

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 123, номер 10, 2022

## Электрические и магнитные свойства

Магнитотранспортные свойства спиновых клапанов на основе обменно-связанных нанослоев гелимагнетика  $Dy$  и ферромагнетика  $Co_{90}Fe_{10}$

*Л. И. Наумова, Р. С. Заборницын, М. А. Милев, М. В. Макарова, В. В. Проглядо, А. С. Русалина, В. В. Устинов* 1011

Зависимость магнитотепловых свойств наночастиц  $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$  от магнитного поля в области физиологического предела Брезовича

*Н. Н. Лю, А. П. Пятаков, М. Н. Жарков, Н. А. Пятаев, Ж. В. Черепанова, Ю. Итиянаги, К. Наказава, Т. Мориваки, Г. Б. Сухоруков, А. М. Тишин* 1020

## Структура, фазовые превращения и диффузия

Структура и характер разрушения композита  $Cu-Ti-Al-Ni-Fe-C-B$  после абразивного износа

*Н. Б. Пугачева, Т. М. Быкова, Е. И. Сенаева* 1029

Калориметрические исследования фазовых превращений в сплавах  $Fe-Ni$

*Л. А. Сташкова, Н. В. Мушников, В. С. Гавико, А. В. Протасов* 1038

Рост зерна при отжиге железа, деформированного при  $250^\circ C$  методом сдвига под давлением

*К. Е. Шугаев, М. В. Дегтярев, Л. М. Воронова, Т. И. Чащухина* 1046

Рентгеноструктурный анализ ближнего порядка в твердых растворах железо-галлий

*Ю. П. Черненко, Н. В. Еришов, Ю. Н. Горностырев, В. А. Лукшина, О. П. Смирнов, Д. А. Шишкин* 1054

Влияние механо-термической обработки на структуру и механические свойства сплава  $Ti_{49,5}Ni_{50,5}$  с эффектами памяти формы

*Н. Н. Куранова, В. В. Макаров, В. Г. Пушин* 1063

Влияние подвижности границ зерен на формирование вторых фаз в наноструктурированных бинарных сплавах

*П. Е. Львов, В. В. Светухин* 1072

Образование сегрегаций и нанофасетирование асимметричных специальных границ зерен в  $Al$

*Л. Е. Карькина, И. Н. Карькин, Ю. Н. Горностырев* 1079

## Прочность и пластичность

Исследование деформирования алюминиево-литиевого сплава пониженной плотности при ударном сжатии и локализованном сдвиге

*В. А. Кузьмин, Ф. Ф. Галиев, В. А. Пушков, Е. С. Шерстобитов, Е. В. Кошатова, С. И. Герасимов, А. Т. Мишустин* 1085

Упрочнение поверхности высокоазотистой аустенитной стали интенсивной деформационно-термической обработкой

*Н. А. Наркевич, М. Н. Волочаев, И. А. Шулепов, Ю. Ф. Гоморова* 1092

Структура и механические свойства сплава Ti–18Zr–15Nb, подвергнутого равноканальному угловому прессованию при разных температурах

*Д. В. Гундеров, К. А. Ким, А. А. Чуракова, В. А. Шереметьев, М. А. Деркач,  
Ю. А. Лебедев, А. Г. Рааб*

1099

Влияние длительного отжига на стабильность структуры низкоуглеродистой 9% Cr–3% Co стали, упрочненной наночастицами

*А. Э. Федосеева, С. И. Дегтярева*

1109

---

---

---

---

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ  
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА**

---

---

УДК 539.216.2:537.621.2:537.623

**МАГНИТОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СПИНОВЫХ КЛАПАНОВ  
НА ОСНОВЕ ОБМЕННО-СВЯЗАННЫХ НАНОСЛОЕВ  
ГЕЛИМАГНЕТИКА Dy И ФЕРРОМАГНЕТИКА Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>****© 2022 г. Л. И. Наумова<sup>а</sup>, \*, Р. С. Заворницын<sup>а</sup>, М. А. Миляев<sup>а</sup>, М. В. Макарова<sup>а</sup>,  
В. В. Пролядо<sup>а</sup>, А. С. Русалина<sup>а</sup>, В. В. Устинов<sup>а</sup>**<sup>а</sup>Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия\*e-mail: [naumova@imp.uran.ru](mailto:naumova@imp.uran.ru)

Поступила в редакцию 14.06.2022 г.

