается увеличени-

Твердость металла шва и основного металла УМЗ-образцов превышает твердость КЗ-образцов на ~0.4–0.8 ГПа. Самая высокая твердость металла шва (~3.0–3.2 ГПа) наблюдается в УМЗобразцах, полученных при низких температурах, высоких скоростях нагрева и малых временах выдержки. Увеличение скорости нагрева до 350°С/мин позволяет сформировать высокоплотный шов с УМЗ-структурой и высокой твердостью (2.9–3.1 ГПа).

ем твердости металла шва до 2.7 ГПа в случае

сварки под давлением 100 МПа (табл. 1).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как отмечалось во введении, ГСК является одним из наиболее опасных процессов разрушения титановых сплавов. Анализ данных [7–9] показывает, что ГСК в α - и псевдо- α -титановых сплавах имеет преимущественно межзеренный характер. При заданных условиях испытаний склонность α - и псевдо- α -титановых сплавов к ГСК зависит, прежде всего, от химического и фазового состава границ зерен [7, 8].

В нашем случае наиболее заметное влияние на склонность сплава к ГСК оказывает: (і) концентрация коррозионно-активных легирующих элементов (ЛЭ) на границах зерен, (ii) наличие частиц β-фазы на границах зерен, (iii) наличие пор в сварных соединениях. Согласно [8], образование зернограничных сегрегаций коррозионноактивных ЛЭ, а также наличие частиц β-фазы, содержащих высокую концентрацию β-стабилизаторов (ванадия), может привести к образованию микрогальванических пар, ускоряющих электрохимическую коррозию, а также к ускоренной химической коррозии границ зерен. Отрицательное влияние пор проявляется, прежде всего, за счет увеличения площади свободной поверхности, участвующей в химических или электрохимических реакциях.

Проанализируем влияние режимов диффузионной сварки методом ЭИПС на стойкость сварных образцов КЗ и УМЗ-сплава ПТ-3В к ГСК.

Для простоты анализа предположим, что пла-

влияния на пористость шва и структурно-фазовое состояние границ зерен титанового сплава.

Как уже упоминалось, щелевая коррозия имела место в пористых сварных соединениях — чем больше макродефектов и макропор в сварных соединениях — тем интенсивнее происходит щелевая коррозия сварных образцов при ГСК.

Проанализируем коррозионную стойкость металла вдали от зоны сварки. Для этого, прежде всего, следует учитывать особенности эволюции структуры сплавов в условиях высокоскоростной диффузионной сварки под давлением.

В исходном состоянии микроструктура сплава ПТ-3В представляет смесь равноосных зерен и пластин α-фазы (рис. 1). Толщина пластин α-фазы составляет 10-20 мкм, размер равноосных зерен α-фазы составляет 50–100 мкм. На границах пластин α-фазы присутствуют вытянутые частицы β-фазы длиной до ~10 мкм и шириной менее 0.5 мкм (рис.1). Как показано в [8], в структуре КЗ-сплава ПТ-ЗВ наблюдается два типа границ зерен. Границы зерен первого типа (~90-95 об. %) свободны от сегрегаций ЛЭ. Локальная концентрация алюминия в таких границах составляет $3.8 \pm 0.9\%$, а концентрация ванадия — $1.9 \pm 0.2\%$, что мало отличается от концентрации алюминия и ванадия в зернах титана. Границы зерен второго типа "обогащены" ванадием, локальная концентрация которого может достигать 10%. Отметим также, что в частицах β-фазы концентрация ванадия достигала 16-18%, а концентрация алюминия составляет менее 1% [8].

Как показано в [8], уменьшение концентрации ванадия на границах зерен, а также отсутствие частиц β -фазы на границах зерен после РКУП при температуре 450–475°С, является причиной высокой стойкости УМЗ сплава ПТ-3В к ГСК.

После нагрева со скоростью 100° С/мин до 600° С и выдержки в течение 10 мин под давлением 50 МПа глубина коррозионных дефектов в КЗсплаве уменьшилась от 400-600 до 162 ± 43 мкм. Поскольку при таком режиме не происходит заметного изменения параметров частиц β-фазы (табл. 1), то можно предположить, что причиной повышенной коррозионной стойкости образцов является уменьшение локальной концентрации ванадия в границах зерен второго типа (см. выше) при ЭИПС.

Обобщение результатов исследований структуры КЗ-образцов показало, что при ЭИПС наблюдается увеличение размера и объемной доли частиц β -фазы (табл. 1). Наиболее отчетливо это выражалось после сварки при 800°С, соответствующей двухфазной ($\alpha + \beta$)-области. Этот результат хорошо согласуется с данными работы [9], где было показано, что отжиг в ($\alpha + \beta$)-области приводит к увеличению размеров частиц β-фазы и одновременному уменьшению в них концентрации ванадия. Видимо, увеличение размеров и объемной доли частиц β-фазы привело к увеличению глубины коррозионных дефектов.

Этот результат также хорошо объясняет наблюдаемое повышение коррозионной стойкости K3-образцов с увеличением времени сварки от 0 до 90 мин при температуре 700°С вблизи границы ($\alpha + \beta$)-области (табл. 2). Выдержка при этой температуре привела к частичному растворению частиц β -фазы (табл. 1), и, вероятно, к снижению концентрации ванадия на границах зерен титана, что в соответствии с [8] приводит к уменьшению глубины МКК.

Рассмотрим характер изменений структуры УМЗ-сплава в процессе диффузионной сварки. Как было показано выше, структура УМЗ-сплава близка к структуре чистого титана (зернограничные сегрегации ванадия и частицы В-фазы отсутствуют). Отметим, что процесс рекристаллизации начинается при нагреве УМЗ-сплава до 500-550°С [8], в результате чего быстро мигрирующие границы зерен при ЭИПС захватывают атомы ванадия, изначально равномерно распределенные в кристаллической структуре титана. Этот фактор, по нашему мнению, является одной из причин снижения коррозионной стойкости УМЗ-сплавов с повышением температуры ЭИПС (табл. 2). В случае повышения температуры сварки до границы ($\alpha + \beta$)-области, образование и рост частиц β-фазы может быть дополнительным фактором, способствующим снижению коррозионной стойкости УМЗ-сплавов.

Отметим, что увеличение времени выдержки при 700°С также приводит к интенсивному росту зерен (табл. 1) и, следовательно, к увеличению концентрации ванадия на мигрирующих границах зерен. Это способствует увеличению глубины дефектов МКК (см. табл. 2). Уменьшение размеров коррозионных дефектов с увеличением скорости нагрева можно объяснить аналогичным образом – уменьшение продолжительности нагрева приведет к снижению скорости роста зерна и, как следствие, к снижению концентрации "вредных" ЛЭ на мигрирующих границах зерен.

Отметим, что приведенные выше доказательства важной роли сегрегаций ванадия на границах зерен и частиц β -фазы в развитии МКК, косвенно хорошо соответствуют результатам испытаний образцов, сваренных при T > 1000°C. Объемная доля частиц β -фазы в этом случае достаточно велика, однако это не приводит к существенному снижению коррозионной стойкости сплава средняя глубина дефектов МКК в КЗ и УМЗ-образце составляет 184 мкм и 211 мкм соответственно (табл. 2). По нашему мнению, это связано с исчезновением зернограничных сегрегаций ванадия и снижением его концентрации в частицах β -фазы после нагрева до $T > 1000^{\circ}$ С, что хорошо соответствует результатам работ [9, 10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что образцы сплава с УМЗ-структурой обладают более высокой свариваемостью по сравнению с крупнозернистыми сплавами, в сварных соединениях которых наблюдались непровары, вызывающие щелевую коррозию. В УМЗ-образцах макродефекты швов практически отсутствовали, а пористость шва очень мала, что обеспечивает высокую стойкость сварных соединений УМЗ-образцов к щелевой коррозии.

2. Коррозионная стойкость K3 сварных образцов выше коррозионной стойкости сплава ПТ-3В в исходном состоянии. Коррозионные дефекты на поверхности K3 образцов сосредоточены в области мелкозернистых пластин α -фазы, на границах зерен которых наблюдается повышенная объемная доля β -фазы. Разрушение K3 образцов в процессе ГСК имеет двухстадийный характер на первом этапе развивается MKK, которая затем переходит в язвенную коррозию.

3. Коррозионная стойкость УМЗ-образцов зависит, главным образом, от концентрации ванадия на границах зерен. Увеличение концентрации ванадия на мигрирующих границах зерен с ростом температуры и времени ЭИПС отрицательно влияет на устойчивость к ГСК. Показано, что диффузионная сварка, выполняемая в режиме высокоскоростного нагрева (350°С/мин) до температуры, близкой к границе фазового перехода (700°С), при давлении 50 МПа и выдержке 10 мин, позволяет обеспечить формирование мелкозернистой структуры с повышенной твердостью и коррозионной стойкостью.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-00295).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Горынин И.В., Ушков С.С., Хатунцев А.Н., Лошакова Н.И. Титановые сплавы для морской техники. Санкт-Петербург: Политехника, 2007. 384 с.
- Segal V.M. Equal-channel angular extrusion (ECAE): From a laboratory curiosity to an industrial technology // Metals. 2020. V. 10. № 2. Art. 244.
- 3. Жеребцов С.В. Эффективность упрочнения титана и титановых сплавов разных классов при формировании ультрамелкозернистой структуры большой пластической деформацией // Металлы. 2012. № 6. С. 63–70.

- 4. Дудина Д.В. Использование установки электроискрового спекания для термической обработки порошковых и компактных материалов // Неорганич. материалы. 2017. Т. 53. № 6. С. 673–678.
- Chuvil'deev V.N., Nokhrin A.V., Kopylov V.I., Boldin M.S., Vostokov M.M., Gryaznov M.Yu., Tabachkova N.Y., Tryaev P. Spark plasma sintering for high-speed diffusion bonding of the ultrafine-grained near-α Ti–5Al– 2V alloy with high strength and corrosion resistance for nuclear engineering // J. Mater. Sci. 2019.V. 54. № 24. P. 14926–14949.
- Yang J., Wang G.F., Jiao X., Gu Y., Liu Q., Li Y. Current-assisted diffusion bonding of extruded Ti-22Al-25Nb alloy by Spark Plasma Sintering: Interfacial microstructure and mechanical properties // J. Mater. Eng. Perform. 2018. V. 27. № 6. P. 3035-3043.

- Chevrot Th. Pressure effects on the holt-salt stress-corrosion cracking of titanium alloys. PhD Thesis. Cranfield University. School of Industrial and Manufacturing Science. 1994. 215 p.
- Chuvil'deev V.N., Kopylov V.I., Nokhrin A.V., Tryaev P.V., Kozlova N.A., Tabachkova N.Yu., Lopatin Yu.G., Ershova A.V., Mikhaylov A.S., Gryaznov M.Yu., Chegurov M.K. Study of mechanical properties and corrosive resistance of ultrafine-grained α-titanium alloy Ti–5Al–2V // J. All. Comp. 2017. V. 723. P. 354–367.
- Gornakova A.S., Straumal B.B., Prokofiev S.I. Coarsening of (αTi) + (βTi) microstructure in the Ti–Al–V alloy at constant temperature // Adv. Eng. Mater. 2018. V. 20. № 11. Art. № 1800510.
- Gornakova A.S., Prokofjev S.I. Energetics of intergranular and interphase boundaries in Ti–6Al–4V alloys // J. Mater. Sci. 2020. V. 55. P. 9225–9236.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2021, том 122, № 8, с. 824-830

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 544.463+54-19+546.561'62+536.421.5

КОМПОЗИТЫ С АЛЮМИНИЕВОЙ МАТРИЦЕЙ, УПРОЧНЕННЫЕ ЧАСТИЦАМИ Сu₉Al₄: МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И КОНСОЛИДАЦИЯ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО СПЕКАНИЯ

© 2021 г. Т. Ф. Григорьева^{*a*, *}, Д. В. Дудина^{*a*, *b*, *c*}, С. А. Петрова^{*d*}, С. А. Ковалева^{*e*}, И. С. Батраев^{*b*}, С. В. Восмериков^{*a*}, Е. Т. Девяткина^{*a*}, Н. З. Ляхов^{*a*, *f*}

^а Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 Россия ^bИнститут гидродинамики им. М.А. Лаврентьева, пр. Лаврентьева, 15, Новосибирск, 630090 Россия ^cНовосибирский Государственный Технический Университет, пр. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073 Россия ^dИнститут металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

^еОбъединенный институт машиностроения НАНБ, ул. Академическая, 12, Минск, 220072 Республика Беларусь ^fНовосибирский Государственный Университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: grig@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 17.02.2021 г. После доработки 09.04.2021 г. Принята к публикации 12.04.2021 г.

Методами рентгеноструктурного анализа и растровой электронной микроскопии изучены механохимически полученные композиты Al/10 мас. % Cu₉Al₄ и Al/20 мас. % Cu₉Al₄ и спеченные материалы на их основе. В качестве модификатора использованы порошки механосинтезированного наноструктурированного интерметаллида Cu₉Al₄. Показано, что композиционная структура с равномерным распределением частиц Cu₉Al₄ в алюминиевой матрице в условиях механической активации формируется уже в течение 1 мин. При механической активации порошковых смесей Al с 10 и 20 мас. % Cu₉Al₄ размер кристаллитов интерметаллида увеличивается в 2.3–3 раза до 7 и 9 нм соответственно. После электроискрового спекания композитов Al/Cu₉Al₄ сохраняется равномерное распределение упрочняющих частиц при их концентрации до 20 мас. %. Твердость спеченных композитов составляет 60–77 *HV*, что в ~2 раза больше твердости алюминия, не содержащего добавок упрочняющей фазы.

Ключевые слова: механохимический синтез, электроискровое спекание, алюминий, интерметаллид Cu₉Al₄, рентгеноструктурный анализ, растровая электронная микроскопия, твердость композиционного материала

DOI: 10.31857/S0015323021080076

ВВЕДЕНИЕ

Замена дорогостоящих антифрикционных бронз экономичными алюминиевыми сплавами при изготовлении узлов трения является актуальной задачей, значимость которой в последние годы возрастает вследствие увеличения удельных нагрузок и скоростей взаимного перемещения в узлах трения современных высоконагруженных машин и механизмов. Перспективными являются алюминиевые сплавы, которые обладают высокой износостойкостью, коррозионной стойкостью и низким коэффициентом трения скольжения [1]. Однако они имеют низкую твердость и прочность, что приводит к необходимости разработки модифицирующих и упрочняющих добавок.

Одним из способов регулирования структуры и свойств алюминиевых сплавов является их мо-

дифицирование, приводящее к измельчению эвтектик и первичных кристаллов [2]. В качестве модификаторов для литейных сплавов могут использоваться различные легирующие добавки. образующие химические соединения, а также ультрадисперсные порошки карбидов, оксидов, нитридов, боридов, которые являются непосредственными зародышами кристаллизации [3]. Основными проблемами при модифицировании алюминиевого сплава являются низкая смачиваемость алюминием частиц молификатора и неравномерность их распределения в объеме материала. В случае отсутствия смачивания частиц упрочняющей фазы расплавленной матрицей на границе раздела часто присутствуют поры даже в случае равномерного распределения частиц в матрице. Поры могут являться причиной снижения прочностных характеристик материала и его пластичности.

В последние годы для повышения прочностных характеристик металлических материалов, кроме карбидов, боридов и оксидов, характеризующихся низкой смачиваемостью металлами, применяются интерметаллиды [4–9]. Одним из эффективных способов получения интерметаллических соединений (ИМС) является механохимический синтез (МХС) [10-16]. Известно, что в процессе механической активации (МА) металлических систем формирование монофазных продуктов маловероятно, поскольку теплота образования ИМС невысока [17]. Тем не менее ранее проведенные нами исследования показали, что при введении порошков модификаторов в виде твердого раствора в расплав материала, аналогичного по составу, наблюдается повышение степени смачиваемости частиц такого модификатора по сравнению с частицами карбидов, боридов или других керамических соединений [18, 19].

Также было показано, что в системе Cu– 20% Al механохимическим синтезом удается получить наноструктурированные порошки Cu₉Al₄ дисперсностью 0.2-4 мкм, с размером кристаллитов ~3 нм [20].

В данной работе на первом этапе исследовали морфологию и микроструктуру композиционных порошков Al/Cu₉Al₄, полученных механической активацией соответствующих порошковых смесей. На втором этапе были исследованы структура и свойства композиционных материалов с алюминиевой матрицей, консолидированных методом электроискрового спекания (ЭИС) из механохимически синтезированных порошковых прекурсоров Al/Cu₉Al₄.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве легирующей добавки использовали интерметаллид Cu₉Al₄, полученный механохимическим синтезом, описанным в [20]. Дисперсный состав и морфология частиц интерметаллида Cu₉Al₄, использованных для получения композиционных смесей, показана на рис. 1.

МХС композитов Al/10 мас. % Cu₉Al₄ и Al/20 мас. % Cu₉Al₄ проводили в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице AГО-2 с водяным охлаждением, в атмосфере аргона. Объем барабана – 250 см³, диаметр шаров – 5 мм, загрузка шаров – 200 г, навеска обрабатываемого образца – 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси – 600 мин⁻¹ [21]. Время обработки – от 40 с до 4 мин.

Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре D8 Advance (Cu K_{α} -излучение, позиционно-чувствительный детектор VÅNTEC-1,



Рис. 1. РЭМ-изображение механохимически синтезированного интерметаллида Cu₉Al₄ [20].

шаг $\Delta 2\theta = 0.021^\circ$, время в точке 494 с). Фазовый состав и кристаллическую структуру композитов определяли по данным рентгеновской дифракции с использованием программного пакета DIFFRAC^{plus}: EVA [22] и базы данных Международного центра дифракционных данных (ICDD) PDF4 [23]. Параметры элементарных ячеек сосуществующих фаз рассчитывали методом наименьших квадратов с использованием программы Celref [24]. Количественный фазовый анализ проводили по результатам полнопрофильного анализа по методу Ритвельда [25] с использованием программного пакета DIFFRAC^{plus}: TOPAS [26]. Микроструктурные характеристики (размер кристаллитов L и микронапряжения ε) оценивали с использованием "дубль-Фойгт" (doubleVoigt) методологии. Для разделения вкладов в уширение пиков от L использовали функцию Лоренца, от ε – функцию Гаусса.

ЭИС композиционных порошков осуществляли на установке SPS Labox 1575 (SINTER LAND Inc.), с использованием графитовой пресс-формы (внутренний диаметр 10 мм) и вольфрамовых пуансонов. Порошки, полученные в результате механической обработки в мельнице, засыпали в прессформу установки ЭИС и прикладывали одноосное давление 40 МПа к пуансонам. Далее через оснастку пропускали электрический ток для нагрева и проведения спекания при соответствующей температуре. Температура спекания составляла 450°С, время выдержки при данной температуре – 1 мин, скорость нагрева до максимальной температуры – 70° мин⁻¹. Спекание проводили в условиях динамического вакуума.

Морфологию синтезированных порошковых сплавов и композитов и микроструктуру спеченных материалов исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на прибо-

Длительность МА	40 c		1 мин		2 мин		4 мин	
Фаза	Al	Cu ₉ Al ₄						
Пространственная группа	Fm-3m	P-43m	Fm-3m	P-43m	Fm-3m	P-43m	Fm-3m	P-43m
Параметр решетки а, нм	0.4050	0.8731	0.4050	0.8733	0.4050	0.8733	0.4050	0.8730
Объем ячейки <i>V</i> , нм ³	0.0664	0.6655	0.0664	0.6661	0.0664	0.6661	0.0664	0.6653
Концентрация, мас. %	92.5	7.5	92.6	7.4	90.6	9.4	87.4	12.6
Размер ОКР L , нм	85	7	80	7	90	8	60	7
Микронапряжения є, %	0.04	0.8	0.03	0.4	0.03	0.6	_	0.5

Таблица 1. Фазовый состав и параметры микроструктуры продуктов МХС в системе Al-10 мас. % Cu₉Al₄ в зависимости от длительности MA

ре Hitachi-Tabletop ТМ-1000. Для съемки изображений использовали детектор обратно рассеянных электронов. Металлографические образцы готовили по стандартным методикам (запрессовка в полимерную смолу, шлифовка, полировка). На стадии полировки происходило травление поверхности образца вследствие кислотного характера полирующей суспензии (коллоидный раствор SiO₂). В случае приготовления металлографических образцов композитов с матрицей из пластичного металла необходимо принимать во внимание "затирание" микропор и микротрещин и перенос твердых дисперсных частиц вглубь мягкой матрицы. Контроль отсутствия загрязнений поверхности шлифа абразивными частицами осуществляли с помощью оптической микроскопии, растровой электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа (анализа элементного состава частиц, внедренных в матрицу). Пористость спеченных материалов определяли посредством анализа оптических изображений в программе OLYMPUS Image Analysis Software Stream Essentials 1.9.1. Оптические изображения были получены с использованием микроскопа OLYMPUS GX-51.

Твердость спеченных материалов по Виккерсу измеряли на приборе DuraScan 50 (EMCO-TEST) с приложенной нагрузкой 0.5 кг. Значение твердости определяли как среднее из измерений в 9 точках квадратной сетки на металлографических шлифах спеченных материалов. Направление приложения нагрузки при индентировании совпадало с направлением приложения давления при ЭИС.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные рентгеноструктурные исследования продуктов механохимического взаимодействия в системе Al–Cu₉Al₄, сформированных в течение 40 с–4 мин MA, показали, что фазовый состав смеси остается неизменным. В механоактивированных смесях Al + 10 мас. % Cu₉Al₄ и Al + 20 мас. % Cu₉Al₄ за эти времена активации структура интерметаллида сохраняется (рис. 2а, 2б), но при этом параметр решетки *a* составляет 0.8733 и 0.8734 нм соответственно, т.е. увеличивается по сравнению с равновесным значением a = 0.8705 нм. Увеличение параметра решетки интерметаллида может свидетельствовать о его механохимическом взаимодействии с алюминием с образованием твердого раствора на основе Cu₉Al₄ [27]. Поскольку размеры кристаллитов ИМС составляют несколько нанометров, его структура может быть представлена совершенными кристаллитами и большеугловыми межзеренными границами с прилегающими к ним искаженными зонами, насыщенными дефектами [28, 29]. Рост размеров кристаллитов интерметаллида с увеличением длительности МА может быть обусловлен как локальным нагревом, так и особенностями дальнейшей деформации, при которой возможен поворот нанозерен путем проскальзывания по границам, что создает условия для их рекристаллизации. С размером зерна и сменой механизма деформации на ротационный ряд авторов связывают, например, эффект аномального роста зерна, приводящего к бимодальному распределению зерен по размеру [30]. Рост размеров кристаллитов интерметаллида сопровождается повышением уровня микронапряжений, а параметр решетки при этом несколько снижается до 0.8730-0.8731 нм. Можно предположить, что происходит выделение избыточного алюминия у границ кристаллитов с образованием зернограничных сегрегаций, что и вызывает рост микронапряжений.

Наблюдаемый в табл. 1 и 2 рост массовой доли интерметаллида с увеличением длительности МА связан с тем, что в ходе МА в высокоэнергетичной планетарной шаровой мельнице пластичный алюминий плакирует поверхность шаров, и его массовая доля в композитах уменьшается. Для того, чтобы свести к минимуму потери алюминия, время МА для получения композита Al/Cu₉Al₄ ограничили 1 минутой. Размер ОКР алюминия при МА снижается незначительно от ~80 до 60 нм, что связано с его пластическим деформированием, микронапряжения практически не изменяются.

Можно отметить, что уже после 1 мин МА в обеих системах формируются композиционные частицы, содержащие, по данным РСА, около



Рис. 2. Дифрактограммы смесей (a) Al + 10 мас. % Cu₉Al₄ и (б) Al + 20 мас. % Cu₉Al₄ после МА в течение: *1* − 40 с, *2* − 1; *3* − 2, *4* − 4 мин. ■ − Al, ▼ − Cu₉Al₄.

70-80% интерметаллической фазы от ее исходно-го количества в смесях.

РЭМ-исследования механохимически синтезированных композитов Al/Cu₉Al₄ позволяют выявить их морфологические особенности и характер

распределения частиц интерметаллида в алюминиевой матрице. Показано, что уже после 1 мин механической активации дисперсные частицы интерметаллида Cu_9Al_4 (с размером от 0.2 до 4 мкм) равномерно распределяются в поверхностном слое

Таблица 2. Фазовый состав и параметры микроструктуры продуктов МХС в системе Al-20 мас. % Cu₉Al₄ в зависимости от длительности MA

Длительность МА	40 c		1 мин		2 мин		4 мин	
Фаза	Al	Cu ₉ Al ₄						
Пространственная группа	Fm-3m	<i>P</i> -43 <i>m</i>	Fm-3m	<i>P</i> -43 <i>m</i>	Fm-3m	P-43m	Fm-3m	<i>P</i> -43 <i>m</i>
Параметр решетки а, нм	0.4050	0.8732	0.4050	0.8731	0.4050	0.8734	0.4050	0.8731
Объем ячейки <i>V</i> , нм ³	0.0664	0.6658	0.0664	0.6656	0.0664	0.6662	0.0664	0.6656
Концентрация, мас. %	84.5	15.5	82.0	18.0	80.2	19.8	77.9	22.1
Размер ОКР L , нм	70	8	90	10	85	8	60	7
Микронапряжения ε, %	0.01	0.8	0.04	1.1	0.02	0.9	—	1.0

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 8 2021



Рис. 3. РЭМ-изображения поверхностного слоя частиц механохимически синтезированных композитов Al/10 мас. % Cu₉Al₄ (a, b) и Al/20 мас. % Cu₉Al₄ (б, г) после 1 мин механической активации.

алюминиевой матрицы (рис. 3). Эти композиты были выбраны для дальнейшей консолидации методом электроискрового спекания.

После ЭИС композитов Al/Cu_9Al_4 сохраняется равномерное распределение упрочняющих частиц при их концентрации до 20 мас. % (рис. 4).

Спеченные композиты Al/Cu₉Al₄ имеют малую остаточную пористость (табл. 3); в их структуре не образуются трещины.

В табл. 3 приведены значения твердости для композитов Al/10 мас. % Cu₉Al₄ и Al/20 мас. % Cu₉Al₄, полученных в данной работе. Для сравне-

Состав	Способ получения	Пористость, %	Твердость, <i>HV</i>	Источник
Al + 10 мас. % Cu ₉ Al ₄	ЭИС	<0.5	$60 \pm 2 (HV_{0.5})$	Данная работа
(Al + 5 об. % Cu ₉ Al ₄)*				
Al + 20 мас. % Cu ₉ Al ₄	ЭИС	<0.5	$77 \pm 7 \ (HV_{0.5})$	Данная работа
(Al + 9 об. % Cu ₉ Al ₄)*				
Al	Микроволновое спекание,	—	$36 \pm 2 (HV_{0.1})$	[6]
	экструзия			
Al + 5 об. % Al—Li—Cu	Микроволновое спекание,	—	$49 \pm 4 \ (HV_{0.1})$	[6]
	экструзия			
Al + 10 об. % Al—Li—Cu	Микроволновое спекание,	—	$72 \pm 3 (HV_{0.1})$	[6]
	экструзия	-		
Al + 20 of. % $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$	ЭИС	3	$75 \pm 14 \ (HV_{0.3})$	[4]

Таблица 3. Твердость по Виккерсу композитов с алюминиевой матрицей, упрочненных частицами интерметаллида Cu₉Al₄, чистого алюминия и композитов с алюминиевой матрицей, упрочненных частицами других составов

* Для расчета объемного содержания Cu_9Al_4 в композитах использовали следующие значения плотности: 6.86 г см⁻³ (Cu_9Al_4) и 2.7 г см⁻³ (Al).



Рис. 4. РЭМ-изображения модифицированных интерметаллидом композитов на основе алюминия, полученных методом ЭИС: (a, δ) – Al/10 мас. % Cu₉Al₄, (в, г) – Al/20 мас. % Cu₉Al₄.

ния приведены литературные данные для алюмоматричных композитов других составов. Значения твердости, полученные в данной работе, согласуются с данными других авторов для композитов с близкими концентрациями упрочняющих фаз.

Твердость спеченных композитов оказалась в ~2 раза больше твердости алюминия, не содержащего добавок упрочняющих фаз. Быстрое спекание механически активированных порошков методом ЭИС позволяет сохранить мелкокристаллическую структуру частиц включений и матрицы [5].

Следовательно, упрочнение данных композитов осуществляется за счет действия нескольких механизмов, в числе которых механизм Орована и зернограничное упрочнение. Представляет интерес детальное изучение вкладов различных механизмов в прочностные характеристики полученных композитов, что будет реализовано в развитии данной работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение механохимически синтезированного интерметаллида Cu₉Al₄ в алюминиевую матрицу в количестве 10–20 мас. % позволяет получить ма-

териалы с равномерным распределением упрочняющих частиц в матрице уже через 1 мин МА. Механическая активация системы $Al-Cu_9Al_4$ в течение от 1 до 4 мин проходит без изменения фазового состава смеси. В ходе МА смесей Al + интерметаллид Cu_9Al_4 наблюдается рост параметра решетки интерметаллида до 0.8733–0.8734 нм по сравнению с значением 0.8705 нм, характерным для его исходного состояния, и размера кристаллитов до 7–9 нм по сравнению с 3 нм в исходном состоянии, что может быть связано с их рекристаллизацией.

Методом ЭИС композиционных порошков Al/Cu_9Al_4 получены материалы с твердостью 60— 77 *HV*. В структуре материалов образование микротрещин не происходит. Твердость спеченных композитов в ~2 раза больше твердости алюминия, не содержащего добавок упрочняющих фаз. Модификатор Cu_9Al_4 может быть использован при индукционной наплавке слоев из алюминиевых сплавов для повышения их твердости.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов РФФИ № 20-53-00037 и БРФФИ № Т20Р-037.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Марукович Е.И., Кукареко В.А., Стеценко В.Ю., Чекулаев В., Сухоцкий П.Г. Исследование триботехнических свойств литейного силумина AK15M3 // Литье и металлургия. 2018. Т. 1 (90). С. 7–11.
- 2. Волочко А.Т. Модифицирование эвтектических и первичных частиц кремния в силуминах. Перспективы развития // Литье и металлургия. 2015. Т. 4 (81). С. 38–45.
- 3. Лукьянов Г.С., Никитин В.М. Алюминиевые лигатуры с мелкокристаллическим строением // Литейное производство. 1997. №. 8–9. С. 13–14.
- Dudina D.V., Bokhonov B.B., Batraev I.S., Amirastanov Y.N., Ukhina A.V., Kuchumova I.D., Legan M.A., Novoselov A.N., Gerasimov K.B., Bataev I.A., Georgarakis K., Koga G.Y., Guo Y., Botta W.J., Jorge A.M. Jr. Interaction between Fe₆₆Cr₁₀Nb₅B₁₉ metallic glass and aluminum during spark plasma sintering // Mater. Sci. Eng. A. 2021. V. 799. P. 140165.
- 5. Wang Z., Georgarakis K., Nakayama K., Li Y., Tsarkov A., Xie G., Dudina D., Louzguine-Luzgin D.V., Yavari A.R. Microstructure and mechanical behavior of metallic glass fiber-reinforced Al alloy matrix composites // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 24384.
- Reddy M. Penchal, Manakari V., Parande G., Shakoor R.A., Mohamed A.M.A., Gupta M. Structural, mechanical and thermal characteristics of Al–Cu–Li particle reinforced Almatrix composites synthesized by microwave sintering and hot extrusion // Composites B Eng. 2019. V. 164. P. 485–492.
- Nawathe S., Wong W.L.E., Gupta M. Using microwaves to synthesize pure aluminum and metastable Al/Cu nanocomposites with superior properties // J. Mater. Proc. Technol. 2009. V. 209. P. 4890–4895.
- Wang Zh., Scudino S., Stoica M., Zhang W., Eckert J. Al-based matrix composites reinforced with short Febased metallic glassy fiber // J. Alloys Compd. 2015. V. 651. P. 170–175.
- Zhang H., Feng P., Akhtar F. Aluminium matrix tungsten aluminide and tungsten reinforced composites by solid-state diffusion mechanism // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 12391.
- Feng Li, Ishihara K.N., Shingu P.H. The Formation of Metastable Phases by Mechanical Alloying in the Aluminum and Copper System // Metallurg. Transactions A. 1991. V. 22A. P. 2850.
- Kahtan S. Mohammed, Haider T. Naeem, Siti Nadira Iskak. Study of the feasibility of producing Al–Ni intermetallic compounds by mechanical alloying // ΦMM. 2016. № 8. C. 823–832.
- Schwarz R.B., Srinivasan S., Desch P.B. Synthesis of metastable aluminum-based intermetallics by mechanical alloying // Mater. Sci. Forum. 1992. V. 88–90. P. 595–602.
- D'Angelo L., Ochoa J., González G. Comparative study for the formation of the NiAl, TiAl, FeAl intermetallic compounds by mechanical alloying // J. Metastable and Nanocryst. Mater. 2004. V. 20–21. P. 231–236.
- Бродова И.Г., Волков А.Ю., Ширинкина И.Г., Калонов А.А., Яблонских Т.И., Астафьев В.В., Елохина Л.В. Эволюция структуры и свойств тройных Al/Cu/Mg

композитов при деформационно-термической обработке // ФММ. 2018. Т. 119. № 12. С. 1271–1277.

- Елсуков Е.П., Ульянов А.Л., Порсев В.Е., Колодкин Д.А., Загайнов А.В., Немцова О.М. Особенности механического сплавления высококонцентрированных сплавов Fe-Cr // ФММ. 2018. Т. 119. № 2. С. 165–170.
- 16. Воронина Е.В., Аль Саеди А.К., Иванова А.Г., Аржников А.К., Дулов Е.Н. Структурно-фазовые превращения в процессе приготовления упорядоченных тройных сплавов систем Fe–Al–M (M = Ga, B, V, Mn) с использованием механосплавления // ФММ. 2019. Т. 120. № 12. С. 1314–1321.
- Bakker H. Miedema's semi-empirical model for estimating enthalpies in alloys // Mater. Sci. Briefings. 1988. V. 1. P. 1–80.
- Григорьева Т.Ф., Ковалева С.А., Жорник В.И., Восмериков С.В., Витязь П.А., Ляхов Н.З. Медно-оловянные материалы триботехнического назначения // ФХОМ. 2019. № 6. С. 79–86.
- Ковалева С.А., Витязь П.А., Григорьева Т.Ф. Механохимический подход к увеличению микротвердости металлических триботехнических материалов / Глава в моногр. Актуальные проблемы прочности, под ред. чл.-корр. НАНБ В.В. Рубаника. Молодечно: Типогр. "Победа", 2020. Гл. 16. С. 178–189.
- Григорьева Т.Ф., Петрова С.А., Ковалева С.А., Дудина Д.В., Батраев И.С., Киселева Т.Ю., Жолудев С.И., Восмериков С.В., Девяткина Е.Т., Удалова Т.А., Поляков С.Н., Ляхов Н.З. Механохимический синтез порошков сплавов системы Си–Аl и их консолидация методом электроискрового спекания // ФММ. 2021. Т. 122. № 4.
- Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1986. 302 с.
- 22. DIFFRAC^{plus}: EVA. Bruker AXS GmbH, Ostliche. Rheinbruckenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany. 2008.
- 23. Powder Diffraction File PDF4+ ICDD Release 2020.
- 24. *Laugier J., Bochu B.* LMGP-Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments. ENSP. Grenoble: Lab. Materiaux genie Phys., 2003.
- 25. *Rietveld H.M.* A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures // J. Appl. Crystallogr. 1969. V. 2. P. 65–71.
- DIFFRAC^{plus}: TOPAS.Bruker AXS GmbH, Ostliche. Rheinbruckenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany. 2006.
- 27. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.
- 28. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах // ФММ. 2000. Т. 89. №1. С. 91–112.
- 29. Останина, Т.В., Швейкин А.И., Трусов П.В. Измельчение зеренной структуры металлов и сплавов при интенсивном пластическом деформировании: экспериментальные данные и анализ механизмов // Вестник Пермского национального иссл. политехн. университета. Механика. 2020. № 2. С. 85–111.
- Ovid'ko I.A. Theories of grain growth and methods of its suppression in nanocrystalline and polycrystalline materials // Mater. Phys. Mechanics. 2009. V. 8. № 2. P. 174–198.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.15-194.56:539.55:539.4.011.2

СТАБИЛЬНОСТЬ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ АУСТЕНИТНЫХ КОРРОЗИОННО-СТОЙКИХ СТАЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ ОТЖИГА

© 2021 г. М. В. Однобокова^{а, *}, А. Н. Беляков^b, Н. А. Еникеев^a, Р. О. Кайбышев^b

^аИнститут физики перспективных материалов, Уфимский государственный авиационный технический университет, ул. Карла Маркса, 12, Уфа, 450008 Россия ^bБелгородский государственный национальный исследовательский университет, ул. Победы, 85, Белгород, 308015 Россия *e-mail: odnobokova_marina@mail.ru Поступила в редакцию 19.12.2020 г. После доработки 02.03.2021 г. Принята к публикации 06.03.2021 г.

Работа посвящена изучению стабильности ультрамелкозернистой структуры в аустенитных коррозионно-стойких сталях AISI 304L (основа Fe-0.05C-18.2Cr-8.8Ni-1.7Mn-0.4Si в мас. %) и AISI 316L (основа Fe-0.04C-17.3Cr-10.7Ni-1.7Mn-0.4Si-2Mo в мас. %) в процессе отжига при температуре 700°С. Формированию ультрамелкозернистой структуры в исследуемых сталях в процессе прокатки при температуре 200°С способствовало развитие деформационного двойникования и микрополос сдвига. Отжиг после прокатки приводит к развитию непрерывной рекристаллизации и росту зерен. Сталь 316L характеризуется более высокой стабильностью к укрупнению зерен, чем сталь 304L, особенно при отжиге в интервале 30–480 мин. Рост зерен в стали 316L в процессе длительного отжига сопровождается выделением фазы Лавеса. Ультрамелкозернистая структура с размером зерен менее 1 мкм сохраняется в стали 316L после отжига в течение 480 мин. Рост зерен в процессе отжига сопровождается разупрочнением обеих сталей.

Ключевые слова: аустенитная коррозионно-стойкая сталь, прокатка, ультрамелкозернистая структура, отжиг, рекристаллизация, карбид Cr₂₃C₆, фаза Лавеса

DOI: 10.31857/S0015323021070068

введение

Развитие науки и техники требует создания конструкционных материалов, отличающихся высокой прочностью и пластичностью. В настоящее время аустенитные коррозионно-стойкие стали являются востребованными в широком спектре применений, благодаря высокой коррозионной стойкости в различных средах. Одним из эффективных способов повышения механической прочности аустенитных сталей является структурное упрочнение по закону Холла-Петча за счет уменьшения размера зерен [1, 2]. Наиболее перспективным методом измельчения структуры металлических материалов является интенсивная пластическая деформация или большая пластическая деформация при пониженных температурах [3]. В результате такой деформационной обработки дополнительный вклад в прочность может вносить дислокационное упрочнение по соотношению Тейлора [4, 5]. Общим недостатком сильнодеформированных металлических материалов является низкое относительное удлинение [6, 7]. Частично пластичность в сильнодеформированных материалах может быть восстановлена в результате последующего отжига при температуре, исключающей развитие прерывистой рекристаллизании. Прерывистая рекристаллизания характеризуется значительным ростом зерен [8], что не позволит сохранить ультрамелкозернистую структуру с размером зерен менее 1 мкм. Выгодное сочетание прочностных и пластических характеристик было достигнуто в процессе отжига сильнодеформированных аустенитных сталей в интервале температур 700–750°С [9–11]. Однако на стабильность ультрамелкозернистой структуры будет влиять не только температура, но и длительность отжига. В работе Burke и Turnbull была предложена зависимость, описывающая изменение размера зерен (D) от времени отжига (t) в случае развития собирательной (непрерывной) рекристаллизации или нормального роста зерен, а именно $D^2 \sim K \gamma V_A t$, где K – константа, γ – поверхностная энергия границы, V_A – атомный объем [12]. Изменение плотности дислокаций (ρ) в процессе их аннигиляции при отжиге было описано зависимостью $d\rho/dt = -C_{\rm R}\rho^2$, где $C_{\rm R}$ – константа [8]. Кроме того, в процессе отжига при температуре выше 600°С в аустенитных коррозионно-стойких сталях могут выделяться



Рис. 1. Тонкая структура сталей 304L (а) и 316L (б) после прокатки при температуре 200°С до истинной деформации e = 3. Темное поле (ТП) получено в рефлексе (022) для α '-Fe. МС — микрополосы сдвига, НП — направление прокатки, НН — направление нормали к плоскости прокатки, м — матрица, д двойник.

вторые фазы [13], влияние которых на стабильность зерен к укрупнению требует детального изучения. Таким образом, цель настоящего исследования заключается в изучении влияния длительности отжига при температуре 700°С на стабильность ультрамелкозернистой структуры в аустенитных коррозионно-стойких сталях 304L и 316L.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для провеления исслелований использовали аустенитные коррозионно-стойкие стали типа AISI 304L (химический состав: основа Fe-0.05%C-18.2%Cr-8.8%Ni-1.7%Mn-0.4%Si-0.05%P-0.04%S, аналог 03Х19Н10) и AISI 316L (химический состав: основа Fe-0.04%C-17.3%Cr-10.7%Ni-1.7%Мп-0.4%Si-0.04%Р-0.05%S-2%Мо, аналог 03Х17Н12М2). Слитки сталей были перекованы при температуре 1100°С на заготовки в виде прутков квадратного сечения 30×30 мм². После горячей ковки был проведен высокотемпературный отжиг при температуре 1100°С в течение 30 мин с последующим охлаждением в воду. Полученные в результате горячей ковки и высокотемпературного отжига исходные заготовки были прокатаны в лист при температуре 200°С до истинной деформаций e = 3 ($e = \ln(h_0/h_k)$, где h_0 , h_k – начальная и конечная толщина стального листа).

После прокатки был проведен отжиг при температуре 700°С в течение 30, 60, 120 и 480 мин с последующим охлаждением в воду. Структурные исследования были выполнены с помощью растрового электронного микроскопа Nova Nanosem 450, оснащенного детектором регистрации обратно-рассеянных электронов (метод EBSD), и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEOL JEM-2100. Размер зерен определяли методом случайных секущих в направлении, перпендикулярном направлению прокатки по EBSD-картам (в расчет принимали только высокоугловые границы (ВУГ) с углом разориентировки не менее 15°). Плотность дислокаций определяли по точкам выхода дислокаций на поверхность фольги с помощью ПЭМ. Идентификацию частиц вторичных фаз проводили по анализу микродифракций, полученных в ПЭМ. Механические испытания на растяжение проводили при скорости движения траверсы 2 мм/мин на плоских образцах с длиной рабочей части 16 мм и начальной площадью поперечного сечения 1.5 × 3 мм² с помощью испытательной машины фирмы Instron.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Тонкая структура исследуемых сталей после прокатки при температуре 200° С до истинной деформации *e* = 3 показана на рис. 1. Структура катаных сталей представлена ультрамелкими кри-



Рис. 2. Микроструктура (ориентационные EBSD-карты с наложенной схемой границ) сталей 304L (а, б, в) и 316L ($(\Gamma, д, e)$ после прокатки при 200°C до истинной деформации e = 3 и последующего отжига при температуре 700°C в течение 30 (а, г), 120 (б, д) и 480 мин (в, е). Цвет на изображениях микроструктуры показывает кристаллографическое направление вдоль нормали к плоскости прокатки (HH). Черные и красные линии (цветное изображение on-line) соответствуют высокоугловым и малоугловым границам соответственно.

сталлитами, о чем свидетельствуют кольцевые электроннограмы. Кристаллиты вытянуты вдоль направления прокатки, поэтому имеют пластинчатую морфологию, а их поперечный размер составил около 100-150 нм. Стоит отметить, что на электронограмме стали 304L видны яркие дифракционные максимумы $\{022\}$ и $\{112\}$ от α' -Fe. На электроннограмме стали 316L наблюдается только слабый рефлекс {112} от α'-Fe. Таким образом, прокатка при 200°С до больших пластических деформаций сопровождается развитием мартенситного превращения [14]. Часто кристаллиты мартенсита деформации наблюдаются в микрополосах сдвига, где они чередуются с кристаллитами аустенита (рис. 1а, ТП). Доля мартенсита деформации после прокатки при 200°С составила около 25 и 3% в стали 304L и 316L соответственно. После прокатки при комнатной температуре до e = 3 доля мартенсита деформации составила около 80% в стали 304L и 25% в стали 316L [7, 15]. Кроме того, в структуре возможно формирование гетерогенных областей в форме "глаза" ("eye" domain [16]), которые показаны пунктирными линиями на рис. 1. Данные гетерогенные области состоят из тонких пластин двойников, что подтвер-

ждается картинами микродифракций, и окружены микрополосами сдвига – участками структуры, которые характеризуются искривлением кристаллитов в результате сдвига. Расстояние между двойниками в области "глаза" составило около 50 нм. Ориентация кристаллитов внутри самих микрополос сдвига отличается от ориентации кристаллитов в остальной структуре. Формирование этих гетерогенных областей связано с развитием микрополос сдвига в разных направлениях, что приводит к их пересечению между собой и перерезанию двойниковых прослоек. В результате двойниковые прослойки оказываются охваченными микрополосами сдвига с четырех сторон. Тонкая структура после прокатки при 200°С подобна тонкой структуре после прокатки при комнатной температуре, хотя отличается размером кристаллитов и долей мартенсита деформации [7, 14, 15].

Микроструктура (в виде ориентационных EBSD-карт с наложенной схемой границ) исследуемых сталей 304L и 316L после прокатки при 200°С до истинной деформации e = 3 и последующего отжига при температуре 700°С показана на рис. 2. Тонкая структура после отжига исследуемых сталей 304L и 316L показана на рис. 3 и 4 со-



Рис. 3. Тонкая структура стали 304L после прокатки при 200°С до истинной деформации e = 3 и последующего отжига при температуре 700°С в течение 30 (а), 60 (б), 120 (в) и 480 мин (г).

ответственно. Отжиг при 700°С катаных сталей 304L и 316L приводит к развитию непрерывной рекристаллизации, которая более активно протекает в стали 304L, а также полному обратному α' → γ-превращению. Микроструктура стали 304L уже после 30-минутного отжига представлена относительно равноосными зернами, в то время как пластинчатая морфология зерен сохраняется в стали 316L. В микроструктуре стали 316L наблюдается большое число малоугловых границ деформационного происхождения. Так как непрерывная рекристаллизация связана с перераспределением дислокаций во время отжига, в тонкой структуре стали 304L после отжига в интервале 30-120 мин наблюдаются зерна размером 500-700 нм с низкой плотностью дислокаций, которые чередуются с ультрамелкими кристаллитами (рис. 3а–3в). Тонкая структура стали 316L существенно не меняется в процессе увеличения длительности отжига от 30 до 120 мин и

очень похожа на тонкую структуру после прокатки (рис. 4а–4в).

Первые крупные рекристаллизованные зерна появляются в структуре стали 316L только после увеличения длительности отжига до 480 мин. Более высокая стабильность стали 316L к непрерывной рекристаллизации и росту зерен связана с ее легированием молибденом в отличие от стали 304L. Молибден, находясь в твердом растворе, подавляет диффузионные процессы и препятствует миграции границ зерен. Увеличение длительности отжига до 480 мин приводит к выделению фазы Лавеса (Fe₂Mo), обогащенной молибденом (рис. 4г).

Стоит отметить, что в процессе отжига при 700°С в обеих сталях происходит выделение карбидов $Cr_{23}C_6$ (рис. 3г, 4г, 5). После коротких отжигов (60 мин) карбиды $Cr_{23}C_6$ имеют небольшие размеры (длина не более 300 нм, как видно из рис. 5), а с увеличением длительности отжига



Рис. 4. Тонкая структура стали 316L после прокатки при 200°С до истинной деформации e = 3 и последующего отжига при температуре 700°С в течение 30 (а), 60 (б), 120 (в) и 480 мин (г). Для фазы Fe₂Mo темное поле (ТП) получено в рефлексе (201).

до 480 мин они увеличиваются в размерах и могут принимать сложную морфологию схожую с морфологией (суб)зерен (рис. 4г). Карбиды $Cr_{23}C_6$ выделяются одновременно в обеих сталях, которые характеризуются разной стабильностью к укрупнению зерен, что свидетельствует об отсутствии влияния этих карбидов на миграцию границ зерен при их росте.

Дополнительное влияние на стабильность к укрупнению зерен оказывает наличие в структуре гетерогенных областей в форме "глаза", полученных предварительной прокаткой. Данные области препятствуют быстрому росту рекристаллизованных зерен внутрь этих гетерогенных областей, состоящих из нанодвойниковой структуры (рис. 5).

Влияние длительности отжига на размер зерен и плотность дислокаций в исследуемых сталях 304L и 316L показано на рис. 6. Увеличение длительности отжига от 30 до 120 мин приводит к постепенному увеличению размера зерен от 550 до 720 нм в стали 304L, и от 300 до 400 нм в стали 316L. С последующим увеличением длительности отжига до 480 минут размер зерен увеличивается более чем в 2 раза и достигает значений около 1550 и 850 нм в стали 304L и 316L соответственно. Стоит отметить, что средний размер зерен в стали 316L не превысил 1 мкм после отжига при 700°C длительностью 480 мин, т.е. структура остается ультрамелкозернистой. Изменение размера зерен от времени отжига в обеих сталях было описано с помощь зависимости $D \sim m \times t^{0.5}$ (*m* –константа) [11], которая была выведена из теоритической модели для нормального роста зерен в процессе отжига, предложенной в работе Burke и Turnbull [12]. В результате аппроксимации экспериментальных значений размера зерен (на рис. 6) с помощью предложенной выше зависимости были получены коэффициенты $m = 70 \, [\text{нм/мин}^{0.5}]$ для



Рис. 5. Тонкая структура стали 304L после прокатки при 200°С до истинной деформации e = 3 и последующего отжига при температуре 700°С в течение 60 минут. Для фазы $Cr_{23}C_6$ темное поле (ТП) получено в рефлексе (200).

стали 304L и m = 40 [нм/мин^{0.5}] для стали 316L. Значение коэффициента m больше в стали 304L, которая характеризуется более быстрой кинетикой роста зерен.

Плотность дислокаций резко уменьшается в обеих сталях с увеличением длительности отжига от 30 до 120 мин (от 8 до 2×10^{14} м⁻² в стали 304L; от 16 до 12×10^{14} м⁻² в стали 316L), а с последующим увеличением длительности отжига до 480 мин существенно не изменяется. Влияние времени отжига на изменение плотности дислокаций бы-



Рис. 6. Влияние длительности отжига при 700°С на размер зерен и плотность дислокаций в сталях 304L и 316L.

ло описано с помощь зависимости $\rho \sim k_1 + k_2 \times t^{-1}$ (где k_1 и k_2 – константы). Данная зависимость была получена на основании модели аннигиляции лислокаций в процессе отжига. предложенной в работе Humphreys и Hatherly [8], и с помощью нее была аппроксимирована плотность дислокаций на рис. 6. В результате данной аппроксимации были получены следующие значения коэффициентов: $k_1 = 0.3$ [10¹⁴ м⁻²] и $k_2 = 230$ [10¹⁴ м⁻² мин] для стали 304L; а также $k_1 = 10$ [10¹⁴ м⁻²] и $k_2 =$ = 190 [10¹⁴ м⁻² мин] для стали 316L. Стоит отметить, что коэффициент k₂ для двух сталей имеет близкое значение. что сказывается на подобии кривых. Исследуемые стали существенно отличаются значением коэффициента k_1 , который меньше на два порядка в стали 304L. Кривая, описываюшая изменение плотности дислокаций от длительности отжига, для стали 304L лежит гораздо ниже кривой для стали 316L, что свидетельствует о влиянии коэффициента k_1 на положение кривых.

Длительность отжига оказывает влияние на прочность исследуемых сталей (рис. 7). Предел текучести ($\sigma_{0,2}$) постепенно уменьшается в стали 304L от 770 до 580 МПа с увеличением длительности отжига от 30 до 480 мин. В стали 316L предел текучести существенно не изменяется при отжиге в интервале 30–120 минут (1030 МПа < $\sigma_{0,2}$ < 980 МПа), и только с увеличением длительности отжига до 480 мин снижается до 740 МПа.

Для изменения предела текучести в процессе отжига катаной стали 316L была предложена зависимость, включающая зернограничное и дислокационное упрочнение [11]:

$$\sigma_{0.2} = \sigma_0 + K_y D^{-0.5} + \alpha G b \rho^{0.5}, \qquad (1)$$



Рис. 7. Влияние длительности отжига при 700°С на предел текучести в сталях 304L и 316L. Столбцы соответствуют экспериментальным значениям; красные точки соответствуют значениям, посчитанным с помощью уравнения (1).

где σ_0 – упрочнение за счет сил трения решетки, G – модуль сдвига (81000 МПа), b – вектор Бюргерса (0.25 нм), К_ν и α-константы. В работе [11] при аппроксимации экспериментальных данных были получены следующие коэффициенты $K_v =$ $= 0.4 \text{ MПа м}^{0.5}$ и $\alpha = 0.22$. Подставив эти коэффициенты и $\sigma_0 = 160 \text{ M}\Pi a$ [9] в уравнение (1), были получены рассчитанные значения предела текучести исследуемых сталей. Стоит отметить, что рассчитанные данные хорошо согласуются с экспериментальными значениями предела текучести для исследуемых сталей (рис. 7). Следовательно, предложенный расчет может быть использован для прогнозирования изменения предела текучести в процессе отжига аустенитных коррозионностойких сталей с разной стабильностью к укрупнению зерен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Прокатка сталей 304L и 316L при температуре 200° С до e = 3 приводит к формированию ультрамелкокристаллической структуры с гетерогенными областями в форме "глаза". Такие гетерогенные области ограничены микрополосами сдвига и внутри состоят из нанодвойников. Данные области могут сохраняться в процессе последующего отжига. Отжиг при 700°С катаных сталей 304L и 316L приводит к развитию непрерывной рекристаллизации и росту зерен. Сталь 316L характеризуется более медленной кинетикой роста зерен, чем сталь 304L. Размер зерен составил 400 и 700 нм в стали 316L и 304L соответственно, после отжига в течение 120 мин. Более высокая стабильность ультрамелкозернистой структуры в стали 316L в процессе отжига связана с ее легированием молибденом. Пока молибден находится в твердом растворе, он подавляет диффузию и миграцию границ зерен в процессе отжига, поэтому непрерывная рекристаллизация развивается слабо и размер зерен заметно не изменяется. Увеличение длительности отжига до 480 мин приводит к выделению фазы Лавеса. Выделение карбидов Cr₂₃C₆ в обеих сталях не оказывает заметного влияния на стабильность размера зерен к укрупнению. Изменение размера зерен и плотности дислокаций от времени отжига было описано с помощь зависимости $D \sim m \times t^{0.5}$ и $\rho \sim k_1 + k_2 \times t^{-1}$, где m, k_1 и k_2 константы. Предел текучести обеих сталей можно выразить уравнением $\sigma_{0.2} = \sigma_0 + K_y D^{-0.5} + \alpha G b \rho^{0.5}$, где $\sigma_0 = 160$ МПа, $K_y = 0.4$ МПа м^{0.5}, $\alpha = 0.22$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-60047.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Hall E.O.* The deformation and ageing of mild steel: II characteristics of the Lüders deformation // Proc. Phys. Soc. B. 1951. V. 64. P. 742–747.
- Petch N. The cleavage strength of polycrystals // J. Iron Steel Inst. 1953. V. 174. P. 25–28.
- Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I.V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation // Prog. Mater. Sci. 2000. V. 45. P. 103–189.
- 4. *Taylor G.I.* The mechanism of plastic deformation of crystals. Part I. Theoretical // Proceedings Royal Soc. A. 1934. V. 145. P. 362–388.
- 5. *Сагарадзе В.В., Уваров А.И.* Упрочнение аустенитных сталей. М.: Наука, 1989. 270 с.
- Belyakov A., Odnobokova M., Kipelova A., Tsuzaki K., Kaibyshev R. Nanocrystalline structures and tensile properties of stainless steels processed by severe plastic deformation // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. 2014. V. 63. № 012156.
- Odnobokova M., Belyakov A., Kaibyshev R. Grain refinement and strengthening of austenitic stainless steels during large strain cold rolling // Phil. Mag. 2019. V. 99. № 5. P. 531–556.
- 8. *Humphreys F.J., Hatherly M.* Recrystallization and related annealing phenomena 2nd edn. Elsevier, Amsterdam, 2004. 658 p.
- Odnobokova M., Belyakov A., Enikeev N., Molodov D.A., Kaibyshev R. Annealing behavior of a 304L stainless steel processed by large strain cold and warm rolling // Mater. Sci. Eng. A. 2017. V. 689. P. 370–383.
- Guosheng S., Linxiu D., Jun H., Bin Z., Misra R.D.K. On the influence of deformation mechanism during cold and warm rolling on annealing behavior of a 304 stainless steel // Mater. Sci. Eng. A. 2019. V. 746. P. 341– 355.
- 11. Odnobokova M., Yanushkevich Z., Kaibyshev R., Belyakov A. On the strength of a 316L-type stainless steel subjected to cold or warm rolling followed by annealing // Materials. 2020. V. 13. № 2116.
- 12. Burke J., Turnbull D. Recrystallization and grain growth // Prog. Met. Phys. 1952. V. 3. P. 220–292.
- Weiss B., Stickler R. Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel // Met. Trans. 1972. V. 3. P. 851–866.
- 14. Odnobokova M., Belyakov A., Enikeev N., Kaibyshev R., Valiev R.Z. Microstructural changes and strengthening of austenitic stainless steels during rolling at 473 K // Metals. 2020. V. 10. № 1614.
- Однобокова М.В., Беляков А.Н., Нугманов И.Н., Кайбышев Р.О. Эволюция структуры и текстуры в процессе холодной деформации метастабильной аустенитной стали // ФММ. 2020. Т. 121. № 7. С. 742–749.
- Miura H., Kobayashi M., Todaka Y., Watanabe C., Aoyagi Y., Sugiura N., Yoshinaga N. Heterogeneous nanostructure developed in heavily cold-rolled stainless steels and the specific mechanical properties // Scr. Mater. 2017. V. 133. P. 33–36.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.715:539.376

ИССЛЕДОВАНИЕ КРАТКОВРЕМЕННОЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛЗУЧЕСТИ АЛЮМОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИТА AI-6Zn-2.5Mg-2Cu/10SiCp

© 2021 г. Н. Б. Пугачева^{*a*}, Д. И. Крючков^{*a*}, *, А. В. Нестеренко^{*a*}, С. В. Смирнов^{*a*}, В. П. Швейкин^{*a*}

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

*e-mail: kru4koff@bk.ru Поступила в редакцию 21.12.2020 г. После доработки 01.04.2021 г. Принята к публикации 08.04.2021 г.