После доработки 12.07.2022 г.

Принята к публикации 15.07.2022 г.

Спиновые клапаны с расположенной в нижней части структуры композицией CoFe/Dy/CoFe были изготовлены методом магнетронного напыления. Проведено исследование влияния длительного хранения и термического воздействия на микроструктуру и магнито-транспортные свойства спиновых клапанов. Изменение температуры компенсации использовано как индикатор интенсивности диффузионных процессов в обменно-связанной структуре CoFe/Dy/CoFe. Обнаружено, что при уменьшении толщины слоя диспрозия уменьшаются обусловленные диффузией изменения магнитотранспортных свойств. Показано, что даже при малой номинальной толщине (4 нм) слоя диспрозия, по истечении 3 мес. после напыления в составе наноструктуры содержится чистый Dy, атомы которого не участвуют в сперимагнитном упорядочении интерфейса Dy–Co–Fe.

*Ключевые слова:* диспрозий, спиновый клапан, магнитосопротивление, температурная стабильность

DOI: 10.31857/S0015323022600642

**ВВЕДЕНИЕ**

Многослойные наноструктуры, в состав которых входят редкоземельные (РЗМ) и переходные металлы группы железа (ПМ), являются объектом постоянного интереса исследователей [1–4]. Магнитные характеристики этих структур обусловлены сочетанием вкладов *3d* и *4f*-магнетизма отдельных слоев и последовательностью обменных взаимодействий между соседними слоями. Использование в таких наноструктурах композиции ПМ/Cu/ПМ, обладающей эффектом гигантского магнитосопротивления (ГМС), позволяет получать уникальные магнитотранспортные свойства. В этом случае магниторезистивные характеристики наноструктуры зависят от температуры и существенно изменяются при магнитных фазовых переходах в слое РЗМ [5, 6]. С другой стороны, если свойства наноструктуры хорошо исследованы и предсказуемы, то включение в ее состав слоя РЗМ позволяет использовать изменение магнитосопротивления всей структуры как индикатор магнитного состояния РЗМ [7].

Редкоземельный металл диспрозий в антиферромагнитной фазе обладает геликоидальной магнитной структурой. Результирующий магнитный момент в каждой базисной плоскости гексаго-

нальной плотноупакованной (ГПУ) кристаллической решетки диспрозия повернут относительно момента в соседней плоскости на некоторый угол. Под влиянием приложенного внешнего магнитного поля происходит деформация магнитной геликоиды и переход к веерообразной структуре, обладающей некомпенсированным магнитным моментом [8]. Для объемного диспрозия температуры фазовых переходов ферромагнетик – антиферромагнетик и антиферромагнетик – парамагнетик составляют  $T_C = 85$  К и  $T_N = 179$  К. Для нанослоев диспрозия, в зависимости от особенностей микроструктуры, возможен как прямой переход ферромагнетик–парамагнетик, так и последовательность переходов ферромагнетик–антиферромагнетик–парамагнетик [9]. В работе [10] показано, что для слоев диспрозия, входящих в состав наноструктуры,  $T_N$  существенно зависит от толщины слоя. При формировании в диспрозии антиферромагнитного геликоидального упорядочения на температурных зависимостях электросопротивления появляется характерная аномалия [8]. Ранее мы наблюдали эту аномалию для наноструктур буферный слой/Dy/защитный слой, где в качестве буферного и защитного слоя использовали Ta и

сплавы  $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$  и  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  [7]. Было показано [6], что при толщинах слоя диспрозия  $t_{\text{Dy}} = 10\text{--}900$  нм происходит переход антиферромагнетик – парамагнетик и его температура возрастает с увеличением  $t_{\text{Dy}}$ .