Исследовано изменение микроструктуры алюмоматричного композита (AMK) в условиях кратковременной высокотемпературной ползучести при температурах в диапазоне 470–570°С. Установлена возможность деформирования композита без разрушения, преимущественно в условиях сжимающих напряжений, при давлениях ниже предела текучести. Показано, что существенной деформируемости материала способствуют структурные изменения в алюминиевой матрице (сплав Al–6Zn–2.5Mg–2Cu). При температурах выше 530°С увеличение скорости деформации и значений истинной деформации обусловлено локальным образованием жидкой фазы по эвтектической реакции $\alpha + S(Al_2CuMg) \rightarrow L$. В условиях действия сжимающих напряжений при температуре деформации 540–570°С образовавшийся расплав затекает в микропоры между частицами наполнителя SiC. При этом происходит частичное растворение карбида кремния в алюминиевой матрице, и упрочняются связи между матрицей и наполнителем.

Ключевые слова: композит, алюминиевая матрица, наполнитель, кратковременная ползучесть, сжатие, микроструктура, эвтектика, интерметаллиды

DOI: 10.31857/S0015323021080118

ВВЕДЕНИЕ

Изучение деформационного поведения новых композитных материалов необходимо для оценки их применимости в машиностроении. Вызывает интерес алюмоматричные композиты (AMK) с металлической матрицей из алюминия и его сплавов [1, 2]. Эти материалы обладают малым удельным весом, высокими показателями тепло- и электропроводности, что предполагает их использование в качестве конструкционных материалов в автомобилестроении, электронике и авиационной технике [3–6].

Все большее внимание уделяется исследованиям специальных технологических обработок (термической и термо-деформационной), направленных на изменение структуры, фазового состава и свойств АМК. Например, за счет предварительной обработки и создания мелкозеренной структуры появляется возможность сверхпластического деформирования сплава системы Al-Mg-Zn-Fe-Ni-Zr-Sc [7-9] или композита Al6013/20SiCp (p – означает, что использован армирующий компонент в виде частиц) [10]. При использовании в качестве матрицы термически упрочняемых сплавов появляется дополнительная возможность повышения прочностных характеристик или улучшения технологической обрабатываемости за счет реализации фазовых превращений [11–13]. К числу наиболее перспективных технологических процессов, предполагающих развитие и совершенствование способов обработки высокопрочных алюминиевых сплавов и композитов на их основе, относятся медленное горячее формоизменение заготовок в режиме кратковременной ползучести [14–19] и деформация в полужидком состоянии [20].

Цель нашего исследования — оценка деформационного поведения и изменения структуры AMK на основе высокопрочного алюминиевого сплава системы Al—6Zn—2.5Mg—2Cu с дискретным армированием 10% по массе частицами карбида кремния при осевом сжатии в условиях кратковременной высокотемпературной ползучести.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследована структура, фазовый состав, фазовые превращения и высокотемпературная кратковременная ползучесть композита, полученного спеканием гранулированного алюминиевого спла-



Рис. 1. Микроструктура исследованного композита (изображение во вторичных электронах): М – матрица Al–6Zn–2.5Mg–2Cu; SiC – частицы наполнителя; S – игольчатые частицы интерметаллида Al₂CuMg по границам зерен матрицы.

ва Al-6Zn-2.5Mg-2Cu (российское обозначение В95) с частицами карбида кремния SiC в количестве 10 мас. %. Микроструктуру композита в исходном состоянии и после испытаний на ползучесть исследовали на поперечных шлифах с помощью оптического микроскопа NEOPHOT-21. Фазовый состав определяли на рентгеновском дифрактометpe Shimadzu XRD 7000 в монохроматизированном Кα излучении хромового анода в узком интервале дифракционных максимумов с максимальной интенсивностью для фаз T-(Mg₃Zn₃Al₂), η -(MgZn₂), S-(Al₂CuMg), Al₄SiC₄ и Al₄C₃ при скорости вращения гониометра 0,25 град/мин. Локальный химический состав определяли на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGAII XMU с энергодисперсионной приставкой фирмы OXFORD и программным обеспечением INCA. Измерение тепловых эффектов и определение характеристических температур композита выполнено методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на термоанализаторе STA 409 Netzsch-Geratebau-Gmbh.

Деформационные испытания проводили в условиях одноосного сжатия (осадки) цилиндрических образцов с использованием специального разработанного устройства. Устройство и методика проведения испытаний подробно описаны в работе [21]. По геометрическим размерам определяли истинную деформацию $e = \ln(h_0/h)$, где h_0 – начальная высота образца, h – конечная высота образца. Начальное давление p_0 на образец рассчитывали как отношение веса груза к исходной площади образца. После испытания рассчитывали среднюю, за общее время испытания t, скорость деформации ξ^* . Нагрев образцов проводили до температур в диапазоне от 470 до 570°С.



Рис. 2. Фрагмент дифрактограммы исследованного композита в исходном состоянии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В исходном состоянии исследованный композит имеет ячеистое строение: частицы наполнителя SiC расположены на поверхности матричных гранул (рис. 1). Известно [12, 13, 22], что термически упрочняемые алюминиевые сплавы системы Al-Zn-Mg-Си имеют следующий фазовый состав: α-твердый раствор на основе алюминия. частицы упрочняющих интерметаллидных S-, Т- и η-фаз. Частицы S-фазы Al₂CuMg имеют форму игл длиной 2 мкм и шириной 0,5 мкм. В исследованном композите частицы S-фазы обнаружены по границам зерен внутри гранул матрицы (рис. 1). Размер гранул матрицы составляет от 10 до 150 мкм, а размеры зерна меняются от 0.5 до 5 мкм. Фазовый рентгеноструктурный анализ показал наличие двух интерметаллидов в исследованном композите: S-фазы Al₂CuMg и η-фазы MgZn₂ (рис. 2). Выделение частиц *T*- и η-фаз в полном объеме, имеющих размеры 20-50 нм, происходит в ходе старения сплава В95 при 120-170°С [13]. В исследованном композите их количество крайне мало, а рефлексы на дифрактограммах весьма слабые или находятся на уровне фона.

Калориметрические исследования композита показали, что при температуре 534°С в нем начинает реализовываться эндотермическое превращение (рис. 3), которое, очевидно, соответствует эвтектическому превращению $\alpha + S(Al_2CuMg) \rightarrow L$.

В работе [23] было установлено, что данный АМК с представленной исходной структурой в условиях жесткого нагружения проявляет низкие пластические свойства. Поэтому предварительно, для улучшения структуры и пластических свойств,



Рис. 3. ДСК-кривая исследованного композита (*H* – удельный тепловой поток).

подобные материалы подвергаются горячей обработке давлением с преобладанием в очаге деформации сжимающих напряжений [24]. Учитывая это, для изучения деформационного поведения композита в условиях ползучести использовали одноосную осалку цилиндрических образцов в интервале температур 470-570°С. При более низких температурах в матрице присутствуют частицы упрочняющих T-, η- и S-фаз, которые будут препятствовать развитию процесса ползучести в композите. При температуре 470°С частицы Т-, n-фаз растворятся полностью, а частицы S-фазы частично. При температуре выше 570°С существует вероятность появления жидкой фазы во всем объеме композита, что приведет к потере устойчивости образцов и их разрушению.



Рис. 4. Режим нагрева образцов до заданной температуры с момента включения до выключения печи.

Изменение температуры образца при нагреве до заданных значений отражено на рис. 4. Как видно из графика, режим нагрева для всех образцов практически совпадает. Можно выделить начальный участок приблизительно до 100°С, с низкой скоростью нагрева, далее до 400°С скорость нагрева постоянна, после чего начинает уменьшаться к моменту выхода на заданную для каждого образца температуру. Замедление скорости нагрева на этапе завершения испытания, наиболее характерно выражено для температур 510 и 570°С.

Зависимость средней скорости деформации от температуры нагрева представлена на рис. 5. При деформации, сопровождающейся нагревом до 500°С, средняя за процесс скорость деформации (ξ^*) составила не более 1×10^{-5} с⁻¹. В интервале температур от 500 до 540°С ξ^* варьируется от 1×10^{-5} до 1×10^{-4} с⁻¹. При температурах выше 540°С ξ^* чуть выше 1×10^{-4} с⁻¹. Начиная с температуры нагрева 510°С наблюдается рост значений скорости деформации, а после 550°С ее значения находятся приблизительно на одном уровне.

При увеличении деформации наблюдается снижение давления за счет увеличения площади контактной поверхности образца. Давление на заготовку в начальный и конечный момент времени отображено в табл. 1 (p_0 – начальное давление на недеформированный образец, обеспечивающееся грузом, и p – давление в конечный момент испытания). Начиная с температуры 520°С прослеживается существенное падение давления p, которое при росте температуры нагрева продолжает снижаться и при 570°С составляет 0.4 от начального значения.

При нагреве образцов до 510°С включительно, деформация не превышает 0.07. При более высо-



Рис. 5. Зависимость средней скорости деформации от температуры нагрева.

<i>T</i> , °C	<i>p</i> ₀ , МПа	<i>р</i> , МПа	<i>t</i> , мин	ξ^*, c^{-1}	е
470	4.83	4.79	66	5.05×10^{-6}	0.02
500	4.82	4.73	70	9.52×10^{-6}	0.04
510	4.90	4.89	81	1.44×10^{-5}	0.07
520	4.82	4.56	72	5.79×10^{-5}	0.25
530	4.73	3.90	78	8.33×10^{-5}	0.39
540	4.80	3.73	75	1.22×10^{-4}	0.55
550	4.50	2.90	78	1.52×10^{-4}	0.71
560	4.79	2.37	86	1.71×10^{-4}	0.88
570	4.81	1.94	104	1.65×10^{-4}	1.03

Таблица 1. Параметры испытаний и характеристики образцов после деформации

ких температурах происходит интенсивный рост значений истинной деформации. Начиная с температуры нагрева 520°С деформация достигает уже 0.25, увеличиваясь в дальнейшем приблизительно на 0.15 при повышении температуры нагрева на каждые 10 градусов.

После деформации за время нагрева до 470°С размеры образца изменились несущественно. При этом состояние поверхности сохранилось в неизменном виде, каких-либо следов деформационно-го происхождения на боковой поверхности не зафиксировано (рис. 6а). В центральной части отмечено скопление частиц наполнителя SiC.

Заметная деформация образцов происходит при нагреве до температуры выше 520°С. При нагреве до 530°С истинная деформация составила 0.39. После испытания на боковой поверхности образца (рис. 6б) появляются полосы локализации деформации матрицы, расположенные на расстоянии 5-10 мкм друг от друга. Полосы деформации прерываются на частицах наполнителя SiC или огибают их. Частицы наполнителя SiC, расположенные на боковой поверхности образца, не меняют свои размеры, форму, характер распределения и не разрушаются. Такая же картина наблюдается и при температуре испытаний 540°С. При температурах нагрева выше 550°С истинная деформация образцов составляет более 0.7, а изменение высоты образцов более 50%. Максимальную деформацию образец претерпевает за время нагрева до 570°С. На рис. 6в показана боковая поверхность такого образца, на которой наблюдается макроразрушение. На наш взгляд, это происходит в результате ослабления связей на границах зерен внутри гранул матрицы, а также на границе "матрица-наполнитель" после образования жидкой фазы в результате протекания эвтектического превращения $\alpha + S(Al_2CuMg) \rightarrow L$. При этом стоит учитывать, что на боковой поверхности образцов при образовании бочки действуют растягивающие напряжения.

В процессе испытаний на высокотемпературную кратковременную ползучесть в исследованном композите происходят изменения структуры, которые и определяют полученные результаты. При исследованиях алюмоматричного композита методом ДСК в нашей работе установлены три критические температуры: $T_1 = 534^{\circ}$ С, $T_c = 594^{\circ}$ С и $T_{\pi} = 636^{\circ}$ С. Малый эндотермический пик при температуре 534°С соответствует локальному оплавлению по межфазным границам между α-твердым раствором и частицами S-фазы в алюминиевой матрице, что совпадает с результатами исследований [25-27]. По мнению авторов этих работ, появление маленького эндотермического пика объясняется только повышенной концентрацией атомов растворенных веществ в твердом растворе. На наш взгляд, главным является локальное появление жидкой фазы в результате эвтектического превращения $\alpha + S(Al_2CuMg) \rightarrow L$ в соответствие с диаграммой состояния системы Al-Zn-Mg-Cu [13]. В результате этого превращения возможна



Рис. 6. Состояние боковой поверхности образцов после испытаний при нагреве до 470 (а), 530 (б), 570°С (в).



Рис. 7. Структура образца после испытаний при 570°С: а – общий вид поперечного разреза образца; б – микроструктура в центральной части (участок A); в – микроструктура на участке B; г – микроструктура на участке C.

сегрегация атомов растворенных элементов (Mg, Zn и Cu) в твердом растворе на основе алюминия, но первенство остается за эвтектическим превращением. Согласно выводам работ [28, 29], в композитах, имеющих одинаковый матричный и армирующий состав, образование жидкой фазы может начинаться при различной температуре, из-за различий в морфологии и размерах упрочняющих частиц. В использованном нами материале для деформирования оптимальны температуры 530– 550°C, выше которых увеличившееся количество жидкой фазы приводит к ослаблению связей на границах раздела зерен матрицы между собой и с упрочняющими частицами, из-за чего возникает макротрещина (рис. 6в).

При температуре 520°С в матрице композита полностью растворились интерметаллиды $T(Mg_3Zn_3Al_2)$ и $\eta(MgZn_2)$, а частицы $S(Al_2CuMg)$ частично растворились и коагулировали, приобретя сферическую форму, а их размер составил менее 1 мкм. В этих условиях деформация образца происходит более легко за счет скольжения дислокаций в алюминиевой матрице.

На боковой поверхности образца деформация матрицы проявляется в образовании полос сброса (полос локализованной деформации), длина которых ограничена размерами гранул матрицы, что соответствует данным работ [18, 19]. Полоса деформации прерывается на границах гранул матрицы, где сосредоточены частицы наполнителя SiC (рис. 66). Если размер матричных гранул более 70 мкм, то расстояние между полосами деформации составляет 15-20 мкм. При размере гранул менее 30 мкм, полосы деформации расположены гораздо ближе друг к другу – примерно на расстоянии 5-10 мкм. Таким образом, после испытаний при 530°С матрица находится в неоднородном деформированном состоянии: матричные гранулы меньших размеров (менее 30 мкм) деформируются в большей степени.

Увеличение температуры выше 530°С приводит к образованию жидкой фазы по эвтектической реакции $\alpha + S(Al_2CuMg) \rightarrow L$. Об этом свидетельствуют характерные для эвтектик скелетообразные структуры, наблюдаемые на поперечных сечениях образцов в зонах действия растягивающих напряжений (рис. 7а, 7в, 7г). Появление жидкой фазы

вблизи частиц наполнителя облегчает растворение поверхностного слоя частиц карбида кремния SiC, что экспериментально подтверждает зафиксированное при микрорентгеноспектральном анализе повышенное содержание кремния (до 12 мас. %) в продуктах эвтектического превращения. Образовавшийся расплав проникает между частицами наполнителя SiC в местах их скопления, происходит "залечивание" микропор на участках стыка трех и более частиц карбида кремния SiC.

В центральной части (участок А на рис. 7а) образцов, где деформация в условиях сжимающих напряжений максимальна, наблюдали заполнение промежутков между частицами SiC алюминиевой матрицей, разбиение сетчатых скоплений частиц SiC и формирование более однородного их распределения по объему (рис. 7б). Эвтектические структуры в центральной части отсутствовали.

Авторы работы [30] на основе исследований ползучести сделали вывод, что максимальная деформируемость проявляется при некотором оптимальном количестве жидкой фазы. Дальнейшее увеличение количества жидкой фазы приводит к межкристаллитному разрушению, что снижает способность деформироваться без образования дефектов.

Проведенное исследование показало, что условия кратковременной ползучести способствуют деформации без разрушения. Даже несмотря на то, что такие условия не соответствуют развитию динамической рекристаллизации, как указано в работе [31]. Кроме того, в условиях кратковременной ползучести не происходит растрескивание или какого-либо повреждения частиц наполнителя SiC, в отличие от работ [32, 33], где зарождение трещин возникало при растрескивании частиц упрочняющей фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что, начиная с температуры 520°С, нагрев на каждые 10 градусов дает прирост истинной деформации приблизительно на 0.15 в условиях снижающегося давления и роста скорости деформации.

Установлено, что при температурах испытаний выше 530°С на границах между твердым раствором и частицами *S*-фазы локально образуется жидкая фаза по реакции $\alpha + S(Al_2CuMg) \rightarrow L$. В результате после охлаждения композита в зонах действия растягивающих напряжений образуется эвтектическая структура.

Образование легкоплавкой эвтектики в исследованном композите приводит к затеканию расплава в микропоры между частицами наполнителя SiC в областях действия сжимающих напряжений. При этом происходит частичное растворение карбида кремния в алюминиевой матрице, и упрочняются связи между матрицей и наполнителем.

843

Результаты выполненных исследований показали, что формоизменение алюмоматричного композита Al-6Zn-2.5Mg-2Cu/10SiCp изготовленного методом порошковой металлургии целесообразно проводить в режиме высокотемпературной ползучести в температурном диапазоне 530-550°C, при котором эффективно проявляются фазовые превращения в алюминиевой матрице.

Работа выполнена в рамках программы ФНИ государственных академий наук по теме АААА-А18-118020790142-9. При проведении испытаний использовалось оборудование ЦКП "Пластометрия" ИМАШ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hunt W.H. Particulate Reinforced MMCs, Chapter 3.26 in Comprehensive Composite Materials, Vol. 3: Metal Matrix Composites, by ed. T.W. Clyne. Pergamon, Oxford, UK, 2000. P. 701–715.
- 2. *Miracle D.B.* Metal matrix composites—from science to technological significance // Compos. Sci. Technol. 2005. V. 65. № 15. P. 2526–2540.
- Kaczmar J.W., Pietrzak K., Włosin'ski W. The production and application of metal matrix composite materials // J. Mater. Process Technol. 2000. V. 106. № 1. P. 58–67.
- Sumankant Yashpal, Jawalkar C.S., Verma Ajay Singh, Suri N.M. Fabrication of Aluminium Metal Matrix Composites with Particulate Reinforcement: A Review // Mater. Today: Proceedings. 2017. V. 4. № 2. Part A. P. 2927–2936.
- Mavhungu S.T., Akinlabi E.T., Onitiri M.A., Varachia F.M. Aluminum Matrix Composites for Industrial Use: Advances and Trends // Procedia Manufacturing. 2017. V. 7. P. 178–182.
- Koli Dinesh Kumar, Agnihotri Geeta, Purohit Rajesh. Advanced Aluminium Matrix Composites: The Critical Need of Automotive and Aerospace Engineering Fields // Mater. Today Proceedings. 2015. V. 2. P. 3032–3041.
- Яковцева О.А., Котов А.Д., Ситкина М.Н., Иржак А.В., Михайловская А.В. Механизмы сверхпластической деформации при повышенной скорости в сплаве системы Al-Mg-Zn-Fe-Ni-Zr-Sc // ФММ. 2019. № 10. С. 1109–1115.
- Яковцева О.А., Михайловская А.В., Котов А.Д., Мамзурина О.И., Портной В.К. Влияние степени и скорости сверхпластической деформации на структуру и действующие механизмы // ФММ. 2019. № 1. С. 93–100.
- 9. Кищик А.А., Котов А.Д., Михайловская А.В. Особенности микроструктуры и сверхпластичности при повышенных скоростях деформации сплава системы Al-Mg-Ni-Fe-Mn-Cr-Zr // ФММ. 2019. № 10. С. 1101-1108.
- 10. *Ceschini L., Morri A., Orazi L.* High strain rate superplasticity in aluminium matrix composites // Proceedings of the Institution of Mechanical Eng. Part L J. Mater. Design Appl. 2002. T. 216. № 1. P. 43–48.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 8 2021

- Lee Doh-Jae, Vaudin M.D., Handewerker C.A., Katter U.R. Phase Stability and Interface Reactions in the Al–SiC System // Mater. Res. Symp. Proc. 1988. V. 120. № 357. P. 293–299
- Пугачева Н.Б., Мичуров Н.С. Сенаева Е.И., Быкова Т.М. Структура и термодинамические свойства алюмоматричных композитов // ФММ. 2016. Т. 117. Р. 1188 0 1195.
- 13. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М.: МИСИС, 2001. 416 с.
- Li Y, Langdon T.G. Creep behavior of a reinforced Al-7005 alloy: implications for the creep processes in metal matrix composit // Acta Mater. 1998. V. 46. P. 1143– 1155.
- Evangelista E., Spigarelli S. Constitutive Equations for Creep and Plasticity of Aluminum Alloys Produced by Powder Metallurgy and Aluminum-Based Metal Matrix Composites // Metal. and Mater. Trans. A. 2002. V. 33. P. 341–381.
- 16. *Zhu Z.G., Weng G.J.* Creep Deformation of Particle-Strengthened Metal-Matrix Composites // J. Eng. Mater. Technol. 1989. V. 111. № 1. P. 99–105.
- Li Y, Langdon T.G. Characteristics of creep deformation in discontinuously reinforced metal matrix Composites // Mater. Sci. Techn. 1999. V. 15. P. 357–365.
- Li Y., Langdon T.G. Fundamental Aspects of Creep in Metal Matrix Composites // Metallurgical and Materials Transactions A. 1999. V. 30. P. 315–324.
- Fernandez R., Gonzalez-Doncel G. Understanding the creep fracture behavior of aluminum alloys and aluminum alloy metal matrix composites // Mater. Sci. Eng. A. 2011. V. 528. P. 8218–8225.
- Jufu Jiang, Gang Chen, Ying Wang. Compression Mechanical Behaviour of 7075 Aluminium Matrix Composite Reinforced with Nano-sized SiC Particles in Semisolid State // J. Mater. Sci. Techn. 2016. V. 32. P. 1197–1203.
- Смирнов С.В., Крючков Д.И., Нестеренко А.В., Березин И.М., Вичужанин Д.И. Экспериментальное исследование кратковременной неустановившейся ползучести алюмоматричного композита в условиях одноосного сжатия // Вестник ПНИПУ. Механика. 2018. № 4. С. 98–105.

- 22. *Fridlyander I.N.* Modern Aluminum and Magnesium Alloys and Composite Materials Based on Them // Metal Sci. Heat Treatment. 2002. V. 44. № 7. P. 292–296.
- 23. Vichuzhanin D.I., Smirnov S.V., Nesterenko A.V., Igumnov A.S. A fracture locus for a 10 volume-percent B95/SiC metal matrix composite at the near-solidus temperature // Letters on Mater. 2018. V. 8. № 1. P. 88–93.
- Bin Z.L., Jintao H., Yanwen W. Plastic working and superplasticity in aluminium-matrix composites reinforced with SiC particulates // J. Mater Process Technol. 1998. V. 84. № 1–3. P. 271–273.
- Mabuchi M., Higashi K. Thermal stability and superplastic characteristics in Si₃N₄/Al–Mg–Si composites // Mater. Trans., JIM. 1994. V. 35. № 6. P. 399–405.
- 26. *Mabuchi M., Higashi K.* On accommodation helper mechanism for superplasticity in metal matrix composites // Acta Mater. 1999. V. 47. № 6. P. 1915–1922.
- Koike J., Mabuchi M., Higashi K. In situ observation of partial melting in superplastic aluminum alloy composites at high temperatures // Acta Metall. Mater. 1995. V. 43. P. 199–206.
- Kim W.J., Hong S.H., Lee J.H. Superplasticity in PM 6061 Al alloy and elimination of strengthening effect by reinforcement in superplastic PM aluminum composites // Mater. Sci. Eng. A. 2001. V. 298. P. 166–173.
- Higashi K., Mabuchi M. Critical aspects of high strain rate superplasticity // Mater. Sci. Forum. 1997. V. 243– 245. P. 267–276.
- Jeong H.G., Higara K., Mabuchi M., Higashi K. The role of partial melting on superplasticity of Si₃N₄p/Al–Cu– Mg composite // Scr. Mater. 2000. V. 42. P. 479–485.
- Rajamuthamilselvan M., Ramanathan S., Karthikeyan R. Processing map for hot working of SiCp/7075 Al composites // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2010. V. 20. P. 668–674.
- Kim W.-J., Sherby O.D. Particle weakening in superplastic SiC/2124 Al composites at high temperature // Acta Mater. 2000. V. 48. № 8. P. 1763–1774.
- Cheng N.P., Zeng B.S.M., Liu J.B.Z.Y. Preparation, microstructures and deformation behavior of SiCp/6066Al composites produced by P/M rout [J] // J. Mater. Proces. Techn. 2008. V. 202. P. 27–40.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 539.213.2:539.531

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПРОКАТКИ И ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА АМОРФНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ

© 2021 г. А. Г. Фирсова^{*a*, *}, Н. Ю. Табачкова^{*a*}, А. И. Базлов^{*b*}

^аНациональный исследовательский технологический университет "МИСиС", Ленинский пр., 4, Москва, 119049 Россия ^bСанкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7—9, Санкт-Петербург, 199034 Россия *e-mail: annagfirsova@gmail.com Поступила в редакцию 11.01.2021 г. После доработки 09.03.2021 г. Принята к публикации 16.03.2021 г.

Металлические стекла на основе циркония являются новым перспективным семейством материалов, обладающих высокой прочностью и сравнительно большой пластичностью при испытаниях на сжатие. В последние годы большое внимание уделяется применению различных режимов обработки металлических стекол с целью формирования негомогенной аморфной структуры для повышения пластичности данных материалов. В настоящей работе методом закалки на вращающемся медном диске получены аморфные ленты сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe_5Al_{10}$. Исследовано влияние горячей прокатки и последующего отжига при температуре 300°С в течение 15 мин на структуру и свойства данных лент. Для изучения изменений, происходящих в их структуре в результате термомеханической обработки, использовали методы просвечивающей электронной микроскопии, а также рентгеноструктур- ного анализа. Для исследования влияния термомеханической обработки на микротвердость по Виккерсу. На основании полученных результатов сделаны выводы о влиянии микроструктуры лент на микротвердость сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe_5Al_{10}$. В работе наблюдается резкое увеличение микротвердости после термомеханической обработки, связанное с образованием в структуре наноразмерных равномерно распределенных областей.

Ключевые слова: аморфные сплавы, металлические стекла, цирконий, прокатка, отжиг, микротвердость

DOI: 10.31857/S0015323021080064

введение

Металлические стекла являются особым классом материалов, которые обладают привлекательными механическими свойствами: высокой прочностью и твердостью. Однако большинство металлических стекол имеет очень низкую пластичность, с чем и связано их неширокое распространение в промышленности [1–3].

Аморфные сплавы на основе циркония имеют высокую пластичность при испытаниях на сжатие и могут подвергаться холодной прокатке [4]. Такой вид деформации является одним из способов повышения пластичности данных материалов [5, 6]. Пластическая деформация металлических стекол при комнатной температуре сильно локализована в так называемых полосах сдвига [7]. Поэтому для повышения пластичности аморфного сплава необходимо добиться образования большого количества полос сдвига [8, 9] и их равномерно-

845

го распределения в материале [10, 11], что приводит к протеканию квазигомогенной деформации. Пластичность металлических стекол чрезвычайно чувствительна к структуре материала и количеству свободного объема. Отжиг металлического стекла ниже температуры его расстеклования (T_g) приводит к структурной релаксации (уменьшению свободного объема) и охрупчиванию [12, 13].

Известно, что образование большого числа дефектов [14, 15] на поверхности и неоднородностей внутри материала приводит к равномерному зарождению новых полос сдвига. Многие металлические стекла на основе циркония подвергаются фазовому расслоению и нанокристаллизации при нагреве [16–19], а также при деформации [20, 21], что приводит к образованию неоднородной структуры. Кроме того, введение однородно распределенных механических [22], структурных [23, 24] или химических [25] неоднородностей яв-



Рис. 1. Дифрактограммы сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe_5Al_{10}$ в закаленном состоянии (1), после прокатки при температуре 300°С с обжатием 30% (2) и последующего отжига при температуре 300°С в течение 15 минут (3). Вставка: микроструктура сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe_5Al_{10}$ в исходном состоянии (ПЭМ) с микроэлектронограммой выбранной области.

ляется эффективным способом повышения пластичности металлических стекол [26, 27]. Частичная кристаллизация в температурной области существования переохлажденной жидкости выше T_g является еще одним способом повышения пластичности металлических стекол за счет формирования пластичной кристаллической фазы [27], однако данный процесс трудно контролируем.

Применение комбинированной обработки, включающей в себя деформацию и отжиг ниже температуры расстеклования, может способствовать формированию в структуре материала наноструктурных неоднородностей. Ранее авторами показана возможность формирования негомогенной структуры при сочетании прокатки при комнатной температуре и последующего отжига ниже температуры расстеклования [28]. Данная работа посвящена исследованию влияния прокатки при повышенной температуре и последующего отжига на структуру и механические свойства сплава Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe₅Al₁₀.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Сплав состава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe_5Al_{10}$ (ат. %) выплавляли в вакуумной индукционной печи в атмосфере аргона (давление 10^{-3} Па). Исследуемый сплав получали путем сплавления циркония, алюминия и меди (чистотой 99.99%), железа (99.9%). В результате быстрой закалки расплава (БЗР) на вращающемся со скоростью 30 м/с (тангенциальная скорость поверхности) медном диске полу-

чали ленты толщиной 40 ± 1 мкм. Толщину лент измеряли цифровым микрометром с точностью ±1 мкм. Структура образцов была исследована методами рентгеновской дифрактометрии, в монохроматическом СиК_α-излучении на дифрактометре Bruker D8 Advance. и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEOL JEM 2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ. Прокатку образцов проводили следующим образом: ленты были предварительно зажаты между двумя стальными листами толщиной 1 мм; собранный пакет нагревали в муфельной печи до температуры 300°С в течение 5 мин; затем пакет незамедлительно прокатывали с обжатием ~0.1 мм; после каждого прохода пакет помещали в муфельную печь на 1 мин. Суммарная деформация составила 5, 15 и 30%. Термическую обработку деформированного сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe_5Al_{10}$ проводили при температуре 300°С в течение 15 мин в вакууме при давлении 10⁻³ Па. Отжигали образцы, деформированные с максимальным обжатием 30%, так как наблюдаемые эффекты проявляют себя тем больше, чем выше степень обжатия. Микротвердость лент измеряли с помощью микротвердомера марки Wilson & Wolpert 402 MVD с использованием нагрузки, равной 245 мН. Плотность полос сдвига определяли как количество ступеней, образованных при выходе полос сдвига на поверхность шлифа, приходящееся на единицу длины в направлении параллельном направлении прокатки.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Структура БЗР лент сплава Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe₅Al₁₀ в исходном состоянии была полностью аморфной. На дифрактограмме сплава наблюдается широкий диффузный максимум (рис. 1), микроструктура сплава однородна (рис. 1, вставка), имеет характерный для аморфной фазы контраст, на дифракционной картине наблюдается широкое гало, что позволяет утверждать о формировании гомогенной аморфной структуры в процессе быстрой закалки.

Термомеханическую обработку сплава проводили при температуре ниже температуры расстеклования сплава (T_g), равной 375°С. После горячей прокатки с обжатием 30% при температуре 300°С (рис. 1) и последующего отжига при температуре 300°С в течение 15 мин (рис. 1) ленты остаются полностью аморфными, после всех видов обработки на дифрактограммах наблюдается широкий диффузный максимум.

На рис. 2 представлены результаты измерения микротвердости сплава в различных состояниях. После горячей прокатки наблюдается снижение твердости сплава, похожие результаты уже наблюдались авторами [29]. Последующий отжиг ниже



Рис. 2. Микротвердость сплава в различных состояниях.



Рис. 3. Микроструктура лент в различных состояниях: а –прокатка 30% при 300°С; б, в – прокатка 30% при 300°С и последующий отжиг при температуре 300°С в течение 15 мин (вставка – микроэлектронограмма выбранной области). Размерный маркер на рис. б и в, 100 и 50 нм, является общим для верхней и нижней части рисунка, которые иллюстрируют разные участки ленты. ПЭМ.

температуры расстеклования приводит к резкому возрастанию твердости материала.

Образцы после прокатки при 300° С и последующего отжига при температуре 300° С в течение 15 мин не становились хрупкими и не разрушались при изгибе на 180° .

Для установления природы наблюдаемых изменений было проведено исследование микроструктуры с использованием ПЭМ. На рис. 3 представлены фотографии микроструктуры образцов после горячей прокатки со степенью деформации 30% (рис. 3а) и последующего отжига при 300°С в течение 15 мин (рис. 3б, 3в). После горячей прокатки в структуре лент не наблюдается изменений, ленты остаются полностью гомогенными и аморфными (рис. 3а). Отжиг при 300°С после прокатки приводит к существенным изменениям в структуре аморфной фазы (рис. 3б, 3в). Структура сплава после термомеханической обработки неоднородна – присутствуют области с разным типом структуры: структура с шарообразными аморфными частицами второй фазы (верхняя часть рис. Зб и Зв) и структура с фазовым расслоением (нижняя часть рис. 36 и 3в), часто наблюдающаяся при отжиге аморфных сплавов. При этом фазовое расслоение наблюдается на наноуровне, размеры областей фазового расслоения не превышают 10 нм, что сопоставимо с толщиной полос сдвига (около 20 нм). Наблюдаемые изменения свойств и структуры в результате термомеханической обработки связаны с формированием при прокатке большого количества полос сдвига [30]. Полосы сдвига – области с сильно отличающейся структурой [31] по сравнению с исходной аморфной матрицей. В полосах сдвига наблюдается повышенное количество свободного объема по сравнению с недеформированной матрицей [32]. Ранее было показано, что твердость аморфной фазы снижается в полосе сдвига и на небольшом расстоянии вокруг нее [33] (до нескольких сотен нанометров). Наблюдаемое в настоящей работе снижение твердости сплава после горячей прокатки связано с наличием в структуре сплава большого количества полос сдвига, значительно увеличивающих величину свободного объема в сплаве.

Известно, что склонность аморфных сплавов к пластической деформации сильно зависит от их состояния (литое, деформированное, отожженное) и величины свободного объема [34]. Также избыточный свободный объем, внесенный в материал, ускоряет протекание диффузионных процессов, так было показано, что скорость диффузии в полосе сдвига в несколько раз превышает скорость диффузии в недеформированной матрице [35]. Горячая деформация не приводит к изменениям в структуре сплава, наблюдается гомогенная аморфная структура. Отсутствие изменений в структуре, вероятно, связано с недостаточным для протекания диффузионных процессов временем выдержки при температуре 300°С при прокатке. Последующий отжиг после горячей деформации способствует протеканию фазового превращения в сплаве. Наблюдаемые изменения в структуре являются причиной резкого возрастания твердости материала. Формирующаяся в процессе отжига структура остается полностью аморфной. Зафиксированные в настоящей работе различные типы структуры в материале ранее уже наблюдались: при отжиге данного сплава ниже температуры расстеклования [16, 18] - структура фазового расслоения, и после термомеханической обработки, включающей в себя прокатку при комнатной температуре и отжиг ниже температуры расстеклования [28] — шарообразные аморфные частицы. Стоит отметить, что упорядоченности в распределении областей с разным типом структуры не наблюдается. Ранее было показано [18, 28], что наблюдаемые изменения структуры сплава Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe₅Al₁₀ связаны с протеканием фазового расслоения при нагреве. При этом наблюдаемые темные области обогащены медью по сравнению с основной матрицей [18, 28]. Значительный рост твердости при сохранении пластичности стекла идет в разрез с классической моделью деформации кристаллических металлов, но при этом легко объясним с точки зрения теории сдвиговой деформации. Пластическая деформация аморфных металлов негомогенна и сосредоточена в тонких областях – полосах сдвига. В общем случае процесс зарождения и развития полосы сдвига – стохастический. При этом локализация деформации в одной — главной полосе сдвига приводит к развитию трещины и разрушению [36]. Для увеличения пластичности материала необходимо равномерное образование и развитие полос сдвига по всему сечению образца. В таком случае можно говорить о

переходе от чистого сдвига к квазидислокационному процессу деформации, когда расстояние между полосами сдвига становится сопоставимо с размером областей с измененной структурой (десятые доли микрометров) [37]. Наблюдаемые области фазового расслоения являются препятствием для продвижения полосы сдвига в теле материала. Это возможно по двум причинам: первая – создание упругих растягивающих напряжений в аморфной матрице, так как формирующиеся области, богатые медью, обладают большей плотностью и, соответственно, меньшим удельным объемом [38] по сравнению с исходной аморфной матрицей, вторая причина – при увеличении содержания меди в сплаве системы Zr-Cu-Al наблюдается увеличение прочностных свойств материала [39]. Таким образом, эффект от областей фазового расслоения можно сравнить с эффектом, наблюдаемым при старении алюминиевых сплавов - образованием зон Гинье–Престона (зоны ГП) [40], формирование которых приводит к существенному искажению кристаллической решетки и формированию упругих напряжений в ней. В данном случае данные области затрудняют продвижение полос сдвига при вдавливании индентора, что приводит к росту твердости сплава. Отсутствие охрупчивания при отжиге в процессе термической релаксации можно объяснить тем, что в данном сплаве активный процесс структурной релаксации при отжиге реализуется при температурах примерно на 10-20°С градусов ниже температуры расстеклования [10, 11, 18]. Сравнительно небольшое время выдержки при отжиге не приводит с существенному снижению свободного объема в материале, а предварительная прокатка даже при относительно высокой температуре приводит к увеличению свободного объема в материале при формировании в нем большого количества полос сдвига.

выводы

Показано, что термомеханическая обработка аморфного сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe_5Al_{10}$ существенно влияет на его структуру и свойства. В процессе горячей прокатки и последующего отжига ниже температуры расстеклования наблюдается формирование структуры наноразмерного фазового расслоения. В структуре сплава образуются области, отличные по химическому составу от исходной матрицы. Формирование таких зон приводит к резкому увеличению твердости материала на 9% без охрупчивания материала. Предлагаемая схема обработки аморфных сплавов может быть применена и к другим аморфным сплавам, в которых возможно протекание фазового расслоения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 19-33-90224 и № 19-33-60078.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Louzquine-Luzgin D.V., Zadorozhnyy M.Yu., Ketov S.V., Jiang J., Golovin I.S., Aronin A.S. Influence of cyclic loading on the structure and double-stage structure relaxation behavior of a Zr–Cu–Fe–Al metallic glass // Mater. Sci. & Engineering A. 2019. V. 742. P. 526–531.
- Чурюмов А.Ю., Базлов А.И., Царьков А.А., Стародуб К.Ф., Лузгин Д.В. Исследование и моделирование процессов кристаллизации объемных металлических стекол на основе циркония // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2013. № 6. С. 23–27.
- Чурюмов А.Ю., Базлов А.И., Солонин А.Н., Задорожный В.Ю., Кси Г.К., Ли С., Лугзин Д.В. Структура и механические свойства композиционных материалов системы Ni-Cu-Ti-Zr, содержащих аморфную фазу // ФММ. 2013. Т. 114. №. 9. С. 841-847.
- Lee M.H., Lee K.S., Das J., Thomas J., Ku'hndan U., Eckert J. Improved plasticity of bulk metallic glasses upon cold rolling // Scripta Mater. 2010. V. 62. P. 678– 681.
- Stolpe M., Kruzic J.J., Busch R. Evolution of shear bands, free volume and hardness during cold rolling of a Zr-based bulk metallic glass // Acta. Mater. 2014. V. 64. P. 231–240.
- Pan J., Wang Y.X., Guo Q., Zhang D., Greer A.L., Li Y. Extreme rejuvenation and softening in a bulk metallic glass // Nat. Commun. 2018. V. 9. P. 560.
- Greer A.L., Cheng Y.Q., Ma E. Shear bands in metallic glasses // Mater. Sci. Eng. 2013. V. 74. P. 71–132.
- Ketov S.V., Trifonov A.S., Ivanov Y.P., Churyumov A.Y., Lubenchenko A.V., Batrakov A.A., Jiang J., Louzguine-Luzgin D.V., Eckert J., Orava J., Greer A.L. On cryothermal cycling as a method for inducing structural changes in metallic glasses // NPG Asia Mater. 2018. V. 10. P. 137–145.
- Guo W., Yamada R., Saida J. Rejuvenation and plasticization of metallic glass by deep cryogenic cycling treatment // Intermetallics. 2018. V. 93. P. 141–147.
- Das J., Tang M.B., Kim K.B., Theissmann R., Baier F., Wang W.H., Jürgen Eckert. "Work-Hardenable" Ductile Bulk Metallic Glass // Phys Rev Lett. 2005. V. 94. P. 205501.
- Hays C.C., Kim C.P., Johnson W.L. Microstructure Controlled Shear Band Pattern Formation and Enhanced Plasticity of Bulk Metallic Glasses Containing in situ Formed Ductile Phase Dendrite Dispersions // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. P. 2901–2904.
- Wang W.H., Yang Y., Nieh T.G., Liu C.T. On the source of plastic flow in metallic glasses: concepts and models // Intermetallics. 2015. V. 67. P. 81–86.
- Xie S.H., Zeng X.R., Qian H.X., Hu Q, Zheng Z.Y. Unusual plastic deformability in a Zr-based bulk metallic glass after structural relaxation // J. Alloys Compd. 2010. V. 504. P. 86–90.
- Wang Q., Yang Y., Jiang H., Liu C.T., Ruan H.H., Lu J. Superior tensile ductility in bulk metallic glass with gradient amorphous structure // Sci. Rep. 2014. V. 4. P. 4757
- Scudino S., Jerliu B., Surreddi K.B., Kühn U., Eckert J. Effect of cold rolling on compressive and tensile mechanical properties of Zr_{52.5}Ti₅Cu₁₈Ni_{14.5}Al₁₀ bulk metallic glass // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. P. 128–130.

- Louzguine-Luzgin D.V., Xie G., Zhang Q, Inoue A. Effect of Fe on the glass- forming ability, structure and devitrification behavior of Zr–Cu–Al bulk glass-forming alloys // Philos. Mag. A. 2010. V. 90. P. 1955–1968.
- Caron A., Zhang Q.S., Minkow A., Zadorozhnyy V.A., Fukuhara M., Fecht H.J., Louzguine-Luzgin D.V., Inoue A. Mesostructural effects on the mechanical properties of Zr-based bulk metallic glasses // Mater. Sci. Eng. A. 2012. V. 555. P. 57–62.
- Louzguine-Luzgin D.V., Jiang J., Bazlov A.I., Zolotorevzky V.S., Mao H., Ivanov Y.P., Greer A.L. Phase separation process preventing thermal embrittlement of a Zr– Cu–Fe–Al bulk metallic glass // Scripta Mater. 2019. V. 167. P. 31–36.
- Inoue A., Wang Z., Louzguine-Luzgin D.V., Han Y., Kong F.L., Shalaan E., Al- Marzouki F. Effect of highorder multicomponent on formation and properties of Zr-based bulk glassy alloys // J. Alloys Compd. 2015. V. 638. P. 197–203.
- He J., Kaban I., Mattern N., Song K., Sun B., Zhao J., Kim D.H., Eckert J., Greer A.L. Local microstructure evolution at shear bands in metallic glasses with nanoscale phase separation // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 25–32.
- Wang Z., Ketov S.V., Sun B., Chen C., Churyumov A.Y., Louzguine-Luzgin D.V. Eutectic crystallization during fracture of Zr-Cu-Co-Al metallic glass. // Mater. Sci. Eng. A. 2016. V. 657. P. 210–214.
- Dong J., Gao M., Huan Y., Feng Y.H., Liu W., Wang W.H. Enhanced tensile plasticity of Zr based bulk metallic glasses by a stress induced large scale flow // J. Alloys Compd. 2017. V. 727. P. 297–303.
- Cheng J., Wang J., Yun Y., Rui J., Zhao W., Li F. A novel core-shell structure reinforced Zr-based metallic glass composite with combined high strength and good tensile ductility // J. Alloys Compd. 2019. V. 803. P. 413–416.
- Churyumov A.Y., Bazlov A.I., Tsarkov A.A., Solonin A.N., Louzguine-Luzgin D.V. Microstructure, mechanical properties, and crystallization behavior of Zr-based bulk metallic glasses prepared under a low vacuum // J. Alloys Compd. 2016. V. 654. P. 87–94.
- 25. Wang Z., Ketov S.V., Chen C.L, Shen Y., Ikuhara Y., Tsarkov A.A., Louzguine-Luzgin D.V., Perepezko J.H. Nucleation and thermal stability of an icosahedral nanophase during the early crystallization stage in Zr– Co–Cu–Al metallic glasses // Acta Mater. 2017. V. 132. P. 298–306.
- Qiao J., Jia H., Liaw P.K. Metallic glass matrix composites // Mater. Sci. Eng. R: Rep. 2016. V. 100. P. 1–69.
- Kim D.H., Kim W.T., Park E.S., Mattern N., Eckert J. Phase separation in metallic glasses // Prog. Mater. Sci. 2013. V. 58. P. 1103–1172.
- Bazlov A.I., Igrevskaya A.G., Tabachkova N.Yu., Chen C., Cheverikin V.V., Pozdniakov A.V., Jiang J., Louzguine-Luzgin D.V. Thermo-mechanical processing of a Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe₅Al₁₀ glassy alloy as a way to obtain tensile ductility // J. Alloys Compd. 2021. V. 853. P. 157138.
- 29. Игревская А.Г., Базлов А.И. Эволюция полос сдвига в структуре аморфного сплава на основе циркония при прокатке при различных температурах // ФММ. 2021. Т. 122. № 2. С. 131–137.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 8 2021

- Aronin A.S., Louzguine-Luzgin D.V. On nanovoids formation in shear bands of an amorphous Al-based alloy // Mech. Mater. 2017. V. 113. P. 19–23.
- Li B., Scudino S., Gludovatz B., Kruzic J.J. Role of preexisting shear band morphology in controlling the fracture behavior of a Zr–Ti–Cu–Ni–Al bulk metallic glass // Mater. Sci. Eng.: A. 2020. V. 786. P. 139396.
- Bo Shi, Yuanli Xu, Chao Li, Wentao Jia, Zhaoqing Li, Jiangong Li. Evolution of free volume and shear band intersections and its effect on hardness of deformed Zr_{64.13}Cu1_{5.75}Ni_{10.12}Al₁₀ bulk metallic glass // J. Alloys Compd. 2016. V. 669. P. 167–176.
- Fucheng Li, Min Song, Song Ni, Shengfeng Guo, Xiaozhou Liao. Correlation between hardness and shear banding of metallic glasses under nanoindentation // Mater. Sci. Eng.: A. 2016. V. 657. P. 38–42.
- Yue Zhang, Horst Hahn. Quantification of the free volume in Zr_{45.0}Cu_{39.3}Al_{7.0}Ag_{8.7} bulk metallic glasses subjected to plastic deformation by calorimetric and dilatometric measurements // J. Alloys Compd. 2009. V. 488. N

 № 1. P. 65–71.

- 35. *Dai L.H, Bai Y.L.* Basic mechanical behaviors and mechanics of shear banding in BMGs // Intern. J. Impact Eng. 2008. V. 35. № 8. P. 704–716.
- Brennhaugen D.D.E., Georgarakis K., Yokoyama Y., Nakayama K.S., Arnberg L., Aune R.E. Tensile properties of Zr₇₀Ni₁₆Cu₆A₁₈ BMG at room and cryogenic temperatures // J. Alloys Compd. 2018. V. 742. P. 952–957.
- Scundino S., Surreddi K.B. Shear band morphology and fracture behavior of cold-rolled Zr_{52.5}Ti₅Cu₁₈Ni_{14.5}Al₁₀ bulk metallic glass under tensile loading // J. Alloys Compd. 2017. V. 708. P. 722–727.
- Louzguine-Luzgin D.V., Chen C.L., Lin L.Y., Wang Z.C., Ketov S.V., Miyama M.J., Trifonov A.S., Lubenchenko A.V., Ikuhara Y. Bulk metallic glassy surface native oxide: Its atomic structure, growth rate and electrical properties // Acta Mater. 2015. V. 97. P. 282–290.
- Idriss M., Celarie F., Yokoyama Y., Tessier F., Rouxel T. Evolution of the elastic modulus of Zr–Cu–Al BMGs during annealing treatment and crystallization: Role of Zr/Cu ratio // J. Non-Cryst. Solids. 2015. V. 421. P. 35–40.
- Guinier A. Structure of age-hardened aluminium-copper alloys // Nature. 1938. V. 142. P. 569–570.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.295:539.89:536.42

УДАРНО-ВОЛНОВЫЕ СВОЙСТВА И ДЕФОРМАЦИОННАЯ СТРУКТУРА ТЕХНИЧЕСКИ ЧИСТОГО ТИТАНА

© 2021 г. А. В. Павленко^{*a*}, А. В. Добромыслов^{*b*}, Н. И. Талуц^{*b*}, *, С. Н. Малюгина^{*a*}, С. С. Мокрушин^{*a*}

^а Российский Федеральный Ядерный Центр — Всероссийский НИИ технической физики им. академ. Е.И. Забабахина, ул. Васильева, 13, а/я 245, Челябинская обл., Снежинск, 456770 Россия

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

*e-mail: NinaTaluts@imp.uran.ru Поступила в редакцию 12.01.2021 г. После доработки 01.04.2021 г. Принята к публикации 05.04.2021 г.

Представлены результаты измерения волновых профилей ударного сжатия образцов технически чистого титана при разных условиях нагружения. Определены значения откольной прочности титана в зависимости от скорости и температуры деформации. Изучены механизмы высокоскоростной пластической деформации. Показано, что при исследуемых режимах нагружения высокоскоростная пластическая деформация осуществляется скольжением и двойникованием. Установлено, что граница начала $\alpha \to \omega$ -превращения соответствует значению 12.2 ГПа.

Ключевые слова: титан, ударно-волновое воздействие, динамическая прочность, высокоскоростная пластическая деформация, структура

DOI: 10.31857/S0015323021080106

введение

Изучению поведения титана в условиях ударного нагружения посвящено достаточно больное количество исследований [1-12]. Значительная часть из них относится к установлению механизмов пластической деформации и разрушения при нагружении плоскими ударными волнами технически чистого титана ВТ1-0. Было установлено. что линамический предел прочности менее чувствителен к составу, структуре материала, а также к температуре испытания, чем предел текучести [1]. Повышение температуры от 20 до 600°С практически не влияет на сопротивление высокоскоростному пластическому деформированию [2]. Понижение плотности дислокаций при отжиге уменьшает твердость материала, но значительно увеличивает его динамический предел текучести [3]. В работах [4, 5] также отмечается, что в процессе высокоскоростной деформации происходит образование полос сдвига в области разрушения и полос адиабатического сдвига.

При изучении $\alpha \rightarrow \omega$ -превращения при ударном сжатии титана было установлено, что давление перехода по данным разных авторов отличается [6–9]. Его величина зависит от присутствующих в титане примесей, в частности кислорода [8]. На давление перехода влияет также толщина образца, величина пикового давления ударной волны, способ нагружения и температура.

Большинство данных было получено на основе анализа полных волновых профилей. Структурные исследования титана ВТ1-0 после разных условий нагружения практически отсутствуют. Имеющиеся в литературе структурные данные часто ограничиваются только приведением дифрактограмм и оптических снимков [5, 9].

Вместе с тем проведение систематических структурных исследований существенно повысило бы значимость результатов, полученных с помощью анализа профилей скоростей движения свободной поверхности мишени. Поэтому в данной работе одновременно с анализом временных профилей скоростей движения свободной поверхности образцов титана BT1-0 проведен анализ структуры и микроструктуры образцов, сохраненных после ударного нагружения в области α-фазы с различной скоростью деформирования.

ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования был взят технический чистый титан марки ВТ1-0. Присутствующие в нем добавки (Si, Fe, O, H, N, C и прочие примеси) в сумме не превышают 0.97 мас. %.



Рис. 1. Структура титана ВТ1-0 в исходном состоянии.

Ударно-волновые эксперименты проводили на одноступенчатых пушках РФЯЦ–ВНИИТФ калибром 44 мм [13]. Скорость соударения определяли электроконтактной методикой с погрешностью 0.2% [13].

Исходной заготовкой для образцов и ударников являлся пруток титана ВТ1-0 диаметром 35 мм, нарезку образцов осуществляли перпендикулярно оси прутка. Образцы и ударники вырезали в виде дисков диаметром 34 мм и толщиной от 0.3 до 10 мм.

Упруго-пластические свойства исследуемого материала определяли из анализа профилей скорости движения свободной поверхности образцов. Профили регистрировали лазерными интерферометрическими методиками VISAR [14] и PDV [15], с точностью измерения в исследуемом диапазоне скоростей не хуже 1%, с временным разрешением 2 нс.

Скорость соударения варьировали от 0.35 км/с до 2.00 км/с. Экспериментальные данные охватывают диапазон давлений от 3.9 до 26.5 ГПа, диапазон скоростей деформирования в волнах разрежения от 1×10^5 до 3×10^6 с⁻¹. Температуру образцов варьировали от -108 до 784° С. Охлаждение осуществляли жидким азотом, нагрев проводили с использованием индукционного нагревателя.

Структурные исследования проводили на сохраненных образцах толщиной 4 мм. Структура образцов была исследована с помощью рентгеноструктурного анализа, оптической металлографии и просвечивающей электронной микроскопии. Рентгеноструктурный анализ проводили на установке ДРОН-3 с использованием CuK_{α} излучения и графитового кристалл-монохроматора, оптическую металлографию – на микроскопе Neophot-2, электронно-микроскопическое исследование – на просвечивающем электронном микро-



Рис. 2. Профили скорости свободных поверхностей образцов титана BT1-0 при разных скоростях соударения (значения указаны около профилей) при комнатной температуре.

скопе JEM-200СХ. Измерение микротвердости осуществляли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 0.98 Н.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенографическое изучение фазового состава титана BT1-0 в исходном состоянии показывает, что он состоит только из α -фазы. Присутствующие на дифрактограммах дифракционные пики довольно узкие, что свидетельствует об отсутствии существенных искажений в структуре.

При металлографическом изучении в образце обнаруживаются только границы зерен (рис. 1). Существенной разницы в зеренной структуре в поперечном и продольном сечениях исходной заготовки не наблюдается. В обоих случаях средний размер зерен составляет 11–13 мкм. Микротвердость в исходном состоянии равна $H_{\mu} = 1837 \pm 55$ МПа.

На рис. 2 представлены временные профили скорости движения свободной поверхности образцов титана ВТ1-0 (рядом с каждым профилем указана скорость соударения).

На волновых профилях со скоростью удара, не превышающей 1.0 км/с, наблюдается расщепление ударной волны на упругий предвестник с напряжением сжатия за ее фронтом, равным динамическому пределу упругости, и пластическую ударную волну. В экспериментах при скоростях соударения 1.34 и 1.45 км/с была зарегистрирована трехволновая конфигурация ударной волны с выделением фазового предвестника $\alpha \rightarrow \omega$ -превращения. Граница начала $\alpha \rightarrow \omega$ -превращения титана BT1-0 соответствует значению 12.2 ГПа. Полученное значение довольно хорошо согласуется с данными работы [9]. При увеличении давления ударного сжатия скорость пластической



Рис. 3. Зависимость откольной прочности титана BT1-0 от скорости деформирования и полноты α → ω-превращения (а) и зависимость максимальной скорости деформации от амплитуды давления (б). Нагружение при комнатной температуре.

волны закономерно растет, интервал времени выхода пластической волны на поверхность мишени закономерно уменьшается.