Один из сложных моментов, возникающих при исследовании наноструктур, содержащих слои диспрозия, связан с интенсивными диффузионными процессами на границе РЗМ/ПМ. Эти процессы приводят к изменениям магнитных и магнитотранспортных свойств наноструктуры с течением времени [11]. В результате диффузии, в частности, при соседстве слоев Dy и ферромагнитного сплава CoFe появляются три магнитных материала с существенно различными свойствами: сплав переходных 3d-металлов CoFe, редкоземельный металл диспрозий и интерфейс Dy–Co–Fe, обладающий большой дисперсией анизотропии, достаточно высокой  $T_C \approx 400\text{--}550$  К и сильной зависимостью коэрцитивной силы от температуры [12–15]. В работах [16–18] показано, что для тонких слоев Dy–Co и Dy–Fe характерно состояние сперимагнетизма. Обменное взаимодействие между атомами РЗМ и ПМ создает ферромагнитное упорядочение, которое модулируется разбросом локальной анизотропии. Магнитные моменты атомов диспрозия ориентированы в пределах конуса. Угол раствора этого конуса ( $\beta$ ) изменяется при изменении поля и температуры. Магнитные моменты атомов 3d-металлов образуют ферромагнитное упорядочение, однако и для них возможен разброс в пределах некоторого конуса, обусловленный взаимодействием с атомами диспрозия [19].

В доступной в настоящее время литературе нет однозначного ответа на вопрос – остается ли чистый диспрозий в составе структуры ПМ/РЗМ/ПМ, если номинальная толщина слоя Dy соизмерима с пространственным периодом геликоидальной структуры. Эта информация актуальна как для разработки функциональных материалов на основе наноструктур, содержащих РЗМ, так и для поиска теоретически предсказанных спиновых эффектов в металлических гелимагнетиках [20, 21].

В данной работе мы исследуем магнитотранспортные свойства наноструктур типа “спиновый клапан” на основе обменно-связанных слоев геликоидального магнетика Dy и сплава  $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$  и изменение этих свойств со временем и при термическом воздействии в процессе интердиффузии. Особое внимание уделяется поиску стабильной во времени и термически устойчивой композиции.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

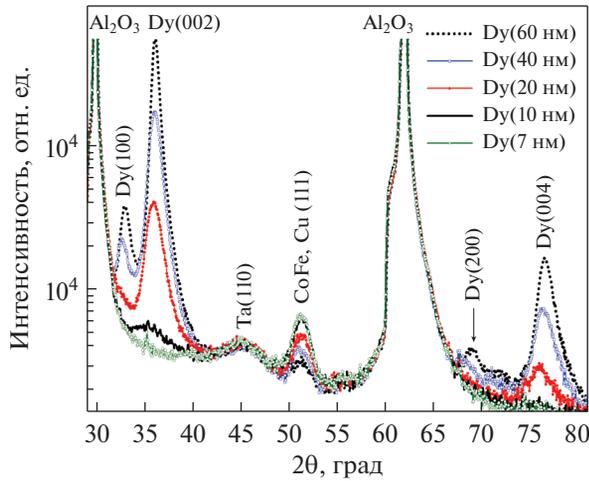
Наноструктуры типа “спиновый клапан” композиции Ta(5)/ $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (2)/Dy( $t_{\text{Dy}}$ )/ $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (2)/

Cu(3.4)/ $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (3.5)/Ta(6) были изготовлены методом магнетронного напыления на подложках монокристаллического  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ориентации R (012). Толщины слоев указаны в скобках в нанометрах. Напыление проводили в магнитном поле, приложенном в плоскости подложки. Базовое давление остаточных газов в камере напыления составляло  $\sim 6 \times 10^{-7}$  Па. Давление рабочего газа (Ar) при напылении составляло 0.1 Па. Толщина слоя диспрозия варьировалась и составляла  $t_{\text{Dy}} = 2, 4, 7, 10, 20, 40$  и 60 нм. Сопротивление измеряли на образцах размером  $2 \times 8$  мм четырехконтактным методом при протекании постоянного тока в плоскости пленки. Медные контактные площадки напыляли при помощи маски. Измерение полевых и температурных зависимостей сопротивления и отжиг в атмосфере гелия проводили в установке, собранной на базе электромагнита, прокачного криостата и температурного контроллера. Магнитосопротивление определяли как  $MR = (R(H) - R(H_{\text{max}}))/R(H_{\text{max}})$ , где  $R(H)$  – сопротивление в магнитном поле,  $R(H_{\text{max}})$  – сопротивление в максимальном отрицательном поле ( $-18.5$  кЭ), приложенном при измерении. Исследования микроструктуры проводили методом рентгеновской дифракции ( $(\Theta - 2\Theta)$ -скан) в излучении  $\text{CoK}\alpha$ . Исследования кристаллографической текстуры проводили по методу кри-ых качания ( $\omega$ -скан).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Исследования микроструктуры