Полученные профили скорости свободной поверхности позволяют извлечь данные об откольной прочности и релаксации сдвиговых напряжений в исследуемом материале. Откольную прочность рассчитывали из результатов измерения спада скорости свободной поверхности при разгрузке из ударно-сжатого состояния с учетом поправки на искажение профиля скорости из-за различия скоростей распространения откольного импульса и пластической волны в области разгрузки [14].

На рис. За представлена зависимость откольной прочности титана ВТ1-0 от скорости деформирования. В области низких давлений, где материал сохраняется в α -фазе, значения откольной прочности обнаруживают монотонный рост до скорости деформирования 7 × 10⁵ с⁻¹ (отмечены кружками и сплошной линией), при которой величина откольной прочности достигает значения ~4.3 ГПа.

В области высоких давлений эксперименты разделили на две группы. В первую группу выделили эксперименты при практически постоянной скорости деформирования от ~2 × 10⁵ c⁻¹ до ~3 × 10⁵ c⁻¹. В этой группе за счет вариации скорости соударения реализуется $\alpha \rightarrow \omega$ -превращение различной полноты, при этом происходит существенное возрастание откольной прочности с ~3.7 до ~4.9 ГПа (группа $\alpha \rightarrow \omega$, отмечены треугольниками и пунктирной линией). Во второй группе представлены эксперименты при скорости соударения ~2.0 км/с. В этом случае происходило $\alpha \rightarrow \omega$ -превращение максимальной полноты, а скорость деформирования увеличивали с ~3 × 10⁵ до ~3 × 10⁶ с⁻¹ (группа ω -фаза), соответ-

ствующее увеличение откольной прочности с ~4.9 до ~6 ГПа.

Исследования влияния температурного состояния материала на откольную прочность показали, что при повышении температуры откольная прочность уменьшается. Так, при начальной температуре образца 784°С и скорости деформации $\sim 2 \times 10^5 \text{ c}^{-1}$ откольная прочность принимает значение 2.4 ГПа, что на 40% меньше значения при нормальных условиях. При уменьшении температуры до -108° С откольная прочность практически не изменяется. В целом полученные данные согласуются с результатами работы [10].

При ударно-волновом нагружении ниже скоростей соударения 1.0 км/с обнаруживается двухволновая конфигурация ударной волны, материал сохраняется в α -фазе, и в процессе ударного сжатия увеличивается скорость деформации (рис. 36). Поэтому для проведения структурных исследований были выбраны сохраненные образцы после нагружения со скоростью соударения V = 0.35 км/с и V = 0.57 м/с при комнатной температуре, при этом скорость деформации возросла с ~ 3×10^5 до ~ 1×10^6 с⁻¹.

После нагружения титана ВТ1-0 со скоростью 0.35 км/с (пиковое давление 3.9 ГПа) в поперечном сечении шлифа обнаруживается откольная трещина примерно в середине толщины образца. Повышение давления до 6.4 ГПа за счет увеличения скорости ударного нагружения до 0.57 км/с приводит к существенному увеличению поперечного размера магистральной трещины. Она так же, как и предыдущем случае, проходит через среднюю часть образца, однако сама трещина более развита.

Электронно-микроскопическое исследование показывает, что после импульсного воздействия с V = 0.35 км/с высокоскоростная пластическая де-



Рис. 4. Микроструктура титана BT1-0 после импульсного воздействия с *V* = 0.35 км/с при комнатной температуре. Штриховой линией показан след плоскости двойникования: а – дислокации, б – скопление дислокаций, в, г – микродвойники.

формация титана BT1-0 осуществляется скольжением и двойникованием (рис. 4). Дислокационная структура образца неоднородна. Наряду с участками, содержащими большое количество равномерно распределенных дислокаций (рис. 4а), наблюдаются участки со специфическими скоплениями вытянутых дислокаций. Два таких скопления хорошо видны на рис. 4б. Они распространяются практически параллельно друг другу. Характерным также является то, что некоторые находящиеся между ними отдельные дислокации также вытянуты в этом направлении. Такие скопления в действительности являются сечениями протяженных плоских скоплений дислокаций.

Микродвойники обнаруживаются сравнительно редко (рис. 4в, 4г). Характерным является то, что такие двойники практически всегда содержат внутри себя дислокации. Двойникование в α -титане при пластической деформации может происходить по 6 плоскостям [16]. Частота появления двойников разного типа зависит как от схемы нагружения, так и от температуры деформации. Плоскостями двойникования при комнатной температуре являются плоскости $\{10\,\overline{1}2\}$, $\{11\overline{2}1\}$ и $\{11\overline{2}2\}$. Определение плоскости двойникования при электронно-микроскопическом исследовании осуществляют по известному направлению ее следа на изображении с известными осями зон матрицы и двойника. На рис. 4г матрица имеет ориентацию с осью зоны [211]. Изза отсутствия всех рефлексов от двойника определить его ось зоны невозможно. Поэтому определение плоскости двойникования проводили только по ориентации матрицы. Для этого определяли направление пересечения всех возможных плоскостей двойникования с плоскостью фольги. При сравнении этих направлений с направлением следа плоскости двойникования на рис. 4г было установлено, что с ним совпадает только след от плоскости (1102).

Повышение скорости соударения до 0.57 км/с приводит к существенному увеличению плотности дислокаций по сравнению с плотностью дислокаций после низкоинтенсивного режима нагружения (рис. 5). Оценка плотности дислокаций дает значение ~ 10^{16} м⁻². Распределение дислокаций в основном однородное, хотя встречаются участки с пониженной плотностью дислокаций, в которых обнаруживаются дислокации, вытянутые по кристаллографическим направлениям (рис. 5а, 5б). Так же, как и при менее интенсивном режиме нагружения, в структуре титана наблюдаются полосы, содержащие большое количество дислокаций (рис. 5б).


Рис. 5. Микроструктура титана BT1-0 после импульсного воздействия с V = 0.57 км/с при комнатной температуре: а, б – дислокации, вытянутые по кристаллографическим направлениям, в, г – субзернная структура, д, е – микродвойники.

При этом режиме нагружения происходит интенсивное образование субзеренной структуры (рис. 5в, 5г), а за счет повышения температуры происходит частичная полигонизация.

По сравнению с низкоинтенсивным режимом нагружения плотность микродвойников несколько увеличивается (рис. 5д, 5е). Довольно часто рост микродвойников приостанавливается на границах образующейся полигональной структуры.

Измерение микротвердости проводили вдоль поперечного сечения образцов. Микротвердость после импульсного нагружения с V = 0.35 км/с возрастает до величины 2016 ± 80 МПа. Увеличение микротвердости составляет 9.7%. После более ин-

тенсивного режима нагружения с V = 0.57 км/с микротвердость сплава возрастает до среднего значения 2098 ± 69 МПа, увеличиваясь на 14.2% по сравнению с микротвердостью в исходном состоянии. После обоих режимов нагружения величина микротвердости в пределах ошибки измерения не обнаруживает изменения по толщине дисков.

Полученные результаты по волновым профилям для титана ВТ1-0 в основном согласуются с данными работ [1, 3, 12] для аналогичных режимов нагружения. Дополнительно установлено, что откольная прочность в зависимости от скорости деформации изменяется по-разному при разных значениях давления: при низких давлениях она монотонно растет с ростом скорости деформации, а при больших давлениях ее рост происходит более интенсивно. Такой характер изменения откольной прочности связан с образованием ω фазы в этой области давлений.

Вид откольных трещин свидетельствует о том, что их образование протекало путем зарождения большого количества пор, их роста и последующего слияния.

В отличие от работы [5], при используемых нами режимах нагружения образование полос адиабатического сдвига не наблюдается. Ранее в работе [17] было установлено, что их образование происходит при более высоких значениях амплитуды ударных волн.

При всех режимах нагружения высокоскоростная пластическая деформация осуществляется только скольжением и лвойникованием. На микроуровне двойников наблюдается мало, при этом их количество растет незначительно с увеличением интенсивности нагружения. Поэтому основной вклад в релаксацию действующих напряжений вносит скольжение. С увеличением интенсивности нагружения плотность дислокаций сильно растет. достигая при скорости соударения V = 0.57 км/с значений, превышающих 10¹⁶ м⁻². В работе [18] отмечалось, что плотность дислокаций является одним из основных факторов, влияющих на образование ячеистой дислокационной структуры. Однако, несмотря на наличие высокой плотности дислокаций в исследуемых образцах титана BT1-0, никаких признаков образования ячеистой структуры не обнаруживается. По всей видимости, это связано с тем, что в процессе высокоскоростной пластической деформации титана в его структуре не происходит образования неподвижных барьеров Ломера-Котрелла. Ранее в работе [19] при изучении деформационной структуры монокристалла меди после нагружения сферически сходящимися ударными волнами было показано, что ячеистая дислокационная структура не образуется, если в структуре отсутствуют неподвижные барьеры Ломера-Котрелла. В титане скольжение протекает в основном по призматическим и пирамидальным плоскостям. Отсутствие ячеистой структуры в исследованных образцах позволяет предположить, что скольжение по этим плоскостям не приводит к образованию неподвижных барьеров Ломера-Котрелла.

Наряду с однородно распределенными дислокациями в деформационной структуре титана встречаются плоские скопления дислокаций. Их появление связано с сильной локализацией деформации, когда пластическая деформация протекает в нескольких близко расположенных плоскостях скольжения. Плотность дислокаций в таких скоплениях очень высокая. Из-за того, что скорость движения краевых дислокаций во много раз превышает скорость движения винтовых дислокаций, при высоких действующих напряжениях краевые дислокации и краевые компоненты смешанных дислокаций выходят на границы зерен, поэтому в полосе локализации деформации остаются преимущественно винтовые дислокации.

Рост откольной прочности с увеличением скорости деформации связан как с уменьшением ширины зоны растягивающих напряжений, так и с повышением плотности дислокаций. Понижение откольной прочности с повышением температуры связано с тем, что пластическая деформация начинается при меньших действующих напряжениях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование влияние ударного сжатия на реологические свойства и деформационную структуру титана BT1-0.

Установлено, что граница начала $\alpha \to \omega$ -превращения соответствует значению 12.2 ГПа.

Показано, что откольная прочность титана в зависимости от скорости деформации изменяется по-разному: при низких давлениях она монотонно растет с ростом скорости деформирования, а при высоких давлениях в области образования ω -фазы происходит ее существенное возрастание, зависящее от полноты $\alpha \to \omega$ -превращения.

Увеличение температуры до 784°С приводит к уменьшению регистрируемых значений динамического предела упругости и откольной прочности.

Образование откольных трещин происходит путем зарождения, роста и последующего слияния пор.

Показано, что при исследуемых режимах нагружения высокоскоростная пластическая деформация осуществляется скольжением и двойникованием. Двойникование происходит по плоскости {1012}. Образование полос адиабатического сдвига не происходит.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме "Давление" № АААА-А18-118020190104-3, а также при поддержке ГК "РОСАТОМ" в рамках государственных контрактов №№ Н.4х.44.90.13.1111 и Н.4х.44.9Б.16.1012.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Канель Г.И., Разоренов С.В., Зарецкий Е.Б., Херрман Б., Майер Л. Термическое "разупрочнение" и "упрочнение" титана и его сплава при высоких скоростях ударно-волнового деформирования // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 4. С. 625–629.
- Kanel G. I., Razorenov S.V., Garkushin G.V. Rate and temperature dependences of the yield stress of commercial titanium under conditions of shock-wave loading // J. Appl. Phys. 2016. V. 119. P. 185903.
- Канель Г.И., Разоренов С.В., Гаркушин Г.В., Павленко А.В., Малюгина С.Н. Изменение кинетики ударно-волнового деформирования и разрушения титана ВТ1-0 в результате отжига // ФТТ. 2016. Т. 58. Вып. 6. С. 1153–1160.
- Mescheryakov Yu.I., Divakov A.K., Zhigacheva N.I., Petrov Yu.A. Shock induced phase transformation and mechanisms of spallation in shock loaded titanium alloys // Shock Compression of Condensed Matter – 1999 / Ed. by M.D. Furnish, L.C. Chhabildas, R.S. Hixson. AIP Conference Proceedings. 2000. P. 439.
- 5. Петров А.И., Разуваева М.В. Локализация пластической деформации при ударно-волновом нагружении титанового сплава с трещиной // ЖТФ. 2003. Т. 73. № 6. С. 53–55.
- Кутсар А.Р., Павловский М.Н., Комиссаров В.В. Наблюдение двухволновой конфигурации ударной волны в титане // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т. 35. № 3. С. 91–94.
- Rasorenov S.V, Utkin A.V., Kanel G.I., Fortov V.E., Yarunichev A.S., Baumund K., Karow H.U. Response of high-purity titanium to high-pressure impulsive loading // High Press. Res. 1995. V. 13. № 6. P. 367–376.
- Cerreta E., Gray III G.T., Lawson A.C., Mason T.A., Morris C.E. The influence of oxigen content on the α to ω phase transformation and shock hardening of titanium // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. P. 013530.
- 9. Борисенок В.А., Жерноклетов М.В., Ковалев А.Е., Подурец А.М., Симаков В.Г., Ткаченко М.И. Фазовые переходы в титане в ударных волнах в области давления до 150 ГПа // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. № 3. С. 113–121.

- Zaretsky E.B. Impact response of titanium from ambient temperature to 1000°C // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. P. 123505.
- 11. *Greeff C.W., Trinkle D.R., Albers R.C.* Shock-induced $\alpha-\omega$ transition in titanium // J. Appl. Phys. 2001. V. 90. No 5. P. 2221–2226.
- Канель Г.И., Гаркушин Г.В., Савиных А.С., Разоренов С.В. Влияние малых предварительных деформаций на эволюцию упругопластических волн ударного сжатия в отожженном титане ВТ1-0 // ЖЭТФ. 2018. Т. 154. Вып. 2(8). С. 392–397.
- Павленко А.В., Балабин С.И., Козелков О.Е., Казаков Д.Н. Одноступенчатая газовая пушка для изучения динамических свойств конструкционных материалов в диапазоне до 40 ГПа // ПТЭ. 2013. № 4. С. 122–124.
- 14. Павленко А.В., Малюгина С.Н., Перешитов В.В., Лисицина С.Н. Двухканальный лазерно-интерферометрический комплекс VISAR для исследования свойств материалов при ударно-волновом нагружении // ПТЭ. 2013. № 2. С. 127–129.
- Мокрушин С.С., Аникин Н.Б., Малюгина С.Н., Павленко А.В., Тяктев А.А. Интерферометр с частотновременным уплотнением сигналов для исследования свойств материалов в ударно-волновых экспериментах // ПТЭ. 2014. № 4. С.107–110.
- Колачев Б.А. Физическое металловедение титана. М.: Металлургия, 1976. 184 с.
- 17. Dobromyslov A., Taluts N., Kozlov E. Phase and structure state of titanium loaded by spherically converging shock waves // High Press. Res. 2013. V. 33. № 1. P. 124–128.
- Козлов Э.В., Конева Н.А., Тришкина Л.И. Ячеистая дислокационная субструктура в поликристаллах ГЦК твердых растворах на основе меди: соотношение Холта и размерный эффект // Изв. РАН. Сер. Физ. 2012. Т. 76. № 11. С. 1341–1345.
- Добромыслов А.В., Талуц Н.И. Деформационная микроструктура монокристалла меди после нагружения сферически сходящимися ударными волнами // ФММ. 2019. V. 120. С. 320–326.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.15-194.56:621.787

МИКРОМЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ МЕТАСТАБИЛЬНОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ, ПОДВЕРГНУТОЙ ФРИКЦИОННОЙ ОБРАБОТКЕ

© 2021 г. Р. А. Саврай^{а, *}, Ю. М. Колобылин^а, Е. Г. Волкова^b

^аИнститут машиноведения УрО РАН, ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, 620049 Россия ^bИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия *e-mail: ras@imach.uran.ru

Поступила в редакцию 13.01.2021 г. После доработки 07.04.2021 г. Принята к публикации 13.04.2021 г.

Исследовано влияние фрикционной обработки скользящим индентором на микромеханические характеристики коррозионно-стойкой хромоникелевой (в мас. %: 16.80Cr; 8.44Ni) аустенитной стали. По данным инструментированного микроиндентирования, которое проводили на поверхности стали и на различной глубине от поверхности, установлено, что характер распределения максимальной и остаточной глубины вдавливания индентора h_{max} и h_p , твердости по Мартенсу *HM*, твердости вдавливания при максимальной нагрузке H_{IT} , работы обратной упругой деформации вдавливания W_e , общей механической работы вдавливания W_t , упругого восстановления R_e , отношения

твердости вдавливания к контактному модулю упругости $H_{\rm IT}/E^*$, степенного отношения $H_{\rm IT}^3/E^{*2}$ и показателя пластичности $\delta_{\rm A}$ по глубине градиентного упрочненного слоя приблизительно следует экспоненциальному закону. При этом поверхность стали характеризуется наибольшими значения-

ми *HM*, $H_{\rm IT}$, $W_{\rm e}$, $R_{\rm e}$, $H_{\rm IT}/E^*$, $H_{\rm IT}^3/E^{*2}$ и наименьшими значениями $h_{\rm max}$, $h_{\rm p}$, $W_{\rm t}$, $\delta_{\rm A}$. Контактный модуль упругости E^* стали после фрикционной обработки вырос, однако наблюдается немонотонное распределение величины E^* по глубине упрочненного слоя. Это обусловлено формированием различных дислокационных структур на поверхности стали и в нижележащих слоях. По результатам индентирования также установлено, что после фрикционной обработки повышенным сопротивлением механическому контактному воздействию обладает как поверхность стали, так и упрочненный слой глубиной до 500 мкм.

Ключевые слова: коррозионно-стойкая аустенитная сталь, фрикционная обработка, структура, микроиндентирование

DOI: 10.31857/S001532302108012X

введение

Фрикционная обработка скользящим индентором является эффективным способом формирования градиентного упрочненного слоя на поверхности металлических материалов [1-8]. в том числе коррозионно-стойких аустенитных сталей [8-12]. К основным научно-технологическим аспектам фрикционной обработки относятся: 1) негомогенная деформация сдвигом с наличием резкого градиента [2, 13]. Именно сдвиговая компонента деформации вносит определяющий вклад в накопление пластической деформации (и соответственно в деформационное упрочнение металла) при контактном фрикционном воздействии [1, 14]; 2) обоснованный выбор материала индентора, который должен исключать адгезионное

схватывание и разрушение поверхности, обеспечивая при этом достаточно высокий коэффициент трения для накопления деформации [2]. В качестве материала индентора могут быть использованы такие сверхтвердые материалы, как твердый сплав, природный и синтетический алмаз, плотный нитрид бора [15]. При фрикционной обработке аустенитных нержавеющих сталей наиболее эффективно использование индентора из синтетического алмаза [16]; 3) использование безокислительной среды обработки (например, инертных газов), которая обеспечивает накопление максимальных степеней пластической деформации в возможно более толстом поверхностном слое [2]. Деформационная поверхностная обработка в окислительной среде воздуха может приводить к шелушению и отслаиванию упрочненного слоя, а также к его ускоренному разрушению при последующем контактном нагружении [17]. Это обусловлено охрупчиванием поверхностных слоев из-за механохимического взаимодействия металла с кислородом воздуха. Кроме того, важными параметрами фрикционной обработки также являются нормальная нагрузка на индентор и кратность деформирующего воздействия индентора на обрабатываемую поверхность [2, 18].

Упрочненный поверхностный слой должен выдерживать максимальные контактные нагрузки в заданных условиях нагружения. Для оценки способности упрочненных поверхностных слоев выдерживать контактные нагрузки и сопротивляться механическому контактному воздействию в процессе эксплуатации целесообразно использование метода микроиндентирования [3, 15, 19–21]. Поскольку слои, формируемые фрикционной обработкой, градиентны, то по мере удаления от поверхности, свойства материала будут изменяться. Поэтому актуальной задачей является определение характеристик индентирования не только на поверхности упрочненной стали, но и на различной глубине от поверхности.

Цель настоящей работы — исследование микромеханических характеристик поверхностного слоя аустенитной стали AISI 321, подвергнутой фрикционной обработке скользящим индентором.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследовали коррозионностойкую аустенитную сталь AISI 321 промышленной плавки состава (мас. %): 0.05С; 16.80Сг; 8.44Ni; 0.33Ti; 1.15Mn; 0.67Si; 0.26Mo; 0.13Co; 0.03Nb; 0.31Cu; 0.036P; 0.005S; остальное Fe. В состоянии поставки сталь представляла собой прокатанный лист толщиной 10 мм. Образцы для фрикционной обработки изготавливали в виде пластин размерами 70 × 40 мм. Термическую обработку (закалку) подготовленных образцов из стали AISI 321 проводили по следующему режиму: нагрев до температуры 1100°С, выдержка при этой температуре в течение 40 мин, охлаждение в воде. Поверхность образцов подвергали механическому шлифованию и электролитическому полированию.

Фрикционную обработку поверхности образцов осуществляли в безокислительной среде аргона с обдувом путем прямолинейного скольжения сферического индентора из синтетического алмаза с радиусом сферы 3 мм, при нагрузке P == 294 H и средней скорости скольжения V == 0.01 м/с. После каждого хода индентора происходила смена направления движения на противоположное с поперечным смещением d = 0.02 мм [9].

Таблица 1. Объемная доля α -фазы V_{α} на различной глубине от поверхности *h* в поверхностном слое стали AISI 321 после фрикционной обработки

<i>h</i> , мкм	V _α , об. %
0	100
21	100
51	88
89	53
96	26
105	14
125	10
240	0

Структуру стали после фрикционной обработки изучали с применением сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA II XMU. Исследование тонкой структуры осуществляли методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEOL JEM-200CX. Изображения тонкой структуры получали с использованием метода тонких фольг. Рентгеноструктурный фазовый анализ выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в Cr K_{α} -излучении.

Инструментированное микроиндентирование с записью диаграммы нагружения проводили на измерительной системе Fischerscope HM2000 XYm с использованием индентора Виккерса и программного обеспечения WIN-HCU при максимальной нагрузке P = 0.245 H, времени нагружения 5 с, выдержке при нагрузке 20 с и времени разгрузки 5 с согласно стандарту ISO 14577 [22]. На основе измеряемых при индентировании характеристик рассчитывали следующие параметры: отношение твердости вдавливания к контактному модулю упругости $H_{\rm IT}/E^*$ [23], упругое восстановление $R_{\rm e} = ((h_{\rm max} - h_{\rm p})/h_{\rm max}) \times 100\%$ [24, 25], степенное отношение H_{1T}^{3}/E^{*2} [26] и показатель пла-стичности $\delta_{\rm A} = 1 - (W_{\rm e}/W_{\rm t})$ [27], характеризующие способность материала сопротивляться упругопластическому деформированию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура закаленной стали AISI 321 перед фрикционной обработкой является полностью аустенитной с отдельными включениями карбида титана TiC [9, 10, 28]. Фрикционная обработка приводит к формированию 100%-ного мартенсита деформации на поверхности стали, что подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа (табл. 1). Структура поверхностного слоя стали AISI 321 после фрикционной об-



Рис. 1. Структура поверхностного слоя стали AISI 321 (электронная сканирующая микроскопия) после фрикционной обработки: *1* – слой с сильно диспергированной мартенситной структурой; *2* – деформированный слой с преимущественно мартенситной структурой; *3* – деформированный слой с аустенитно-мартенситной структурой.

работки представлена на рис. 1, из которого видно, что на глубине до 25-35 мкм возникает относительно однородная дисперсная структура (см. рис. 1, слой *1*), а на глубине от 25–35 до 40– 50 мкм наблюдается деформированная структура с вытянутыми кристаллами (см. рис. 1, слой 2). На глубине более 50 мкм наблюдается структура деформированного аустенита с образованием мартенсита деформации в пределах исходных аустенитных зерен (см. рис. 1, слой 3). При этом мартенсит деформации в поверхностном слое стали, подвергнутой фрикционной обработке, наблюдается на глубине до 240 мкм (см. табл. 1). Микротвердость поверхности стали после фрикционной обработки составила 780 \pm 30 $HV_{0.025}$ при общей глубине упрочненного слоя около 500 мкм [9].

Данные просвечивающей электронной микроскопии показывают, что на глубине до 25–35 мкм структура преимущественно субмикрокристаллическая с размером кристаллитов α -фазы менее 500 нм (рис. 2a, 2б). Кроме вытянутых субзерен, присутствуют сформировавшиеся отдельные зерна с формой, приближенной к округлой. Расчет среднего размера зерна α -фазы дает величину $d_{\alpha} = 180 \pm 10$ нм (см. рис. 2б). На представленной микроэлектроннограмме видно, что рефлексы растягиваются по окружности (см. рис. 2а), а на темнопольном изображении светятся достаточно протяженные участки (см. рис. 2б). Это свидетельствует о начале формирования смешанной структуры, образованной ячейками и микрокристаллитами с высокоугловыми границами [29], однако доля высокоугловых границ еще невелика. Отметим, что деформированная структура с вытянутыми мартенситными кристаллами, которая наблюдается на глубине от 25-35 до 40-50 мкм, характеризуется высокой плотностью дислокаций, равномерно распределенных в объеме материала (см. рис. 2в, 2г). Следует также подчеркнуть, что с помошью фрикционной обработки в поверхностном слое метастабильных аустенитных сталей может быть сформирована как субмикрокристаллическая, так и нанокристаллическая структура, причем формирование последней может быть достигнуто, например, путем увеличения кратности деформирующего воздействия индентора на обрабатываемую поверхность [18]. Однако в этом случае может происходить снижение качества поверхности, что необходимо учитывать при выборе параметров фрикционной обработки.

На рис. 3 представлены данные инструментированного микроиндентирования, которые показывают характеристики индентирования на различной глубине от поверхности стали AISI 321 после фрикционной обработки. Из рис. 3 видно, что поверхность стали AISI 321 после фрикционной обработки характеризуется наименьшими значениями максимальной и остаточной глубины вдавливания индентора h_{max} и h_{p} , общей механической работы вдавливания W_t , и наибольшими значениями твердости по Мартенсу НМ и твердости вдавливания при максимальной нагрузке *H*_{IT}, работы обратной упругой деформации вдавливания W_e. Подобное изменение измеряемых при индентировании характеристик h_{max} , h_{p} , HM, H_{IT} , $W_{\rm e}$ и $W_{\rm t}$ обусловлено упрочнением материала [4, 9, 10, 21]. Результаты анализа распределения этих характеристик по глубине упрочненного слоя свидетельствуют о том, что характер их распределения $h_{\text{max}}, h_{\text{p}}, HM, H_{\text{IT}}, W_{\text{e}}$ и W_{t} (см. рис. 3а–3е) приблизительно следует экспоненциальному закону и соответствует расчетному распределению накопленной деформации в поверхностном слое отожженной стали Ст3 после фрикционной обработки скользящим цилиндрическим индентором [1, 14].

Фрикционная обработка привела также к росту контактного модуля упругости E^* стали AISI 321, однако наблюдается немонотонное распределение величины E^* по глубине упрочненного слоя (см. рис. 3ж). В частности, на глубине до 35 мкм средние значения контактного модуля упругости составили $E^* = 220$ ГПа, на глубине от



Рис. 2. Микроструктура стали AISI 321 (просвечивающая электронная микроскопия) после фрикционной обработки на глубине 1-5 мкм (а, б) и на глубине 40 мкм (в, г): а, в – светлопольные изображения с соответствующими микроэлектроннограммами; б, г – темнопольные изображения в рефлексах (110) α (обозначены окружностями на микроэлектроннограммах на рис. а, в).

35 до 90–100 мкм, *E** = 229 ГПа, на глубине более 100 мкм наблюдается непрерывное снижение величины Е* до значения, характерного для стали в закаленном состоянии (см. рис. 3ж). Это обусловлено формированием различной структуры по глубине упрочненного слоя (см. рис. 1, 2). В частности, рост модуля упругости поверхности упрочненной стали обусловлен формированием ячеистой дислокационной структуры (см. рис. 2а, 2б) [30]. Согласно модели Мотта, дислокации могут изгибаться в своих плоскостях скольжения, создавая дополнительную упругую деформацию и, следовательно, уменьшать модуль упругости. Это справедливо в тех случаях, когда плотность дислокаций невелика, и они могут свободно двигаться. Если дислокации закреплены (например, дислокации, находящиеся в стенках ячеек при формировании ячеистой структуры), то они уже не могут создавать дополнительную упругую деформацию. В этом случае дислокации будут повышать модуль упругости материала [30-33].

Контактный модуль упругости Е* на глубине от 35 до 90-100 мкм, где сформировалась мартенситная структура (см. рис. 1, слой 2; рис. 2в, 2г), переходящая в аустенитно-мартенситную структуру (см. рис. 1, слой 3), выше, чем на поверхности стали. Причиной этого является пониженная плотность дислокаций внутри ячеек (см. рис. 2а), что частично компенсирует рост величины Е*, обусловленный влиянием дислокаций, находящихся в стенках ячеек [30]. Между тем, как было отмечено выше, деформированная структура с вытянутыми мартенситными кристаллами характеризуется высокой плотностью дислокаций, которые равномерно распределены в объеме материала, что приводит к ограничению их подвижности. Кроме того, границы дисперсных мартенситных кристаллов (см. рис. 2в, 2г) также эффективно тормозят движение дислокаций. Это и обуславливает более высокие значения Е* по сравнению с модулем упругости поверхности стали (см. рис. 3ж). Повидимому, высокая плотность дислокаций сохраняется на глубине до 90-100 мкм, когда в структуре

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 8 2021



Рис. 3. Распределение максимальной и остаточной глубины вдавливания индентора h_{max} (а) и h_p (б), твердости по Мартенсу HM (в), твердости вдавливания при максимальной нагрузке H_{IT} (г), работы обратной упругой деформации вдавливания W_e (д), общей механической работы вдавливания W_t (е), контактного модуля упругости E^* (ж), упругого восстановления R_e (з), отношения твердости вдавливания к контактному модулю упругости H_{IT}/E^* (и), степенного отношения H_{IT}^3/E^{*2} (к) и показателя пластичности δ_A (л) по глубине *h* упрочненного слоя стали AISI 321 после фрикционной обработки. Штриховой линией обозначены характеристики стали в закаленном состоянии.

стали присутствует достаточно большое количество мартенсита деформации (см. табл. 1).

Фрикционная обработка повышает сопротивление поверхности стали AISI 321 упруго-пластическому деформированию, о чем свидетельствует рост параметров $R_{\rm e}$, $H_{\rm IT}/E^*$ и $H_{\rm IT}^3/E^{*2}$. При этом характер распределения указанных параметров также приблизительно следует экспоненциальному закону, и их повышенные значения сохраняются по всей глубине упрочненного слоя (см. рис. 33–3к). Показатель пластичности δ_A после фрикционной обработки, напротив, снизился, и его пониженные значения сохраняются по всей глубине упрочненного слоя (см. рис. 3л). Таким образом, в результате фрикционной обработки можно ожидать повышения сопротивления механическому контактному воздействию как поверхности стали AISI 321, так и упрочненного слоя глубиной до 500 мкм.

Следует также отметить, что параметры R_e, $H_{\rm IT}/E^*$ и $H_{\rm IT}^3/E^{*2}$ являются наиболее информативными с точки зрения оценки износостойкости материала. Сопоставление полученных результатов с имеющимися данными о трибологических свойствах поверхностно-упрочненных хромоникелевых аустенитных сталей показало, что достижение таких значений характеристик микроиндентирования приводит к росту износостойкости. В частности, сталь 12Х18Н10Т после фрикционной обработки, имеющая близкие значения $R_{\rm e}, H_{\rm IT}/E^*$ и $H_{\rm IT}^3/E^{*2}$, характеризуется существенным снижением интенсивности изнашивания и коэффициента трения в условиях сухого трения скольжения. Это обусловлено ограничением развития на упрочненной поверхности процессов схватывания и переходом к изнашиванию по механизму пластического оттеснения [11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние фрикционной обработки скользящим индентором на микромеханические характеристики коррозионностойкой аустенитной стали AISI 321. По данным инструментированного микроиндентирования установлено, что характер распределения максимальной и остаточной глубины вдавливания индентора $h_{\rm max}$ и $h_{\rm p}$, твердости по Мартенсу *HM*, твердости вдавливания при максимальной нагрузке $H_{\rm IT}$, работы обратной упругой деформации вдавливания $W_{\rm e}$, общей механической работы вдавливания $W_{\rm t}$, упругого восстановления $R_{\rm e}$, отношения твердости вдавливания к контактному модулю упругости $H_{\rm IT}/E^*$, степенного отношения $H_{\rm IT}^3/E^{*2}$ и показателя пластичности δ_A по глубине градиентного упрочненного слоя приблизительно следует экспоненциальному закону. При этом поверхность стали характеризуется наибольшими значениями *HM*,

 $H_{\rm IT}, W_{\rm e}, R_{\rm e}, H_{\rm IT}/E^*, H_{\rm IT}^3/E^{*2}$, и наименьшими значениями $h_{\rm max}, h_{\rm p}, W_{\rm t}, \delta_{\rm A}$. Фрикционная обработка также привела к росту контактного модуля упругости E^* стали AISI 321, однако наблюдается немонотонное распределение величины E^* по глубине упрочненного слоя. Это обусловлено формированием различных дислокационных структур на поверхности стали и в нижележащих слоях.

Результаты инструментированного микроиндентирования также свидетельствуют, что после фрикционной обработки повышенным сопротивлением механическому контактному воздействию обладает как поверхность стали AISI 321, так и упрочненный слой глубиной до 500 мкм.

Работа выполнена в рамках государственных заданий ИМАШ УрО РАН по теме № АААА-А18-118020790148-1 и ИФМ УрО РАН по теме № АААА-А18-118020190116-6 в части исследованных материалов и способов их обработки, и при поддержке гранта РФФИ № 20-58-00057 Бел а в части методики исследования микромеханических характеристик модифицированных поверхностных слоев. Электронная сканирующая микроскопия и инструментированное микроиндентирование выполнены в ЦКП "Пластометрия" ИМАШ УрО РАН. Просвечивающая электронная микроскопия выполнена в отделе электронной микроскопии ЦКП "Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов" ИФМ УрО РАН.

Авторы выражают благодарность А.Л. Осинцевой за участие в экспериментальных исследованиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Makarov A.V., Savrai R.A., Pozdejeva N.A., Smirnov S.V., Vichuzhanin D.I., Korshunov L.G., Malygina I.Yu. Effect of hardening friction treatment with hard-alloy indenter on microstructure, mechanical properties, and deformation and fracture features of constructional steel under static and cyclic tension // Surf. Coat. Technol. 2010. V. 205. № 3. P. 841–852. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.025
- Макаров А.В., Коршунов Л.Г. Металлофизические основы наноструктурирующей фрикционной обработки сталей // ФММ. 2019. Т. 120. № 3. С. 327– 336.
- 3. Макаров А.В., Поздеева Н.А., Саврай Р.А., Юровских А.С., Малыгина И.Ю. Повышение износостойкости закаленной конструкционной стали наноструктурирующей фрикционной обработкой // Трение и износ. 2012. Т. 33. № 6. С. 444–455.

- Savrai R.A., Makarov A.V., Malygina I.Yu., Volkova E.G. Effect of nanostructuring frictional treatment on the properties of high-carbon pearlitic steel. Part I: microstructure and surface properties // Mater. Sci. Eng. A. 2018. V. 734. P. 506–512. https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.07.099
- Deng S.Q., Godfrey A., Liu W., Zhang C.L. Microstructural evolution of pure copper subjected to friction sliding deformation at room temperature // Mater. Sci. Eng. A. 2015. V. 639. P. 448–455. https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.05.017
- Макаров А.В., Коршунов Л.Г., Саврай Р.А., Давыдова Н.А., Малыгина И.Ю., Черненко Н.Л. Влияние длительного нагрева на термическое разупрочнение, химический состав и эволюцию нанокристаллической структуры, сформированной в закаленной высокоуглеродистой стали при фрикционной обработке // ФММ. 2014. Т. 115. № 3. С. 324–336.
- Макаров А.В., Коршунов Л.Г., Выходец В.Б., Куренных Т.Е., Саврай Р.А. Влияние упрочняющей фрикционной обработки на химический состав, структуру и трибологические свойства высокоуглеродистой стали // ФММ. 2010. Т. 110. № 5. С. 530– 544.
- Макаров А.В., Саврай Р.А., Скорынина П.А., Волкова Е.Г. Развитие методов поверхностного деформационного наноструктурирования сталей // МиТОМ. 2020. № 1(775). С. 62–69.
- Savrai R.A., Osintseva A.L. Effect of hardened surface layer obtained by frictional treatment on the contact endurance of the AISI 321 stainless steel under contact gigacycle fatigue tests // Mater. Sci. Eng. A. 2021. V. 802. Art. 140679. P. 1–10.
- Savrai R.A., Makarov A.V., Malygina I.Yu., Rogovaya S.A., Osintseva A.L. Improving the strength of the AISI 321 austenitic stainless steel by frictional treatment [Digital resource] // Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures. 2017. № 5. P. 43–62. http:// dream-journal.org/issues/2017-5/2017-5_149.html.
- 11. Макаров А.В., Скорынина П.А., Осинцева А.Л., Юровских А.С., Саврай Р.А. Повышение трибологических свойств аустенитной стали 12X18H10T наноструктурирующей фрикционной обработкой // Обработка металлов (Технология, оборудование, инструменты). 2015. № 4 (69). С. 80–92.
- Наркевич Н.А., Шулепов И.А., Миронов Ю.П. Структура, механические и триботехнические свойства аустенитной азотистой стали после фрикционной обработки // ФММ. 2017. Т. 118. № 4. С. 421–428.
- Li J.G., Umemoto M., Todaka Y., Tsuchiya K. Role of strain gradient on the formation of nanocrystalline structure produced by severe plastic deformation // J. Alloys Compd. 2007. V. 434–435. P. 290–293. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.167
- 14. Вичужанин Д.И., Макаров А.В., Смирнов С.В., Поздеева Н.А., Малыгина И.Ю. Напряженно-деформированное состояние и поврежденность при фрикционной упрочняющей обработке плоской стальной поверхности скользящим цилиндрическим

индентором // Проблемы машиностроения и надежности машин. 2011. № 6. С. 61–69.

- Кузнецов В.П., Макаров А.В., Псахье С.Г., Саврай Р.А., Малыгина И.Ю., Давыдова Н.А. Трибологические аспекты наноструктурирующего выглаживания конструкционных сталей // Физическая мезомеханика. 2014. Т. 17. № 3. С. 14–30.
- Makarov A.V., Skorynina P.A., Yurovskikh A.S., Osintseva A.L. Effect of the technological conditions of frictional treatment on the structure, phase composition and hardening of metastable austenitic steel // AIP Conf. Proc. 2016. V. 1785. Art. 040035. 4 p. https://doi.org/10.1063/1.4967092
- 17. *Savrai R.A., Makarov A.V.* Effect of nanostructuring frictional treatment on the properties of high-carbon pearlitic steel. Part II: mechanical properties // Mater. Sci. Eng. A. 2018. V. 734. P. 513–518.
- 18. Макаров А.В., Скорынина П.А., Юровских А.С. Осинцева А.Л. Влияние технологических условий наноструктурирующей фрикционной обработки на структурно-фазовое состояние и упрочнение метастабильной аустенитной стали // ФММ. 2017. Т. 118. № 12. С. 1300–1311.
- Пугачева Н.Б., Быкова Т.М., Трушина Е.Б. Влияние состава стали-основы на структуру и свойства диффузионных боридных покрытий // Упрочняющие технологии и покрытия. 2013. № 4. С. 3–7.
- 20. Пугачева Н.Б., Трушина Е.Б., Быкова Т.М. Исследование трибологических свойств боридов железа в составе диффузионных покрытий // Трение и износ. 2014. Т. 35. № 6. С. 643–654.
- Саврай Р.А., Скорынина П.А., Макаров А.В., Осинцева А.Л. Влияние жидкостной цементации при пониженной температуре на микромеханические характеристики метастабильной аустенитной стали // ФММ. 2020. Т. 121. № 10. С. 1109–1115.
- 22. ГОСТ Р 8.748-2011 (ИСО 14577-1:2002) Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. Часть 1. Метод испытаний.
- 23. Cheng Y.T., Cheng C.M. Relationships between hardness, elastic modulus and the work of indentation // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 73. № 5. P. 614–618.
- Page T.F., Hainsworth S.V. Using nanoindentation techniques for the characterization of coated systems: a critique // Surf. Coat. Technol. 1993. V. 61. № 1–3. P. 201–208.
- 25. *Petrzhik M.I., Levashov E.A.* Modern methods for investigating functional surfaces of advanced materials by mechanical contact testing // Crystallography Reports. 2007. V. 52. № 6. P. 966–974.
- Mayrhofer P. H., Mitterer C., Musil J. Structure-property relationships in single- and dual-phase nanocrystalline hard coatings // Surf. Coat. Technol. 2003. V. 174– 175. P. 725–731.
- 27. Мильман Ю.В., Чугунова С.И., Гончарова И.В. Характеристика пластичности, определяемая мето-

дом индентирования // Вопросы атомной науки и техники. 2011. № 4. С. 182–187.

- Саврай Р.А., Скорынина П.А., Макаров А.В., Осинцева А.Л. Особенности структуры и свойства поверхности метастабильной аустенитной стали, подвергнутой жидкостной цементации при пониженной температуре // ФММ. 2020. Т. 121. № 1. С. 72–78.
- Дегтярев М.В., Воронова Л.М., Чащухина Т.И. Рост зерна при отжиге армко-железа с ультрадисперсной структурой различного типа, созданной деформацией сдвигом под давлением // ФММ. 2005. Т. 99. № 3. С. 58–68.
- 30. Benito J.A., Jorba J., Manero J.M., Roca A. Change of Young's modulus of cold-deformed pure iron in a ten-

sile test // Metall. Mater. Trans. A. 2005. V. 36. № 12. P. 3317–3324.

- Ledbetter H.M., Kim S.A. Low temperature elastic constants of deformed polycrystalline copper // Mater. Sci. Eng. A. 1988. V. 101. P. 87–92.
- 32. *Shima S., Yang M.* A study of accuracy in an intelligent V-bending process for sheet metals change in Young's modulus due to plastic deformation and its effect on springback // J. Soc. Mater. Sci. Jpn. 1995. V. 44. № 500. P. 578–583.
- 33. *Morestin F., Boivin M.* On the necessity of taking into account the variation in the Young modulus with plastic strain in elastic-plastic software // Nucl. Eng. Design. 1996. V. 162. № 1. P. 107–116.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2021, том 122, № 8, с. 866-872

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.715:539.4

ВЛИЯНИЕ МИКРОДОБАВКИ ИНДИЯ НА СТРУКТУРУ И УПРОЧНЕНИЕ БИНАРНЫХ AI-Cu-СПЛАВОВ

© 2021 г. П. К. Шуркин^{а,} *, Т. К. Акопян^а, Н. В. Летягин^а

^аНИТУ "МИСиС", Ленинский проспект, 4, Москва, 119991 Россия *e-mail: pa.shurkin@yandex.ru Поступила в редакцию 02.02.2021 г. После доработки 19.03.2021 г. Принята к публикации 31.03.2021 г.

С использованием термодинамических расчетов в программе Thermo-Calc, а также экспериментальных методов, включая просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) высокого разрешения, изучено влияние микродобавки индия In на изменение фазового состава и характер упрочнения в результате термической обработки сплавов Al–1.5% Cu и Al–3.5% Cu (мас. %). Показано, что введение 0.1 мас. % In приводит к полному подавлению естественного старения в сплаве Al– 3.5% Cu. Однако In значительно интенсифицирует процесс распада алюминиевого твердого раствора (Al) при искусственном старении, что обеспечивает преимущества микролегированных сплавов по сравнению с базовыми сплавами как по времени достижения максимального упрочнения, так и по твердости. В частности, после старения на максимальную прочность твердость сплава Al–3.5%Cu–0.1% In на ~20% выше твердости базового сплава (124 против 105 HV), а твердость сплава Al–1.5% Cu–0.1% In более чем на 60% выше твердости базового сплава Al–1.5% Cu (59 против 37 HV). Анализ с использованием ПЭМ показал, что наблюдаемое повышение твердости при старении сплавов с тмикродобавкой обусловлено формированием существенно более дисперсной структуры продуктов старения (средний линейный размер упрочняющей θ '-фазы уменьшается с 100 до 50 нм) при более высокой плотности распределения частиц.

Ключевые слова: сплавы Al-Cu, старение, микролегирование, индий, упрочнение

DOI: 10.31857/S0015323021080155

ВВЕДЕНИЕ

Бинарные сплавы на основе системы Al—Cu являются классическим примером термоупрочняемых материалов на основе алюминия, исследования которых в начале 20 века обосновали возможность упрочнения сплавов путем старения [1]. На протяжении последующих лет интенсивное изучение данного явления позволило Cu-содержащим сплавам закрепиться в качестве основного конструкционного материала для легких ответственных деталей авиакосмической техники и машиностроения [1–3].

На сегодняшний день исследования Al–Cuсплавов остаются актуальными, о чем свидетельствуют современные публикации по уточнению двойной диаграммы состояния [4, 5], характера кристаллизации [6], механизмов старения [7, 8] и пластической деформации [9], а также влияния легирования [10–15]. Например, в недавней работе [10] показана возможность повышения термической стабильности бинарных Al–Cu-сплавов, легированных Y и Er в количестве более 2 мас. %. Несмотря на положительные результаты, использование редкоземельных металлов во многих случаях нерационально из-за их высокой стоимости. Более того, они труднорастворимы даже в жидком алюминии и требуют применения лигатур.

К эффективным методам повышения свойств Al-Си-сплавов также относится микролегирование (до 0.1 мас. %) элементами Sc [11], Ag [12], Cd, Sn, In [12–15], которые способствуют повышению плотности выделений и уменьшению линейного размера упрочняющих дискообразных частиц Ө'-и Ө"-фаз, являющихся метастабильным модификациями фазы θ-состава Al₂Cu [7]. Заведомо можно утверждать, что микролегирование легкоплавкими элементами группы Cd, Sn, In представляется более целесообразным, чем дорогостоящими серебром и редкоземельными металлами. Среди тройки Cd, Sn, In, микролегирование кадмием нашло отражение в марочном сплаве АМ4.5Кд ГОСТ 1583-93, который в состоянии Т6 (искусственное старение на максимальную прочность) способен иметь временное сопротивление 490 МПа. Однако пары кадмия, образующиеся при литейном производстве, крайне токсичны [16], что обусловливает целесообразность его замены, в частности оловом или индием. По сравнению с оловом влияние индия на двойные Al—Cu-сплавы освещено в меньшей степени, что определило тему данного исследования.

В работе конца 20 века [17] показано, что добавка 0.05 мас. % In в сплав Al—4% Сu способствует практически двукратному снижению времени достижения пика твердости и повышению упрочнения примерно на 20% после старения при 130 и 190°С. Аналогичный эффект был достигнут в силумине марки 357 [18], в результате чего удалось повысить его твердость в состоянии T6 на 20 HV. Схожие результаты были получены в сплавах систем Al—Cu—Mg [19] и Al—Mg—Si [20].

Механизм упрочнения микродобавками легкоплавких элементов до сих пор остается дискуссионным. В работе [17] авторы утверждают, что на начальных стадиях старения формирование предвыделений, содержащих In, происходит на дислокационных петлях, образованных в результате коалесценции вакансионных кластеров. В свою очередь, эти частицы являются местами гетерогенного зарождения θ' -фазы, что способствует ускорению процесса распада алюминиевого твердого раствора (далее (Al)). В более поздней работе [21] способом атомной томографии и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было показано на примере олова, что на начальных стадиях старения происходит формирование сферических выделений β-Sn на которых зарожлается θ' -фаза.

Учитывая высокий практический потенциал микролегирования легкоплавкими элементами, данная работа преследует цель исследовать влияние относительно малоизученной добавки In на процессы старения в сплавах на базе системы Al–Cu. В частности, были поставлены следующие задачи:

1 — изучить особенности структуры сплавов Al—1.5% Си и Al—3.5% Си с добавкой 0.1 мас. % In при литье и упрочняющей термообработке;

2 — определить влияние 0.1 мас. % In на упрочнение Al—Cu-сплавов в процессе изотермического старения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

В качестве объектов исследования были получены слитки $10 \times 40 \times 180$ мм четырех модельных сплавов, номинально содержащих 1.5% и 3.5% Си и легированных 0.1% In (в мас. %). Их фактический состав был определен способом спектрально-эмиссионного анализа (спектрометр ARL3460) и представлен в табл. 1. Плавку проводили при 750°C в электрической печи сопротивления GRAFICARBO в графитовом тигле без использования защитных флюсов и операций

Таблица 1. Состав модельных сплавов (в мас. %)

Сплав	Cu	In	Al
Al3.5Cu	3.71	0.00	96.29
Al3.5Cu0.1In	3.74	0.11	96.15
Al1.5Cu	1.65	0.00	98.35
Al1.5Cu0.1In	1.64	0.10	98.26

рафинирования. Общая масса плавки для каждого сплава составляла 200 г. В качестве шихтовых материалов использовали алюминий марки А99 (99.99% Al, ГОСТ 11069–2001), медь марки М1 (99.9% Cu, ГОСТ 859–2001) и индий (99.999%, ГОСТ 10297–94). После ввода каждой добавки проводили перемешивание графитовой палочкой. Перед разливкой выдерживали 10 мин и снимали шлак. Контроль температуры осуществляли термопарой с градуировкой XA (хромель-алюмель). Скорость охлаждения при литье в графитовую форму составляла около 40°С/с.

Первичный анализ фазового состава проводили с использованием программы Thermo-Calc v.3.1 и базы данных ТСАІ4.0 [22]. Экспериментальные образцы изучали в литом и термически-обработанном состоянии - после гомогенизации по режиму 505°C, 8 ч, последующей закалки в воду и выдержки при комнатной температуре в течение 7 сут (естественное старение, режим Т4), а также после искусственного изотермического старения при температуре 175°С и дискретных выдержках 2, 6, 8, 15 и 18 ч. Микроструктуру и состав фаз изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN VEGA 3, укомплектованном приставкой для спектрального микроанализа (MPCA) Oxford Instruments. Тонкую структуру изучали на просвечивающем электронном микроскопе JEM2100. Контроль упрочнения проводили способом измерения твердости методом Виккерса согласно ГОСТ 2999–75 на установке DUROLINE MH-6 (нагрузка 1 кгс, выдержка 10 с) и удельной электропроводности (УЭП) с помощью вихретокового структуроскопа ВЭ-26НП.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Количество In было выбрано исходя из необходимости достижения его полного растворения в алюминии в результате нагрева под закалку. Согласно монографии [23] в системе Al–Cu–In отсутствуют тройные промежуточные соединения, а растворимости Cu и In в (Al) соответствуют значениям, справедливым для двойных систем Al– Cu и Al–In. В системе Cu–In возможно образование промежуточных соединений на основе меди, чего не наблюдается в области алюминиевого угла при переходе к тройной системе Al–Cu–In. Как видно из разреза, представленного на рис. 1а,



Рис. 1. (а) Политермический разрез системы Al–Cu– In при 1.5% (сплошная линия) и при 3.5% Cu (пунктирная линия) и (б) расчетная зависимость количества Cu и In в (Al) от температуры в сплавах Al1.5Cu0.1In (сплошная линия) и Al3.5Cu0.1In (пунктирная линия).

расслоение жидкой фазы наблюдается при концентрациях более ~0.25% In при 1.5% Cu. Эта граница снижается на 0.025% с каждым увеличением концентрации Cu на 1%. В то же время при 0.1% In процесс кристаллизации включает образование жидкости богатой In при температуре 495°C, которая одинакова при выбранных содержаниях 1.5% Cu и 3.5% Cu. При этой же температуре одновременно происходит выделение вторичной фазы Al₂Cu в сплаве с 3.5% Cu, тогда как при меньшей концентрации Cu она выделяется при 400°C. Соответственно, вышеуказанные явления сопровождаются резким снижением концентрации In и Cu в (Al), что наглядно представлено на зависимости состава твердого раствора от температуры (рис. 16). Кристаллизация сплавов заканчивается при температуре плавления In (156°С, линия солидус на рис. 1а).

При изучении литой структуры модельных сплавов не выявлено отклонений от аналогичной структуры литейных сплавов типа АМ5. Она мало изменяется с добавкой In за исключением присутствия малых вкраплений легкоплавкой фазы, отличающейся на СЭМ-изображениях более ярким цветом по сравнению с основной фазой Al₂Cu. Аналогичные структуры, например, можно наблюдать в работе [24], где рассматривается альтернативная добавка олова. Гораздо больший интерес представляют фактические микроструктуры сплавов после обработки по режиму Т4. Можно ожидать, что в условиях анализа методом СЭМ, эти микроструктуры будут справедливы также для состояния после искусственного старения. Очевидно, что наблюдение полукогерентных выделений θ' , образующихся в процессе этой операции, требует более высокого разрешения, реализуемого в методе ПЭМ.

Выбранная температура обработки на твердый раствор (505°С) является характерной для большинства Cu-содержащих марочных литейных алюминиевых сплавов [25] и обеспечивает однофазное состояние модельных сплавов, исследуемых в данной работе. Согласно расчету (рис. 16) при 505°C состав твердого раствора соответствует составу сплава, т.е. предполагается полное растворение легирующих элементов в (Al). Расчет фазового состава продуктов распада при температуре старения 175°С (табл. 2) показывает, что в модельных сплавах Al3.5Cu и Al3.5Cu0.1In может образовываться ~6 мас. % метастабильной упрочняющей фазы θ', а в сплавах Al1.5Cu и Al1.5Cu0.1In ~ 2 мас. %. Ввиду отсутствия других упрочняющих факторов частично когерентные выделения θ'-фазы будут являться основной причиной повышенной прочности сплавов после термообработки. Микроструктурный анализ образцов в состоянии T4 показал, что в сплаве All.5Cu наблюдается однофазная структура, а в сплаве Al1.5Cu0.1In на фоне (Al) присутствуют округлые частицы легкоплавкой фазы размером до 1 мкм (рис. 2а). Напротив, в структуре Al3.5Cu обнаружились не полностью растворенные компактные частицы фазы Al2Cu размером до 3 мкм, а в структуре сплава Al3.5Cu0.1In на границах θ-фазы присутствуют включения In (рис. 2б). Тем не менее, согласно представленным результатам МРСА (табл. 2) и картам распределения элементов (рис. 2) в структуре закаленных сплавов с 3.5% Си, большая часть меди содержится в твердом растворе (Al). С другой стороны, следует отметить, что абсолютная ошибка при определении концентрации In методом МРСА (~0.1 мас. %) не позволяет получить достоверных данных относительно содержания In в (Al). Очевидно, что изучение его растворимости требует

Сплав -	Состав (Al) при 505°С, мас. %			Доля фаз при 175°С, мас. %*	
	Cu	In	Al	θ,	In
Al3.5Cu	3.74 ± 0.22	0.00	Основа	6.20	0.00
Al3.5Cu0.1In	3.64 ± 0.18	0.12 ± 0.10	Основа	6.02	0.12
Al1.5Cu	1.59 ± 0.12	0.00	Основа	2.20	0.00
Al1.5Cu0.1In	1.54 ± 0.12	0.08 ± 0.10	Основа	2.11	0.08

Таблица 2. Результаты МРСА твердого раствора (Al) после закалки (состояние T4) и расчетная доля вторичных фаз при 175°С

* Расчет произведен для измеренного состава твердого раствора (Al); Al – основа.

более прецизионных методов анализа. Однако присутствие вкраплений частиц In в структуре закаленного сплава указывает на то, что его растворимость в (Al) существенно ниже 0.1 мас. %.

Измерение удельной электропроводности, которая крайне чувствительна к структурно-фазовым трансформациям, в совокупности с результатами по изменению микротвердости позволяет получить первичные данные о процессах, протекающих при старении сплавов. Как можно судить из рис. За, по сравнению с литым состоянием, в состоянии Т4 УЭП сплавов закономерно ниже, что связано с насыщением алюминиевого твердого раствора медью и индием при закалке. Для сплавов с 1.5% Си этот эффект сопровождается малым снижением твердости с ~40 до ~35 HV (рис. 36). Напротив, для базового сплава Al3.5Cu в аналогичном состоянии наблюлается повышение твердости по сравнению с литым состоянием с 45 до 74 HV. При этом в сплаве Al3.5Cu0.1In твердость остается на прежнем уровне (52 HV). Подобное различие в поведении сплавов с 3.5% Си объяснено в работе [13] и может быть связано с подавлением формирования зон ГП, так как образование атомно-вакансионных комплексов с In приводит к снижению концентрации свободных вакансий, необходимых для диффузии атомов меди.