На дифрактограммах, полученных от исследуемых наноструктур с варьируемой толщиной слоя диспрозия (рис. 1), видны рефлексы (100), (002), (200) и (004) от ГПУ-структуры диспрозия; общий пик (111) от гранецентрированной кубической (ГЦК) структуры меди и сплава CoFe; слабый рефлекс от объемно-центрированной структуры тантала и два пика от монокристаллической подложки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (R). На дифрактограммах, полученных от наноструктур с толщиной слоя диспрозия 7 нм и менее, рефлексы от ГПУ-решетки диспрозия не видны. Пик Dy(002) становится заметным при  $t_{\text{Dy}} = 10$  нм. При увеличении толщины слоя диспрозия, интенсивность Dy(002) возрастает, появляется пик Dy(100) и рефлексы более высокого порядка Dy(004) и Dy(200). Интенсивность пика (111) от CoFe и Cu снижается при увеличении  $t_{\text{Dy}}$ , так как подслоем диспрозия CoFe и Cu не способствует формированию в этих материалах текстуры  $\langle 111 \rangle$ . Поэтому рост ГПУ-структуры в слое диспрозия приводит к деградации текстуры в слоях CoFe/Cu/CoFe. В самом слое диспрозия при увеличении толщины происходит возрастание совершенства аксиальной текстуры  $\langle 002 \rangle$  ось которой нормальна к плоскости пленки.

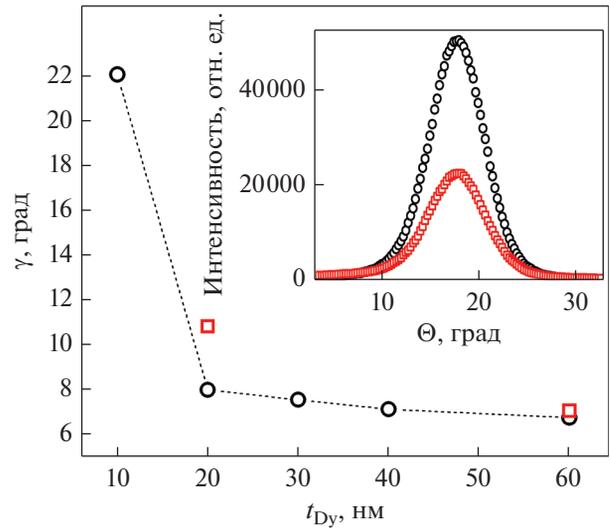


**Рис. 1.** Дифрактограммы, полученные от наноструктур Ta(5)/CoFe(2)/Dy( $t_{Dy}$ )/CoFe(2)/Cu(3.4)/CoFe(3.5)/Ta(6),  $t_{Dy}$  = 7, 10, 20, 40 и 60 нм.

На рис. 2 показана зависимость среднего угла рассеяния текстуры ( $\gamma$ ) от толщины слоя диспрозия. Величину  $\gamma$  определяли как полную ширину на полувысоте кривой качания вокруг пика Dy(002). Характер изменения угла  $\gamma$  с толщиной слоя указывает на то, что с уменьшением  $t_{Dy}$  совершенство текстуры  $\langle 111 \rangle$  снижается и резко падает при  $t_{Dy} < 20$  нм.

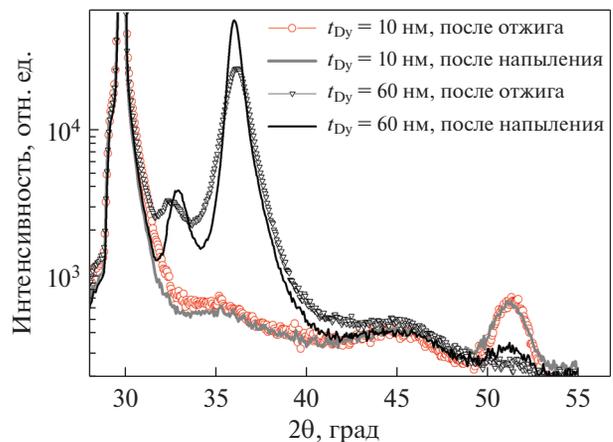
Второй этап структурных исследований был проведен через 3 мес. после напыления наноструктур и отжига их в атмосфере гелия при температуре 373 К в течение 30 мин. Отжиг был проведен для ускорения диффузионных процессов на границах CoFe/Dy. На рис. 3 показаны для сравнения дифрактограммы от наноструктур с  $t_{Dy}$  = 10 и 60 нм, полученные сразу после напыления и после отжига.