В процессе искусственного старения преимушество In-содержащих сплавов выявляется уже после 2 ч выдержки. При сравнении сплавов Al1.5Cu и Al1.5Cu0.1In это преимущество составляет всего 5 единиц (35 против 40 HV), а при сравнении сплавов Al3.5Cu и Al3.5Cu0.1In уже 24 единицы (91 против 115 HV). Максимум твердости сплава Al3.5Cu0.1In достигается после шести часов изотермической выдержки, тогда как для базового Al3.5Cu сплава требуется свыше 8 ч. После старения на максимальную прочность сплав Al3.5Cu0.1In обладает более чем в два раза большей твердостью по сравнению с состоянием Т4. Аналогичный прирост для сплава Al3.5Cu составил всего 40%. Из-за малой объемной доли упрочняющих частиц θ' для низколегированного базового сплава Al1.5Cu практически не наблюдается роста твердости в процессе старения. Напротив, твердость сплава Al1.5Cu0.1In возросла практически в два раза (до 59 HV). Можно утверждать, что твер-



Рис. 2. Микроструктуры и карты распределения элементов в сплавах Al1.5Cu0.1In (а) и Al3.5Cu0.1In (б) в состоянии Т4.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 8 2021



Рис. 3. Кривые зависимости УЭП (а) и твердости (б) от времени изотермического старения при 175°С сплавов $Al_{1.5}Cu$ (■), $Al_{1.5}Cu_{0.1}In$ (▲), $Al_{3.5}Cu$ (●) и $Al_{3.5}Cu_{0.1}In$ (♦).

дость сплавов с 3.5% Си более, чем в два раза выше вследствие более высокой объемной доли выделений 0'-фазы. Тем не менее примечательно, что всего 0.1% In позволяет упрочнить базовый сплав All.5Cu, не склонный к упрочнению при старении, практически вдвое в процессе аналогичного старения. Следует также отметить, что, в сравнении с закаленным состоянием, распад (Al) приводит к повышению электропроводности сплава (рис. 3а). Однако электропроводность сплавов с малой добавкой In в процессе изотермического старения оказывается несколько выше, чем для базовых сплавов. Данное обстоятельство указывает на более полный распад алюминиевого твердого раствора, что, в том числе, является следствием интенсификации процессов старения в сплавах с малой добавкой.

Полученные результаты повышения твердости могут быть связаны с модифицирующим эффектом малой добавки In и вкладом малого размера упрочняющих частиц, который согласно модели Орована [26] является гораздо более существенным фактором, чем их объемная доля. Для установления причин наблюдаемого упрочнения на примере сплавов Al3.5Cu и Al3.5Cu0.1In была исследована тонкая структура сплавов в состоянии Т6. Как видно из рис. 4а, в сплаве без Іп выделения выглядят как штрихи, представляющие собой характерные поперечные разрезы относительно редких дискообразных частиц фазы θ' . Их линейный размер в некоторых областях достигает ~200 нм при преобладающем размере ~100 нм. При сравнении с In-содержащим сплавом, преимущество по тверлости послелнего очевилно связано с по крайней мере двукратным снижением преобладающего размера выделений (~ до 50 нм) и заметным увеличением их плотности распределения (рис. 4б). Изображения, полученные при атомном разрешении (рис. 4в, 4г), позволяют более надежно идентифицировать выделения как фазу θ' . Вилно, что толшина вылелений также уменьшилась с добавкой In с ~4 до ~2.5 нм.

Согласно источникам [13-15], основной кинетический эффект от малой добавки In связан с высокой энергией связи In с вакансиями. Последняя составляет по разным данным 0.24-0.43 эВ [27] и наравне с показателями других легкоплавких элементов (Cd, Sn) является доминирующей над аналогичной энергией связи традиционных легирующих элементов, в частности, Cu (<0.2 эВ). Как показано в работе [13], в процессе выдержки при температуре искусственного старения происходит освобождение "связанных" индием вакансий, что способствует ускорению диффузионного массопереноса в процессе распада алюминиевого твердого раствора и последующего формирования продуктов старения. Модифицирование структуры продуктов старения, предположительно, связано со снижением термодинамического барьера образования критического зародыша. Согласно различным литературным источникам, возможно несколько механизмов объясняющих роль индия в данном процессе. В частности, сообщается о возможной сегрегации малой добавки In на межфазной поверхности $\theta'/(Al)$ [13] или же его растворение в выделениях θ' [24], сопровождающееся изменением параметра решетки и снижением упругих напряжений на границе $\theta'/(Al)$. Также сообщается об образовании предвыделений легкоплавкой фазы, играющей роль эффективной подложки для зародышей θ'-фазы [21]. Следует отметить, что при использованных условиях съемки при получении ПЭМ-изображений вторичных выделений In-содержащих частиц в настоящей работе не обнаружено. Однако для достоверной интерпретации механизмов влияния индия требуется проведение дополнительных прецизионных исследований сплавов на различных этапах эволюции структуры продуктов старения.



Рис. 4. Тонкая структура (а, б) и изображения выделений θ' при атомном разрешении (в, г) в сплавах Al3.5Cu (а, в) и Al3.5Cu0.1In (б, г) ПЭМ.

выводы

1. Расчетными и экспериментальными методами изучено влияние 0.1% In на фазовый состав и физико-механические свойства сплавов Al–1.5% Cu и Al–3.5% Cu (мас. %) в литом состоянии и после упрочняющей термической обработки.

2. Показано, что In подавляет процесс естественного старения, что обусловливает пониженную твердость сплава Al—3.5% Cu—0.1% In в сравнении с базовым бинарным Al—3.5% Cu сплавом после закалки (74 против 54 HV).

3. Показано, что In значительно интенсифицирует процесс распада твердого раствора при искусственном старении, что обусловливает преимущество по степени упрочнения In-содержащих сплавов как на начальных этапах старения, так и в состоянии T6. Максимальная твердость сплава Al–3.5% Cu–0.1% In достигается после шести часов изотермической выдержки, тогда как для базового Al–3.5% Cu сплава требуется свыше восьми часов выдержки. После старения на максимальную прочность твердость сплава Al–3.5% Cu–0.1% In на ~20% выше твердости базового сплава (124 против 105 HV), а твердость сплава Al-1.5% Cu-0.1% In более чем на 60% выше твердости базового сплава Al-1.5% Cu (59 против 37 HV).

4. Показано, что упрочняющий эффект In связан с модифицированием вторичных метастабильных выделений θ'-фазы, что выражается в более чем двукратном снижении их линейного размера (со 100 до 50 нм) и межчастичного расстояния. По нашему мнению, наибольший кинетический вклад в указанный эффект вносит высокая энергия связи In с вакансиями, в то врем как оценка термодинамического фактора требует дополнительных прецизионных исследований.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-10373).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Sigli C., De Geuser F., Deschamps A., Lépinoux J., Perez M. Recent advances in the metallurgy of aluminum alloys. Part II: Age hardening // Comptes Rendus Physique. 2018. V. 19. № 8. P. 688–709. https://doi.org/10.1016/j.crhy.2018.10.012

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 8 2021

- Polmear I., StJohn D., Nie J.F., Qian M. Physical metallurgy of aluminium alloys /in Light Alloys (5th ed.). Elseiver, London, 2017. P. 31–107. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-099431-4.00002-6
- 3. Gloria A., Montanari R., Richetta M., Varone A. Alloys for Aeronautic Applications: State of the Art and Perspectives // Metals. 2019. № 9. P. 662. https://doi.org/10.3390/met9060662
- Kroupa A., Zobač O., Richter K.W. The thermodynamic reassessment of the binary Al–Cu system // J. Mater. Sci. 2021. V. 56. P. 3430–3443. https://doi.org/10.1007/s10853-020-05423-7
- Liu S., Martínez E., LLorca J. Prediction of the Al-rich part of the Al–Cu phase diagram using cluster expansion and statistical mechanics // Acta Mater. 2020. V. 195. P. 317–326. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.05.018
- Zhu L., Han C., Hou L., Gagnoud A., Fautrelle Y., Rena Z., Li X. Influence of a static magnetic field on the distribution of solute Cu and interdendritic constitutional undercooling in directionally solidified Al–4.5 wt % Cu alloy // Mater. Let. 2019. V. 248. P. 73–77. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.03.142
- Zhou L., Wu C.L., Xie P., Niu F.J., Ming W.Q., Du K., Chen J.H. A hidden precipitation scenario of the θ'phase in Al–Cu alloys // J. Mater. Sci. Tech. 2021. V. 75. P. 126–138. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.09.039
- Zhu X.-H., Lin Y.C., Wu Q., Jiang Y.-Q. Effects of aging on precipitation behavior and mechanical properties of a tensile deformed Al–Cu alloy // JALCOM. 2020. V. 843. P. 155975. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155975
- 9. Кайгородова Л.И., Распосиенко Д.Ю., Пушин В.Г., Пилюгин В.П., Смирнов С.В. Влияние отжига на структуру и свойства стареющего сплава Al-Li-Cu-Mg-Zr-Sc-Zn, подвергнутого мегапластической деформации // ФММ. 2019. Т. 120. № 1. С. 169-175.
- Амер С.М., Барков Р.Ю., Яковцева О.А., Поздняков А.В. Сравнительный анализ структуры и свойств квазибинарных сплавов Al-6.5Cu-2.3Y и Al-6Cu-4.05Er // ФММ. 2020. Т. 121. № 5. С. 528-534.
- Li Q., Zhang Y., Lan Y., Pei R., Feng X., Xia T., Liu D. Effect of scandium addition on microstructure and mechanical properties of as-cast Al–5% Cu alloys // Vacuum. 2020. V. 177. P. 109385. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109385
- Poon I., Marceau R.K.W., Xia J., Liao X.Z., Ringer S.P. Precipitation processes in Al-Cu-Mg-Sn and Al-Cu-Mg-Sn-Ag // Mater. Des. 2016. V. 96. P. 385–391. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.02.048
- Lotter F., Petschke D., Staab T.E.M., Rohrmann U., Schubert T., Sextl G., Kieback B. The Influence of Trace Elements (In, Sn) on the Hardening Process of Al–Cu Alloys // Phys. Status Solidi A. 2018. V. 215. P. 1800038.

https://doi.org/10.1002/pssa.201800038

- 14. Hu Y., Wang G., Ye M., Wang S., Wang L., Rong Y. A precipitation hardening model for Al–Cu–Cd alloys // Mater. Des. 2018. V. 151. P. 123–132. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.04.057
- Bourgeois L., Dwyer C., Weyland M., Nie J.-F., Muddle B.C. The magic thicknesses of θ' precipitates in Sn-microalloyed Al-Cu // Acta Mater. 2012. V. 60. № 2. P. 633– 644.

https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.10.015

- Genchi G., Sinicropi M.S., Lauria G., Carocci A., Catalano A. The effects of Cadmium toxicity // Int. J. Env. Res. Pub. Health. 2020. V. 17. № 11. P. 3782. https://doi.org/10.3390/ijerph17113782
- Polmear I.J. Role of Trace Elements in Aged Aluminium-Alloys // Mater. Sci. Forum. 1987. V. 13–14. P. 195–214. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.13-14.195
- Wang G., Sun Q., Shan L., Zhao Z., Yan L. Influence of Indium trace addition on the precipitation behavior in a 357 cast aluminum alloy // J. Mater. Eng. Perform. 2007. V. 16. P. 752–756. https://doi.org/10.1007/s11665-007-9086-3
- Lotter F., Petschke D., De Geuser F., Elsayed M., Sextl G., Staab T.E.M. In situ natural ageing of Al–Cu–(Mg) alloys: The effect of In and Sn on the very early stages of decomposition // Scripta Mater. 2019. V. 168. P. 104–107. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.04.031
- Liu M., Zhang X., Körner B., Elsayed M., Liang Z., Leyvraz D., Banhart J. Effect of Sn and In on the natural ageing kinetics of Al–Mg–Si alloys // Materialia. 2019. V. 6. P. 100261. https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100261
- Ringer S.P., Hono K., Sakurai T. Nucleation and growth of θ' precipitation in Sn-modified Al–Cu alloys: APFIM/TEM observations // Appl. Surf. Sci. 1995. V. 87–88. P. 223–227. https://doi.org/10.1016/0169-4332(94)00514-1
- 22. Thermo-Calc Software TCAl4 Al-Alloys v4.0, http://www.thermocalc.com (дата обращения 22.01.2021)
- Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1979. 483 с.
- Akopyan T.K., Belov N.A., Letyagin N.V. Effect of trace addition of Sn on the precipitation hardening in Al– Si–Cu eutectic alloy // JOM. 2019. V. 71. P. 1768– 1775.

https://doi.org/10.1007/s11837-019-03422-x

- Энтони У.У., Элиот Ф.Р., Болл М.Д. Алюминий. Свойства и физическое металловедение. Справоч. изд. / Под ред. Дж. Е. Хэтча Пер. с англ. М.: Металлургия, 1989. 324 с.
- 26. *Nie J.F., Muddle B.C.* Strengthening of an Al–Cu–Sn alloy by deformation-resistant precipitate plates // Acta Mater. 2008. V. 56. № 14. P. 3490–3501. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.03.028
- Wolverton C. Solute–vacancy binding in aluminum // Acta Mater. 2007. V. 55. P. 5867–5872. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.06.039

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2021, том 122, № 8, с. 873-879

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.715:539.4

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОДЕФОРМАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Al3Ca1Cu1.5Mn

© 2021 г. Н. В. Летягин^{а,} *, П. К. Шуркин^а, З. Нгуен^а, А. Н. Кошмин^а

^аНИТУ "МИСиС", Ленинский проспект, 4, Москва, 119049 Россия *e-mail: n.v.letyagin@gmail.com Поступила в редакцию 03.03.2021 г. После доработки 23.03.2021 г. Принята к публикации 01.04.2021 г.

Изучена технологичность сплава Al3Ca1Cu1.5Mn в процессе термодеформационной обработки. Проведен анализ структуры в литом и деформированном состоянии. Литая структура состоит из первичных кристаллов Al и ультратонких эвтектических колоний, образованных (Al) и частицами интерметаллидов Al₄Ca субмикронного размера с выявленной растворимостью меди и марганца в обоих структурных компонентах. В процессе деформации выявлено значительное измельчение эвтектических интерметаллидов до 300–500 нм, равномерно распределенных в объеме композиционного материала. Листовой прокат показывает высокую стабильность свойств в ходе термообработки при 250 и 350°C. В частности, выявлено, что 12-часовой отжиг горячекатаного листа толщиной 0.5 мм при 250°C приводит к снижению микротвердости сплава всего на ~5%. Наиболее благоприятные режимы получения листового проката позволяют достичь сбалансированных механических свойств, где предел прочности составляет 220–230 МПа, предел текучести 190–200 МПа, при относительно высоком удлинении 9%.

Ключевые слова:, алюмокальциевые сплавы, листовой прокат, эвтектика, термообработка, микроструктура, механические свойства

DOI: 10.31857/S001532302108009X

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наблюдается тенденция к разработке и исследованию алюминиевых сплавов, армируемых твердыми частицами второй фазы. Предполагается, что данные материалы смогут составить конкуренцию традиционным марочным сплавам благодаря сочетанию высокой технологичности, механических свойств и их термической стабильности. Тем не менее существующие разработки алюмоматричных композитов, армированных керамическими включениями (например, Al_2O_3 , AlN, SiC и др.), далеки от внедрения из-за сложностей их производства способом классического металлургического цикла, состоящего из литья и термодеформационной обработки. В то же время среди марочных алюминиевых сплавов также присутствуют композиционные материалы, в частности, заэвтектические силумины, содержащие в себе более 15% второй фазы (например, АК18 ГОСТ30620-98). Однако высокая термостойкость таких сплавов достигается введением дорогостоящего никеля, они заведомо признаны труднодеформируемыми, а их литье сопровождается модифицированием экологически опасными фосфорсодержащими лигатурами.

Одним из подходов к решению задачи разработки технологичных термостойких алюмоматричных композитов является переход к системам легирования на основе альтернативных эвтектик. Помимо эвтектикообразующих малорастворимых в алюминии добавок (Si, Ni, Fe), исследователями всего мира в качестве легирующих элементов активно изучаются различные редкоземельные металлы (РЗМ): Се, La, Y и Er. Однако прочностные, коррозионные и удельные характеристики получаемых сплавов, в частности на основе систем Al-Ni-La(Ce) [1, 2], Al-Cu-P3M [3-8], Al-P3M-Mn [9, 10], не сопоставимы с их себестоимостью. С целью устранения данных противоречий авторы статей [11-19] рассматривают в качестве перспективного легирующего компонента – кальций (для модельных сплавов, синтезируемых на основе первичного и вторичного сырья).

Авторами исследований [12, 13] показано, что использование кальция в качестве добавки во вторичные алюминиевые сплавы объясняется его способностью к образованию эвтектических фаз благоприятной морфологии с железом и кремнием (Al₁₀CaFe₂, Al₂CaSi₂). Однако помимо примесей Fe и Si целесообразно установить влияние

Таблица 1. Режимы термодеформационной обработки

N⁰	Режим
1	ГП 2 мм
2	ГП 2 мм + T/O 400°C, 1 ч + ХП 0.5 мм
3	ГП 2 мм + T/O 400°C, 1 ч + ГП 0.5 мм

наиболее распространенных элементов вторичного сырья, таких как Си и Мп. Так авторы статьи [14] рассматривают систему Al-Ca-Cu-Mn, так как наличие значительного количества меди и марганца характерно для баночного лома и сплавов 3ххх серии [20]. На основе экспериментального доэвтектического сплава, содержащего 3 мас. % Са, 0.5 мас. % Си и 1.5 мас. % Мп (Al3Ca0.5Cu1.5Mn), показано, что его механические и технологические свойства находятся на уровне свойств традиционного литейного сплава А356, и сплавы с Са способны конкурировать с подобными сплавами. содержашими в составе 2 мас. % РЗМ [14]. Предел прочности Al-Caсплава при растяжении находится на уровне 188 ± \pm 5 МПа, предел текучести 144 \pm 3 МПа и пластичность составляет $7.5 \pm 1.4\%$. При этом характерные для Al-Ca-сплавов высокая объемная доля эвтектики, тонко дифференцированная структура с размером эвтектических интерметаллидов ~1 мкм и выявленное благоприятное распределение меди между (Al) и фазой Al₄Ca позволяют предположить высокую технологичность данного материала при обработке давлением.

Дополнительным преимуществом таких сплавов может являться стабильность их свойств после нагрева, в частности до 350°С, что является преимуществом в сравнении с новыми разработками эвтектических сплавов на основе системы Al–Cu–P3M, в которых предельными являются температуры около 250°С [3].

Таким образом, настоящая работа является продолжением исследований [14], где был изучен литейный сплав Al3Ca0.5Cu1.5Mn. Применительно к деформируемому варианту сплава, концентрация меди была повышена до 1 мас. % Cu, что может привнести дополнительные преимущества по прочности без существенной потери технологичности при прокатке. Целью настоящей работы является исследование структуры и свойств деформированных полуфабрикатов из сплава Al–3 мас. % Cu–1.5 мас. % Мn, полученных после разных режимов термодеформационной обработки.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектом исследований был сплав Al-3% Ca-1% Cu-1.5% Mn (далее Al3Ca1Cu1.5Mn). Для его выплавки использовали следующие шихтовые материалы: алюминий А99 (99.99%), чистую медь марки М0б (99.97%) и лигатуры Al-15 мас. % Са, АІ-20 мас. % Мп. Плавку проволили в печи сопротивления GRAFICARBO с графитовым тиглем. После расплавления основных компонентов расплав выдерживали в течение 5-10 мин для обеспечения однородности состава, далее удаляли шлак и при 780-800°С производили заливку металла в графитовую изложницу с размерами рабочей полости $10 \times 40 \times 180$ мм. Слитки после отжига при температуре 400°С катали до толщины 2 мм. Листы экспериментального сплава толщиной 0.5 мм были получены как в процессе горячей прокатки (ГП) с промежуточным отжигом (T/O), так и путем холодной прокатки (ХП) в соответствии с данными табл. 1.

Термообработку экспериментальных образцов проводили в печах SNOL с точностью поддержания температуры 3°С. Для оценки термической стабильности были проведены отжиги образцов при температурах 250 и 350°С с выдержкой 1, 3, 6, 9 и 12 ч.

Микроструктуру сплава в литом и деформированном состоянии изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN VEGA 3 и просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ, JEM-2100). Для оценки распределение элементов использовали микрорентгеноспектральный анализ (MPCA).

Изготовление шлифов вели путем механической и электролитической полировки. Тонкие фольги для ПЭМ готовили методом ионной полировки с помощью машины PIPS (Precision Ion Polishing System, Gatan).

Твердость по Виккерсу определяли на установке DUROLINE МН-6 (нагрузка 1 Н, время выдержки 10 с).

Механические испытания на одноосное растяжение при комнатной температуре проводили на универсальной испытательной машине модели Zwick/Roll Z250. Растяжению подвергали листы толщиной 0.5 мм после различных режимов термодеформационной обработки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сплав Al3Ca1Cu1.5Mn в литом состоянии имеет характерную доэвтектическую структуру (рис. la), в которой интерметаллидные частицы эвтектического происхождения расположены по границам дендритных ячеек твердого раствора (Al). Такая структура качественно похожа на структуру доэвтектических силуминов типа AK9, в которых аналогичный вид имеет эвтектика (Al) + (Si). С другой стороны, в отличие от силуминов, экспериментальный сплав содержит около 15% интерметаллидной фазы в виде компактных колоний с толщиной пластин менее 1 мкм, что было получено без применения методов модифицирования. Наиболее вероятно, что такая структура была достигнута в результате кристаллизации многофазной эвтектики, что можно отметить по включениям разного цвета в составе эвтектики. Важно отметить, что структура не содержит первичных кристаллов. Согласно карте распределения элементов, кальций полностью входит в состав эвтектических интерметаллидов, в то время как медь и марганец распределены как в эвтектических компонентах, так и в твердом растворе (Al) (рис. 1а). Данное распределение меди объясняется известной растворимостью в интерметаллиде Al₄Ca [14], в то время как об аналогичном свойстве марганца ранее не сообщалось. Количественные результаты МРСА (табл. 2) состава эвтектики и твердого раствора (Al) подтверждают вышесказанное. Можно отметить, что в то время, как большая часть Си вхолит в состав эвтектики, распределение Мп между структурными составляющими относительно равномерно. В данном случае ввиду преобладающей концентрации Мп (1.33%) в (Al), по сравнению с концентрацией Cu (0.24%), Mn будет вносить определяющий вклад в твердорастворное упрочнение сплава.

Для наглядного представления фазового состава была проведена кристаллизация сплава при низких скоростях охлаждения. После такой операции структура сплава позволяет надежно выявить Mnсодержащую интерметаллидную фазу светлого цвета (рис. 16). Ввиду отсутствия известных кристаллографических данных этого соединения, в данной работе ее состав не был определен и принят за Al_xCaMn_y. Следует принять во внимание, что такой характер распределения элементов с одной стороны может способствовать увеличению доли интерметаллидной фазы, а с другой приводит к снижению эффективной концентрации Mn в (Al).

В процессе термодеформационной обработки по заданным режимам экспериментальный сплав продемонстрировал высокую технологичность, что выражалось в отсутствии поверхностных дефектов и характерных краевых трещин. Структура сплава после ГП до 2 мм свидетельствует о наследовании литой структуры в части наличия эвтектических колоний, которые вместе с дендритными ячейками (Al) вытягиваются в направлении деформации. Несмотря на малый размер интерметаллидов, их неоднородное распределение, вызванное недостаточной степенью обжатия и выраженное в присутствии как широких конгломератов, так и строчечных включений, может негативно повлиять на однородность механических свойств. Гораздо благоприятнее выглядит структура сплава, прокатанного до 0.5 мм. Промежуточный отжиг не вызвал значительного изменения на уровне микроструктуры, но был необходим для обеспечения снятия горячего наклепа и получения необхо-



Рис. 1. Структура сплава Al3Ca1Cu1.5Mn и карты распределения элементов (СЭМ) в литом состоянии (а) и структура сплава после медленного охлаждения (б).

50 мкм

димого уровня пластичности. Структура сплава после ХП так же, как и сплава после ГП до 2 мм, содержит преимущественно конгломераты частиц. С другой стороны, их распределение выгля-

Структурная составляющая	Концентрация, мас. %			
	Ca	Cu	Mn	Al
(Al)	_	0.24	1.33	Ост.
		(±0.02)	(±0.03)	
Эвтектика	7.54	2.08	1.09	Ост.
	(±0.06)	(±0.22)	(±0.12)	

Таблица 2. Состав структурных составляющих в слитке сплава Al3Ca1Cu1.5Mn

дит гораздо более равномерным, что также выражается в отсутствии следов вытянутых дендритных ячеек. ГП до 0.5 мм позволила получить наилучшее распределение частиц по сравнению с другими режимами термодеформационной обработки. Структура сплава содержит обособленные друг от друга дисперсные частицы субмикронного размера, равномерно распределенные по алюминиевой матрице. Можно полагать, что именно режим 3, включающий исключительно горячую прокатку, должен обеспечить наилучший комплекс прочностных свойств и пластичность. Равномерно распределенные частицы могут как вносить вклад в упрочнение по фактору Орована, так и способствовать равномерному распределению нагрузки в объеме металла при статическом растяжении.

Более тонкое исследование (ПЭМ) структуры сплава после термодеформационной обработки по режиму 3 (рис. 3) показало, что эвтектические частицы измельчаются до субмикронных размеров (300—500 нм). Структура характеризуется относительно малой плотностью дислокаций и субзернами (рис. 3а), по границам которых в том числе обнаруживаются отдельные частицы (рис. 36), что может свидетельствовать об их эффективности в качестве стабилизаторов структуры при рекристаллизации [15].

По результатам структурных исследований можно оценить вклад каждого структурного компонента в упрочнение сплава, в частности условный предел текучести может быть рассчитан по формуле [21]:

$$\sigma_{\rm YS} = \sigma_0 + \sigma_{\rm EUT} + \sigma_{\rm SS} + \sigma_{\rm GS}, \qquad (1)$$

где σ_0 — предел текучести чистого алюминия (~30 МПа), σ_{EUT} — вклад интерметаллидов (вторых фаз), σ_{SS} — вклад твердорастворного упрочнения вследствие растворения атомов Мп в (Al), σ_{GS} — влияние зернограничного упрочнения.

Интерметаллидные частицы упрочняют сплав согласно механизму Орована, описанному общей формулой [17]:

$$\Delta \sigma_{\text{eut}} = \frac{M0.4Gb}{\pi \sqrt{(1-\nu)}} \frac{\ln\left(\frac{\pi R}{2b}\right)}{\lambda},$$
(2)

где M — фактор Тейлора (3.06), G — модуль сдвига (25.4 ГПа), b — вектор Бюргера (0.286 нм), v — коэффициент Пуассона (0.345), R — средний радиус частиц, λ — межчастичное расстояние. Для монодисперсных частиц межчастичное расстояние может быть рассчитано как

$$\lambda = R\left(\sqrt{\frac{2\pi}{3f_{\rm v}}} - \frac{\pi}{4}\right),\tag{3}$$

где f_v — объемная доля частиц. Твердорастворное упрочнение может быть рассчитано по формуле

$$\Delta \sigma_{\rm SS} = \Sigma k_i C_i^{2/3},\tag{4}$$

где C_i – концентрация растворенных элементов в (Al) (1.3 мас. % Mn), k_i – коэффициент пропорциональности (для Mn k = 80 МПа/мас. %^{2/3} [22]).



Рис. 2. Структура сплава (СЭМ) после прокатки по режиму: 1 (а), 2 (б) и 3 (в) в соответствии с табл. 1.



Рис. 3. Структура сплава (ПЭМ) после обработки по режиму 3 (а, б) в соответствии с табл. 1.

Зернограничное упрочнение рассчитывается согласно зависимости Холла–Петча:

$$\sigma_{\rm GS} = \sigma_0 + k_{\rm HP} d^{-1/2}, \qquad (5)$$

где σ_0 – напряжение трения кристаллической решетки 10 МПа, $k_{\rm HP}$ – коэффициент Холла–Петча (0.06 МПа м^{1/2} [21]).

Таким образом, используя экспериментальные и расчетные данные, получены следующие значения: $\sigma_{EUT} = 57.5 \text{ МПа}$, $\sigma_{SS} = 95 \text{ МПа}$ и $\sigma_{GS} = 59 \text{ МПа}$. Расчетное значение предела текучести составляет 241 МПа.

Сравнение твердости листов толщиной 0.5 мм в нагартованном состоянии и после выдержки при температурах 250 и 350°С свидетельствует о протекании структурных изменений, сопровождающихся разупрочнением (рис. 4). При этом степень разупрочнения гораздо ниже в результате отжига при меньшей температуре. В частности, в то время как холодная прокатка до 0.5 мм приводит к наибольшей твердости (83 HV), этот пара-



Рис. 4. Сравнительная оценка твердости экспериментального сплава Al3Ca1Cu1.5Mn в виде листового проката толщиной 0.5 мм в отожженном состоянии.