Для наноструктур с  $t_{Dy}$  = 20, 40 и 60 нм дифрактограммы, полученные сразу после напыления, отличаются от полученных после хранения и отжига образцов. Эти отличия тем больше, чем больше номинальная толщина слоя диспрозия. В частности, высота пика CoFe(111) уменьшается, пики (002) и (100) ГПУ-решетки диспрозия становятся шире и ниже, причем пик (100) смещается в сторону больших углов. Эти изменения могут быть следствием проникновения атомов Co и Fe в решетку диспрозия, что приводит к появлению микронапряжений первого и второго рода. Смещение и увеличение ширины пиков (002) и (100) диспрозия и уменьшение интенсивности пика CoFe(111) позволяют предположить, что диффузионное разрастание интерфейсов Dy–Co–Fe происходит в основном за счет проникновения атомов Co и Fe в слой диспрозия.

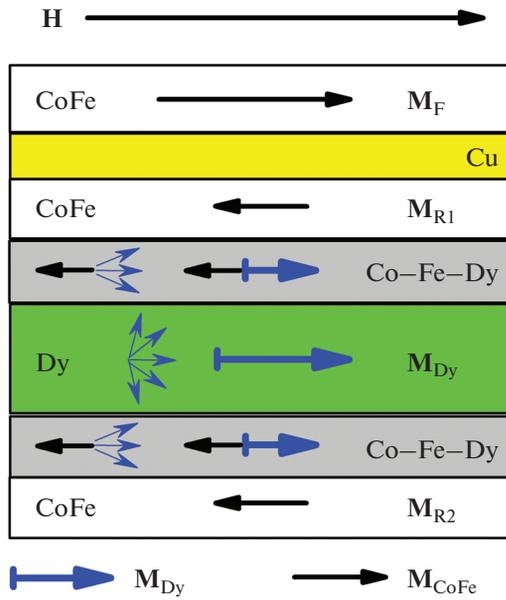


**Рис. 2.** Зависимость среднего угла рассеяния текстуры от толщины слоя диспрозия для наноструктур Ta(5)/CoFe(2)/Dy( $t_{Dy}$ )/CoFe(2)/Cu(3.4)/CoFe(3.5)/Ta(6). На вставке показаны кривые качания, полученные для наноструктуры с  $t_{Dy}$  = 60 нм сразу после напыления и после отжига. Квадратные и круглые символы относятся к данным, полученным после напыления и после отжига, соответственно.

Таким образом, при отжиге происходит уменьшение фактической толщины слоев CoFe и Dy и разрастание интерфейсной области Dy–Co–Fe. При малых толщинах слоя диспрозия  $t_{Dy}$  = 7 и 10 нм дифрактограммы, полученные до и после отжига, практически одинаковы. Высота, ширина и положение пика CoFe(111) и слабого пика Dy(002) не изменяются. Вероятно, в этом случае большая часть номинальной толщины слоя диспрозия сразу после напыления уже находится в составе интерфейса Dy–Co–Fe.



**Рис. 3.** Дифрактограммы, полученные сразу после напыления и после отжига наноструктур Ta(5)/CoFe(2)/Dy( $t_{Dy}$ )/CoFe(2)/Cu(3.4)/CoFe(3.5)/Ta(6),  $t_{Dy}$  = 10 и 60 нм.



**Рис. 4.** Схематичное представление слоев, интерфейсов Dy–Co–Fe и направлений магнитных моментов в поле, соответствующем высокорезистивному состоянию спинового клапана.

Текстурные исследования показали, что после хранения и отжига угол рассеяния текстуры (002) в слое диспрозия незначительно увеличился для наноструктуры с  $t_{Dy} = 20$  нм и практически не изменился при  $t_{Dy} = 60$  нм (рис. 2).

Таким образом, с уменьшением номинальной толщины слоя диспрозия менее значительными становятся изменения микроструктуры, происходящие при хранении и термической обработке спиновых клапанов.

#### *Магнотранспортные свойства спиновых клапанов, содержащих слои CoFe/Dy/CoFe*

Рассмотрим магнитную систему спинового клапана как совокупность следующих магнитных слоев: свободный слой с магнитным моментом  $M_F$ ; референтный слой, который разделен слоем диспрозия на две части с магнитными моментами  $M_{R1}$  и  $M_{R2}$ . Разделяющий слой в общем случае представлен двумя фазами, магнитные свойства которых зависят от температуры и приложенного поля: чистым диспрозием с магнитным моментом  $M_{Dy}$  и интерфейсами Dy–Co–Fe (рис. 4). Основываясь на результатах, опубликованных ранее другими исследователями [16–19], мы предполагаем существование в интерфейсах Dy–Co–Fe сперимагнитного упорядочения.

В результате антиферромагнитного обменного взаимодействия моменты  $M_{R1}$  и  $M_{R2}$  антипараллельны моменту  $M_{Dy}$  во всем исследуемом интервале полей (от  $-18.5$  до  $18.5$  кЭ). Для простоты обозначим суммарный магнитный момент сплава CoFe в референтном слое как  $M_R$  и суммарный магнитный момент диспрозия, входящего в слой Dy и в интерфейс, как  $M_{\Sigma Dy}$ . Величина  $M_{\Sigma Dy}$  зависит от температуры, в отличие от  $M_R$ . Соответственно, для магнитной системы CoFe/Dy/CoFe имеется температура компенсации ( $T_{comp}$ ), при которой реализуется равенство противонаправленных моментов  $M_R = M_{\Sigma Dy}$ .

Магнитосопротивление спинового клапана зависит от угла между магнитными моментами  $M_{R1}$  и  $M_F$ . Если эти моменты сонаправлены или противонаправлены, то из-за спин-зависимого рассеяния электронов проводимости реализуется, соответственно, низкорезистивное или высокорезистивное состояние спинового клапана.

Полевые зависимости сопротивления измеряли для спиновых клапанов с разной толщиной слоя диспрозия. Вначале спиновый клапан охлаждали до 85 К в поле 18 кЭ, приложенном параллельно оси легкого намагничивания. Затем образец нагревали и измеряли полевые зависимости сопротивления при различных фиксированных температурах. Первоначальное охлаждение в магнитном поле до  $T < T_N$  проводили для того, чтобы при переходе диспрозия в антиферромагнитное состояние возникло обменное взаимодействие между Dy и соседними слоями CoFe.

На рис. 5 показаны полевые зависимости сопротивления спинового клапана, измеренные при температурах, близких к температуре компенсации магнитных моментов  $M_R$  и  $M_{\Sigma Dy}$ . Измерения были проведены в течение недели после напыления наноструктур.

Характер зависимостей  $R(H)$ , измеренных при  $T > T_{comp}$ , типичен для обладающих эффектом ГМС наноструктур, в которых слой меди разделяет магнитомягкий (свободный) и магнито жесткий (референтный) ферромагнитные слои. На рис. 5 так выглядит кривая, полученная при  $T = 163$  К. Резкий скачок сопротивления в малых полях происходит из-за перемагничивания свободного слоя. Референтный слой перемагничивается в больших полях. При достижении поля насыщения магнитные моменты всех ферромагнитных слоев сонаправлены с приложенным полем, и сопротивление наноструктуры минимально.

При понижении температуры зависимость  $R(H)$  принимает вид ступени, показанной на рис. 5 при  $T = 153$  К. Форма кривой обусловлена тем, что во всем исследуемом интервале полей перемагничивается только свободный слой, момент  $M_F$  которого ориентируется вдоль поля, в то вре-

мя как ориентация  $M_{R1}$  практически не изменяется. Это возможно, если при  $T \approx T_{comp}$  суммарный магнитный момент слоев CoFe/Dy/CoFe близок к нулю.

Дальнейшее понижение температуры приводит к инверсии зависимости  $R(H)$ , которая принимает вид, показанный на рис. 5 для  $T = 133$  К. Видно, что в исследуемом интервале в больших полях не достигается состояние насыщения, при котором магнитные моменты всех слоев сонаправлены с приложенным полем, а сопротивление минимально.