метр закономерно снижается после отжига при 350°С, достигая минимального уровня (62 HV) среди всех исследованных образцов после 12 ч выдержки. После отжига при 250°С снижение твердости выглядит более плавным, достигая 72 HV после аналогичной выдержки. В случае горячедеформированного листа наблюдается значительное паление твердости в первые 2 ч. после чего происходит переход на устоявшуюся стадию, характеризующуюся практически постоянным значением твердости на уровне 70 HV при 250°C и 62 HV при 350°С вплоть до 12 ч выдержки. Вышеуказанные наблюдения показывают, что горячекатаное состояние способно обеспечить лучший уровень термической стабильности, чем состояние после холодной прокатки, что объяснятся более высоким уровнем наклепа после XП, являющимся термодинамическим стимулом рекристаллизации.

Механические испытания на одноосное растяжение образцов сплава, обработанного по режиму 3, который обеспечил наилучшее сочетание структуры и термостойкости, показали относительно высокий предел прочности 240–250 МПа, предел текучести 200–210 МПа, при удлинении 2.5–3.0%.

Отжиг горячекатаного сплава при 250° C – 1 ч (табл. 3) слабо влияет на его механические свойства, тогда как отжиг при 350° C – 0.5 ч приводит к снижению прочностных характеристик на 7– 8%, при повышении показателя пластичности более, чем в три раза, который достигает 9%. В случае описанного ранее сплава эвтектического типа Al3Ca2La1.5Mn [15], полученного в виде горячекатаных листов толщиной 1 мм, аналогичные режимы отжига при 350° C – 0.5 ч приводят к сопоставим прочностным показателям, однако с

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 8 2021

Режим	$\sigma_{\rm B},$ МПа	σ _{0.2} , МПа	δ, %
ГП 2 мм + ГП 0.5 мм	242 ± 3	210 ± 3	2.5 ± 0.5
ГП 2 мм + ГП 0.5 мм + Т/О 250°С, 1 ч	252 ± 3	211 ± 4	3.7 ± 0.4
ГП 2 мм + ГП 0.5 мм + Т/О 350°С, 0.5 ч	223 ± 3	198 ± 2	8.3 ± 0.5

Таблица 3. Механические свойства сплава Al3Ca1Cu1.5Mn в горячедеформированном и отожженном состояниях

более высокими показателями пластичности на уровне 15%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведены металлографические исследования сплава Al3Ca1Cu1.5Mn как в литом состоянии, так и после различных режимов термомеханической обработки, включающей горячую и холодную прокатку. Анализ микроструктуры показал значительное измельчение эвтектических кристаллов интерметаллидной фазы в процессе горячей и холодной прокатки. При этом наблюдается равномерное распределение субмикронных сферических частиц (размером 300-500 нм), равномерно распределенных в объеме композиционного материала, которые способны быть эффективными стабилизаторами структуры при рекристаллизации. Образцы листового проката демонстрируют высокую термическую стабильность структуры и свойств в процессе длительной изотермической выдержки при 250 и 350°С. В частности, показано, что 12-часовой отжиг горячекатаного листа толшиной 0.5 мм при 250°С приводит к снижению твердости всего на ~5%. Выявлены наиболее благоприятные режимы получения горячекатанного листового проката, обеспечивающие достижение предела прочности деформированных полуфабрикатов 220-230 МПа, предела текучести 190-200 МПа, при относительном удлинении 9%.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90031.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Belov N.A., Naumova E.A., Eskin D.G. Casting alloys of the Al-Ce-Ni System: Microstructural Approach to Alloy Design // Mater. Sci. Eng. A. 1999. V. 271. P. 134–142.
- Akopyan T.K., Belov N.A., Naumova E.A., Letyagin N.V. New in-situ Al matrix composites based on Al–Ni–La eutectic // Materials Letters. 2019. V. 245. P. 110–113.
- Поздняков А.В., Барков Р.Ю., Сарсенбаев Ж., Кхамеес Е., Просвиряков А.С. Эволюция микроструктуры и механических свойств нового деформируемо-

го сплава системы Al–Cu–Er // ФММ. 2019. Т. 120. № 6. С. 614–619.

- Zhang L., Masset P.J., Cao F., Meng F., Liu L., Jin Z. Phase relationships in the Al-rich region of the Al– Cu–Er system // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. P. 3822–3831.
- Zhang L.G., Liu L.B., Huang G.X., Qi H.Y., Jia B.R., Jin Z.P. Thermodynamic assessment of the Al–Cu–Er system // CALPHAD. 2008. V. 32. P. 527–534.
- Belov N.A., Khvan A.V., Alabin A.N. Microstructure and phase composition of Al–Ce–Cu alloys in the Al-rich corner // Mater. Sci. Forum. 2006. V. 519–521. P. 395–400.
- Belov N.A. Khvan A.V. The ternary Al–Ce–Cu phase diagram in the aluminum-rich corner // Acta Mater. 2007. V. 55. P. 5473–5482.
- Manca D., Churyumov A., Pozdniakov A., Prosviryakov A., Ryabov D., Krokhin A., Korolev V., Daubarayte D. Microstructure and Properties of Novel Heat Resistant Al-Ce-Cu Alloy for Additive Manufacturing // Met. Mater. Int. 2019. V. 25. P. 633–640.
- Liu Y., Bian Z., Chen Z., Wang M., Chen D., Wang H. Effect of Mn on the elevated temperature mechanical properties of Al-La alloys // Mater. Characterization. 2019. V. 155. P. 109821.
- Yang Y., Bahl S., Sisco K., Lance M., Shin D., Shyam A., Plotkowski A., Dehoff R.R. Primary solidification of ternary compounds in Al-rich Al–Ce–Mn alloys // J. Alloys Compd. 2020. V. 844. P. 156048.
- Yurong Jiang, Xi Shi, Xiaoheng Bao, Ye He, Shuaixiong Huang, Di Wu, Weimin Bai, Libin Liu and Ligang Zhang. Experimental investigation and thermodynamic assessment of Al–Ca–Ni ternary system // J. Mater. Sci. 2017. V. 52. P. 12409–12426.
- 12. Belov N.A., Akopyan T.K., Mishurov S.S., Korotkova N.O. Effect of Fe and Si on the microstructure and phase composition of the aluminum-calcium eutectic alloys // Non-ferrous Metals. 2017. № 2. P. 37–42.
- 13. Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T.K., Doroshenko V.V. Phase Diagram of the Al–Ca–Fe–Si System and Its Application for the Design of Aluminum Matrix Composites // JOM. 2018. V. 70. P. 2710–2715.
- Letyagin N.V., Musin A.F., Sichev L.S. New aluminumcalcium casting alloys based on secondary raw materials // Materials Today: Proceedings. 2021. V. 38. P. 1551–1555.
- 15. Акопян Т.К., Летягин Н.В., Белов Н.А., Коимин А.Н., Гизатулин Д.Ш. Анализ микроструктуры и механических свойств нового деформируемого сплава

на основе ((Al) + Al4(Ca,La)) эвтектики // ФММ. 2020. Т. 120. № 9. С. 1003–1008.

- 16. Akopyan T.K., Letyagin N.V., Avxentieva N.N. Hightech alloys based on Al–Ca–La(–Mn) eutectic system for casting, metal forming and selective laser melting // Non-ferrous Metals. 2020. № 1. P. 52–59.
- Shurkin P.K., Letyagin N.V., Yakushkova A.I., Samoshina M.E., Ozherelkov D.Yu., Akopyan T.K. Remarkable thermal stability of the Al–Ca–Ni–Mn alloy manufactured by laser-powder bed fusion // Mater. Lett. 2021. V. 285. P. 129074.
- Belov N.A., Korotkova N.O., Akopyan T.K., Pesin A.M. Phase composition and mechanical properties of Al– 1.5% Cu–1.5% Mn–0.35% Zr (Fe, Si) wire alloy // JOM. 2019. V. 782. P. 735–746.

- Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T.K., Doroshenko V.V. Design of multicomponent aluminium alloy containing 2 wt. % Ca and 0.1 wt. % Sc for cast products // JOM. 2018. V. 762. P. 528–536.
- Cao C., Chen D., Fang X., Ren J., Shen J., Meng L., Liu J., Qiu L., Fang Y. Effects of Cu addition on the microstructure and properties of the Al–Mn–Fe–Si alloy // J. Alloys Compd. 2020. V. 834. P. 155175.
- Thangaraju S., Heilmaier M., Murty B.S., Vadlamani S.S. On the Estimation of True Hall–Petch Constants and Their Role on the Superposition Law Exponent in Al Alloys // Advanced Eng. Mater. 2012. V. 14. P. 892– 897.
- 22. *Cinkilic E., Yan X., Luo A.A.* Modeling Precipitation Hardening and Yield Strength in Cast Al–Si–Mg–Mn Alloys // Metals. 2020. V. 10. P. 1356.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 539.2

О ВЛИЯНИИ ВНЕШНЕГО НАПРЯЖЕНИЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ТРЕЩИНЫ, РАСПОЛОЖЕННОЙ ВБЛИЗИ ДИПОЛЯ КЛИНОВЫХ ДИСКЛИНАЦИЙ

© 2021 г. С. В. Кириков^{*a*, *}, В. Н. Перевезенцев^{*a*, *b*}, А. С. Пупынин^{*a*}

^аФедеральное государственное бюджетное научное учреждение "Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики Российской академии наук", vл. Белинского. 85. Нижний Новгород. 603024 Россия

^bФедеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

"Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского", пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

> *e-mail: ksv.kirikov@yandex.ru Поступила в редакцию 09.02.2021 г. После доработки 02.03.2021 г. Принята к публикации 06.03.2021 г.

Проведен анализ условий существования равновесных устойчивых трещин в суммарном упругом поле двухосного диполя клиновых дисклинаций и внешнего напряжения. В конфигурационном пространстве параметров рассматриваемой системы (мощность диполя дисклинаций, длина диполя и величина внешнего напряжения) определены области значений параметров, при которых возможно появление таких трещин. Показано, что увеличение внешнего напряжения приводит к существенной локализации области существования стабильных микротрещин, зарождающихся в окрестности дисклинационного диполя, и ее смещению в сторону меньших значений длины диполя. Определены области значений длин стабильных трещин. Показано, что увеличение внешнего напряжения внешнего напряжения длины диполя, и се смещению в сторону меньших значений длины диполя. Определены области значений длин стабильных трещин. Показано, что увеличение внешнего напряжения внешнего напряжения в сторону меньших значений длины диполя. Определены области значений длин стабильных трещин. Показано, что увеличение внешнего напряжения приводит к стягиванию интервалов значений длин стабильных трещины трещины в сторону меньших значении плеча диполя и смещению верхней и нижней границы этого интервала в сторону меньших значений длин трещины.

Ключевые слова: дисклинационный диполь, трещина, метод конфигурационной силы **DOI:** 10.31857/S0015323021070032

введение

Экспериментальные и теоретические исследования свидетельствуют о том, что многие закономерности механического поведения поликристаллических твердых тел при больших пластических деформациях можно объяснить исходя из представлений о линейных мезодефектах ротационного типа – стыковых дисклинациях деформационного происхождения [1-4]. Они возникают в тройных стыках границ зерен вследствие различия пластической деформации в зернах поликристалла, а также в вершинах деформационных фасеток, возникающих на границах зерен при их взаимодействии с локализованными решеточными сдвигами [2, 4, 5]. Стыковые дисклинации создают мощные неоднородные поля внутренних напряжений. Это приводит к тому, что при истинной деформации $\varepsilon > 0.2$ в их окрестности формируются специфические аккомодационные структуры в виде оборванных стенок дислокаций, распространяющихся от стыков зерен и вершин деформационных фасеток в тело зерен [1]. Этот процесс лежит в основе явления фрагментации поликристаллов, т.е. разбиения зерен на взаимно разориентированные области (фрагменты). Теоретические исследования зарождения и эволюции оборванных дислокационных границ в упругих полях стыковых дисклинаций с использованием аналитических методов и методов компьютерного моделирования были проведены в работах [2–4].

По мере пластического деформирования в фрагментированной структуре возникают локальные участки, исчерпавшие возможности дальнейшей аккомодационной подстройки структуры [4]. В этом случае единственным каналом релаксации упругих напряжений от стыковых дисклинаций является зарождение микротрещин. Возникновение и накопление микротрещин в таких "критических" участках фрагментированной структуры запускает процесс появления очагов вязкого разрушения, предшествующий макроскопическому разрушению материала. Как следует из сказанного, важным этапом построения физической теории вязкого разрушения поликристаллических твердых тел является разработка адекватных моделей зарождения, роста и накопления микротрещин в упругих полях систем ротационных мезодефектов.

Создание такой теории находится пока на начальной стадии. Имеющиеся в настоящее время теоретические исследования в этом направлении ограничиваются рассмотрением простейших конфигураций мезодефектов. Так, условия появления микротрещин в упругом поле одиночной клиновой дисклинации рассматривали в работах [6–9]. Позлнее аналогичные исслелования были проведены для случая диполя клиновых дисклинаций и дисклинации, поле напряжений которой экранировано распределенным ансамблем дислокаций [6]. В работе [10] были проанализированы условия зарождения трещины Зинера-Гриффитса вблизи дисклинационного диполя. В работе [11] проведен анализ условий существования трещин в поле внутренних напряжений от мезодефекта ротационно-сдвигового типа, представляющего собой суперпозицию диполя клиновых дисклинаций и планарного мезодефекта. В работах [12, 13] проанализированы условия распространения трещин, зарождающихся на ротационных мезодефектах в гетерогенных материалах.

В настоящей работе рассмотрены условия равновесия микротрещины в суммарном поле внешних и внутренних напряжений от двухосного диполя клиновых дисклинаций и определены области существования стабильных трещин в конфигурационном пространстве параметров рассматриваемой системы.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Рассмотрим двухосный диполь клиновых дисклинаций мощности w_{dp} с плечом 2*a*, в окрестности отрицательной дисклинации которого располагается трещина длиной *l* (рис. 1).

Выберем правостороннюю декартову систему координат таким образом, чтобы ее начало совпадало с положением отрицательной дисклинации диполя, а ось х была направлена вдоль плеча диполя. Энергетически наиболее выгодная ориентация трещины в общем случае зависит от напряженного состояния. Далее, для простоты, рассмотрим случай одноосного растяжения вдоль оси Оу, при котором ориентация трешины совпадает с направлением плеча диполя. Проанализируем условия равновесия такой трещины в суммарном поле внешних напряжений и внутренних напряжений от дисклинационного диполя. Для этого воспользуемся методом конфигурационной силы [14]. Для плоской деформации изотропного материала выражение для конфигурационной си-



Рис. 1. Схематическое изображение дисклинационного диполя с трещиной, расположенной вблизи отрицательной дисклинации диполя.

лы F, определяемой как величина упругой энергии, выделяющейся при продвижении трещины на единичный отрезок, имеет вид:

$$F(l) = \frac{l}{8D} \left(\overline{\sigma}_{yy}^2 + \overline{\sigma}_{xy}^2 \right), \tag{1}$$

где: $D = G/[2\pi(1-\nu)], G$ – модуль сдвига, ν – коэффициент Пуассона, $\overline{\sigma}_{yy}, \overline{\sigma}_{xy}$ – средневзвешенные суммарные напряжения от диполя дисклинаций σ^{dp} и внешнего напряжения σ^{ext} :

$$\overline{\sigma}_{yy} = \frac{2}{\pi l} \int_{0}^{l} \left[\sigma_{yy}^{dp}(x,0) + \sigma_{yy}^{\text{ext}} \right] \sqrt{\frac{x}{x-l}} dx; \qquad (2)$$

$$\overline{\sigma}_{xy} = \frac{2}{\pi l} \int_{0}^{l} \left[\sigma_{xy}^{dp} \left(x, 0 \right) + \sigma_{xy}^{\text{ext}} \right] \sqrt{\frac{x}{x-l}} dx.$$
(3)

Компоненты σ_{yy}^{dp} , σ_{xy}^{dp} тензора напряжений дисклинационного диполя [15] в выбранной системе координат имеют вид:

$$\sigma_{yy}^{dp}(x,0) = Dw_{dp} \ln \left| 1 + \frac{2a}{x} \right|, \ \sigma_{xy}^{dp}(x,0) = 0.$$
(4)

Анализ зависимости конфигурационной силы *F* от длины трещины *l* позволяет найти все точки неустойчивого и устойчивого равновесия трещины, удовлетворяющие соотношениям:

– для случая неустойчивого равновесия:

$$\begin{cases} F(l = l^*) = 2\gamma, \\ F'_l(l = l^*) \ge 0, \end{cases}$$
(5)

- для случая устойчивого равновесия:

$$\begin{cases} F(l = l^*) = 2\gamma, \\ F'_l(l = l^*) < 0, \end{cases}$$
(6)

где ү – удельная энергия свободной поверхности.



Рис. 2. Зависимости конфигурационной силы *F* от длины трещины *l*, при заданных значениях 2a = 0.7 мкм и $\sigma^{\text{ext}}/G = 2.2 \times 10^{-3}$, рассчитанные для разных значений w_{dp} : a) *l* - $w_{dp} = 0.050$, *2* - $w_{dp} = w_{dp}^d \approx 0.054$, $3 - w_{dp} = 0.058$, $4 - w_{dp} = 0.062$, $5 - w_{dp} = w_{dp}^u \approx 0.064$; б) *l* - $w_{dp} = 0.056$, $2 - w_{dp} = 0.060$.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА И ОБСУЖДЕНИЕ

Численные расчеты проводили при следующих значениях параметров: $b = 3 \times 10^{-4}$ мкм, G = 45000 МПа, v = 0.3, $\gamma = Gb/8$, 2a = 0.1 - 1.4 мкм, $\sigma^{\text{ext}}/G = (0 - 4) \times 10^{-3}$. Графики зависимости F(l), рассчитанные при заданных значениях 2a = 0.7 мкм и $\sigma^{\text{ext}}/G = 2.2 \times 10^{-3}$ для разных мощностей дисклинационного диполя w_{dp} , приведены на рис. 2.

Анализ этих зависимостей показывает, что при фиксированных значениях внешнего напряжения и длины диполя существование устойчивых равновесных трещин (в дальнейшем такие трещины будем называть стабильными) возможно лишь в определенном интервале значений *w*_{dp}.

Нижнее значение границы этого интервала w_{dp}^d удовлетворяет соотношениям:

$$\begin{cases} F\left(l = l^{d}, \ w_{dp} = w_{dp}^{d}\right)\Big|_{2a,\sigma^{\text{ext}}} = 2\gamma; \\ F_{l}'\left(l = l^{d}, \ w_{dp} = w_{dp}^{d}\right)\Big|_{2a,\sigma^{\text{ext}}} = 0; \\ F_{l}''\left(l = l^{d}, \ w_{dp} = w_{dp}^{d}\right)\Big|_{2a,\sigma^{\text{ext}}} < 0. \end{cases}$$
(7)

График зависимости F(l) при $w_{dp} = w_{dp}^d$ представлен на рис. 2а в виде кривой 2.

Верхняя граница этого интервала w_{dp}^{u} , удовлетворяет соотношениям:

$$\begin{cases} F\left(l = l^{u}, \ w_{dp} = w_{dp}^{u}\right)\Big|_{2a,\sigma^{\text{ext}}} = 2\gamma; \\ F_{l}'\left(l = l^{u}, \ w_{dp} = w_{dp}^{u}\right)\Big|_{2a,\sigma^{\text{ext}}} = 0; \\ F_{l}''\left(l = l^{u}, \ w_{dp} = w_{dp}^{u}\right)\Big|_{2a,\sigma^{\text{ext}}} > 0. \end{cases}$$
(8)

На рис. 2а представлен график зависимости F(l) при $w_{dp} = w_{dp}^{u}$ (кривая 4).

График зависимости F(l) для промежуточного значения w_{dp} из интервала (w_{dp}^d, w_{dp}^u) отображен на рис. 2а в виде кривой 3. В этом случае по мере увеличения длины трещины при достижении некоторого ее значения $l = l_0$ возникает положение неустойчивого равновесия трещины. При $l > l_0$ трещина самопроизвольно раскрывается и достигает положения устойчивого равновесия $l = l_{eq}$ (стабильная трещина). Ниже, следуя терминологии, предложенной в работах [6, 11], трещину длиной $l = l_0$ будем называть зародышевой.

При увеличении мощности дисклинационного диполя w_{dp} внутри рассматриваемого интервала $\left(w_{dp}^{d}, w_{dp}^{u}\right)$ происходит уменьшение длины зародышевой трещины и увеличение длины стабильной трещины (рис.26). Проводя аналогичные расчеты при разных значениях плеча диполя 2*a* (при фиксированной величине внешнего напря-





Рис. 3. Области существования стабильной трещины в конфигурационном пространстве параметров $(w_{dp}, 2a)$ при: a) $\sigma^{\text{ext}}/G = 0$; б) $\sigma^{\text{ext}}/G = 2.2 \times 10^{-3}$; в) $\sigma^{\text{ext}}/G = 3.3 \times 10^{-3}$.

жения), можно найти зависимости w_{dp}^d и w_{dp}^u от длины диполя.

Результаты приведены на рис. 3. Верхняя и нижняя кривые на рис. 36 и 3в представляют собой зависимости $w_{dp}^{u}(2a)$ и $w_{dp}^{d}(2a)$ соответственно. В конфигурационном пространстве $(w_{dp}, 2a)$ кривые $w_{dp}^{d}(2a)$ и $w_{dp}^{u}(2a)$ отсекают области существования стабильных трещин (на рис. 3 они выделены серым фоном).

Как видно из проведенного анализа, при увеличении длины диполя происходит постепенное сужение интервала (w_{dp}^{d}, w_{dp}^{u}) и стягивание его в точку при $w_{dp}^* = w_{dp}^d = w_{dp}^u$ при некотором значении длины дисклинационного диполя 2a*. Для иллюстрации сказанного на рис. 4 показана эволюция при увеличении длины диполя 2а зависимостей F(l), рассчитанных при значениях мощности диполя $w_{dp} = \left(w_{dp}^{d} + w_{dp}^{u}\right)/2$. Видно, что при увеличении плеча диполя разность между значениями локального максимума F_{\max} и локального минимума F_{\min} на кривых F(l) уменьшается, и при $2a = 2a^*$ кривая с локальными максимумом и минимумом вырождается в кривую с перегибом (при этом $F_{\text{max}} = F_{\text{min}} = 2\gamma$). При дальнейшем увеличении длины диполя дисклинаций существование стабильных трещин оказывается невозможным.

Сравнение рис. За, 3б и 3в показывает, что последовательное увеличение внешнего напряжения σ^{ext} приводит к все более выраженной локализации области существования стабильных микротрещин,

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 8 2021

зарождающихся в окрестности дисклинационного диполя, и ее смещению в сторону меньших значений длины диполя.

Поскольку устойчивое равновесие трещин возможно только при значениях w_{dp} , находящих-ся внутри интервала (w_{dp}^d, w_{dp}^u) , а их длина при



Рис. 4. Зависимости конфигурационной силы F(l), рассчитанные при различных значениях мощности w_{dp} и плеча 2a дисклинационного диполя при $\sigma^{\text{ext}}/G = 3.3 \times 10^{-3}$: $1 - w_{dp} = 0.12$, 2a = 0.2 мкм; $2 - w_{dp} = 0.09$, 2a = 0.3 мкм; $3 - w_{dp} = 0.07$, 2a = 0.4 мкм; $4 - w_{dp} = 0.06$, 2a = 0.5 мкм; $5 - w_{dp} = 0.06$, 2a = 0.59 мкм.



Рис. 5. Области значений длин стабильных трещин, рассчитанные при различных величинах внешнего напряжения: a) $\sigma^{\text{ext}}/G = 0$; б) $\sigma^{\text{ext}}/G = 2.2 \times 10^{-3}$; в) $\sigma^{\text{ext}}/G = 3.3 \times 10^{-3}$.

фиксированных σ^{ext} и 2*a* монотонно растет с увеличением w_{dp} , то длины трещин также оказываются заключены в некотором интервале (l^d, l^u) . Его нижняя граница, l^d , соответствует мощности дисклинационного диполя $w_{dp} = w_{dp}^d$, верхняя, l^u , – значению $w_{dp} = w_{dp}^u$. Области возможных длин стабильных трещин, рассчитанных при $\sigma^{\text{ext}}/G = 0$, $\sigma^{\text{ext}}/G = 2.2 \times 10^{-3}$, и $\sigma^{\text{ext}}/G = 3.3 \times 10^{-3}$ приведены на рис. 5. Как и следовало ожидать, увеличение внешнего напряжения приводит к стягивания интервалов значений длин стабильных трещин при каждом фиксированном значении плеча диполя и смещению верхней и нижней границ этого интервала в сторону меньших *l*.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ показывает, что появление равновесных устойчивых микротрещин в окрестности дисклинационного диполя при заданной величине внешнего напряжения возможно лишь в определенной области конфигурационного пространства параметров рассматриваемого мезодефекта.

Несмотря на относительную простоту представленной модели, можно сделать некоторые выводы о характере накопления трещин в фрагментированной структуре. В первом приближении ротационные мезодефекты в такой структуре можно представить в виде совокупности распределенных по границам фрагментов диполей стыковых дисклинаций разной мощности. В этом случае появление стабильных трещин будет возможно вблизи тех диполей дисклинаций, мощности которых попадают в рассмотренный выше критический интервал (w_{dp}^d, w_{dp}^u) . Возникновение в процессе пластической деформации таких "критических" участков структуры будет приводить к накоплению в них микротрещин и формированию очагов вязкого разрушения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-08-00867.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Рыбин В.В.* Большие пластические деформации и разрушение металлов. М.: Металлургия, 1986. 224 с.
- Rybin V.V., Perevezentsev V.N., Kirikov S.V. Formation of strain-induced broken dislocation boundaries at faceted grain boundaries // Phys. Metals Metal. 2018. V. 119. № 5. P. 421–429.
- 3. *Rybin V.V., Perevezentsev V.N., Svirina Y.V.* Model of formation of broken dislocation boundaries at joint disclinations // Tech. Phys. 2016. V. 61. № 6. P. 898–903.
- Рыбин В.В., Перевезенцев В.Н., Свирина Ю.В. Физическая модель начальных стадий фрагментации поликристаллов в ходе развитой пластической деформации // ФММ. 2017. V. 118. № 12. С. 999–1003.
- Перевезенцев В.Н., Кириков С.В., Свирина Ю.В. Анализ условий формирования деформационной фасетки при взаимодействии плоского скопления решеточных дислокаций с границей зерна. // ФММ. 2020. Т. 121. № 10. С. 1019–1025.
- Сарафанов Г.Ф., Перевезенцев В.Н. Условия возникновения стабильной микротрещины в упругом поле экранированной дисклинации // Деформация и разрушения материалов. 2016. Т. 2. С. 2–7.
- Gutkin M. Yu., Ovid'ko I.A. Nanocracks at grain boundaries in nanocrystalline materials // Phil. Mag. Letters. 2004. V. 84. № 10. P. 655–663.

- Рыбин В.В., Жуковский И.М. Дисклинационный механизм образования микротрещин // ФТТ. 1978. Т. 20. № 6. С. 1829–1835.
- 9. *Nazarov A.A., Wu M.S., Zhou K.* Computer simulation of crack formation in a nickel bicrystal nanowire containing a wedge disclination // Phys. Metals Metal. 2007. V. 104. № 3. P. 274–280.
- Wu M.S. Energy analysis of Zener–Griffith crack nucleation from a disclination dipole // Int. J. Plast. 2018. V. 100. P. 142–155.
- Кириков С.В., Перевезенцев В.Н. Анализ условий существования стабильных микротрещин в упругом поле напряжений от ротационно-сдвигового мезодефекта // Письма о материалах. 2021. Т. 11 (1). С. 50–54.
- Gutkin M.Yu., Ovidko I.A., Skiba N.V. Generation of nanocracks at grain boundary disclinations in nanocomposite materials // Rev. Adv. Mater. Sci. 2005. V. 10. P. 483–489.
- Wang, T., Luo, J., Xiao, Z., Chen. J. On the nucleation of a Zener crack from a wedge disclination dipole in the presence of a circular inhomogeneity // Eur. J. Mech. A. 2009. V. 28. P. 688–696.
- Инденбом В.Л. О критериях разрушения в дислокационных теориях прочности // ФТТ. 1961. Т. 3. № 7. С. 2071–2079.
- 15. Лихачев В.А., Хайров Р.Ю. Введение в теорию дисклинаций. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1975. 183 с.

ПОПРАВКА

DOI: 10.31857/S0015323021080167

В статье А. Н. Черепанов, В. О. Дроздов, В. И. Мали, А. Г. Маликова, А. М. Оришич. ИССЛЕДОВАНИЕ ЛАЗЕРНОЙ СВАРКИ ПОРИСТЫХ МЕТАЛЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПАКТНЫХ ВСТАВОК И НАНОПОРОШКОВ из № 3, т. 122, 2021 года фамилию автора статьи А. Г. Маликова следует читать А. Г. Маликов.