Объяснение наблюдаемых изменений формы зависимостей  $R(H)$  с температурой состоит в следующем. При понижении температуры в слоях CoFe/Dy/CoFe происходит изменение соотношения между  $M_R$  и  $M_{\Sigma Dy}$  обусловленное тем, что в диспрозии происходит переход парамагнетик-антиферромагнетик, а в интерфейсе Dy-Co-Fe изменяется угол  $\beta$ . Таким образом, при  $T > T_{comp}$  перемагничиванием обменно-связанной системы CoFe/Dy/CoFe управляют моменты CoFe ( $M_R > M_{\Sigma Dy}$ ), а при  $T < T_{comp}$  управляющими являются моменты диспрозия  $M_{\Sigma Dy} > M_R$ . Для спиновых клапанов с разной толщиной слоя диспрозия температура, при которой реализуется равенство магнитных моментов  $M_R$  и  $M_{\Sigma Dy}$ , различна. На рис. 6 показаны магниторезистивные кривые спиновых клапанов с разной толщиной слоя диспрозия, измеренные при температурах  $T = 203$  и  $123$  К, соответствующих парамагнитному и антиферромагнитному состоянию диспрозия. При  $T = 203$  К ни одна из магниторезистивных кривых не инвертирована, следовательно,  $M_R > M_{\Sigma Dy}$  и  $T_{comp} < 203$  К для спиновых клапанов с толщинами  $2 \leq t_{Dy} \leq 60$  нм. При  $T = 123$  К инвертированы магниторезистивные кривые спиновых клапанов с  $t_{Dy} = 10, 20$  и  $60$  нм, а для образца с  $t_{Dy} = 4$  нм кривая имеет форму ступени. Следовательно, для этого образца температура  $T = 123$  К очень близка к  $T_{comp}$ . Соответственно для спиновых клапанов с  $t_{Dy} = 10, 20$  и  $60$  нм  $T_{comp} > 123$  К, в случае  $t_{Dy} = 2$  нм  $T_{comp} < 123$  К. По смещению высокополевых частей магниторезистивных кривых (рис. 6) видно, как с увеличением номинальной толщины слоя диспрозия изменяется интервал полей, в котором перемагничивается референтный слой. В качестве характеристики поля перемагничивания референтного слоя выберем поле, в котором магнитосопротивление при повороте магнитных моментов в референтном слое изменяется в 2 раза (рис. 7). Обозначим как  $H_r$  и  $H_{\pi}$  поля, в которых этот поворот магнитных моментов происходит при  $T > T_{comp}$  и  $T < T_{comp}$  соответственно.

На рис. 8 показаны зависимости полей перемагничивания референтного слоя от номинальной толщины слоя диспрозия при температурах 203 и 123 К. При  $T = 203$  К диспрозий находится в

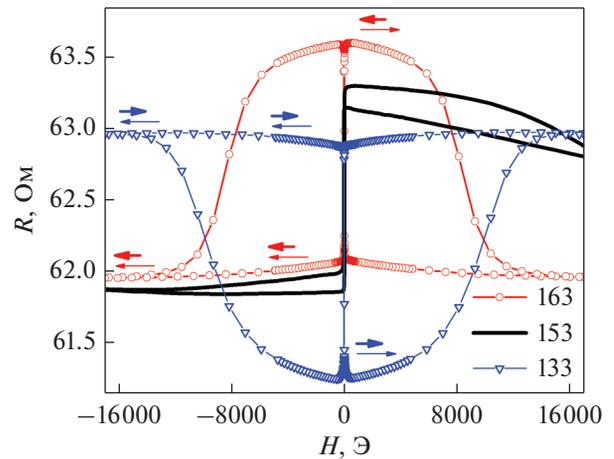


Рис. 5. Полевые зависимости сопротивления спинового клапана Ta(5)/CoFe(2)/Dy(10)/CoFe(2)/Cu(3.4)/CoFe(3.5)/Ta(6), измеренные при температурах 133, 153 и 163 К. Направления магнитных моментов  $M_{R1}$  и  $M_F$  обозначены жирной и тонкой стрелкой, соответственно.

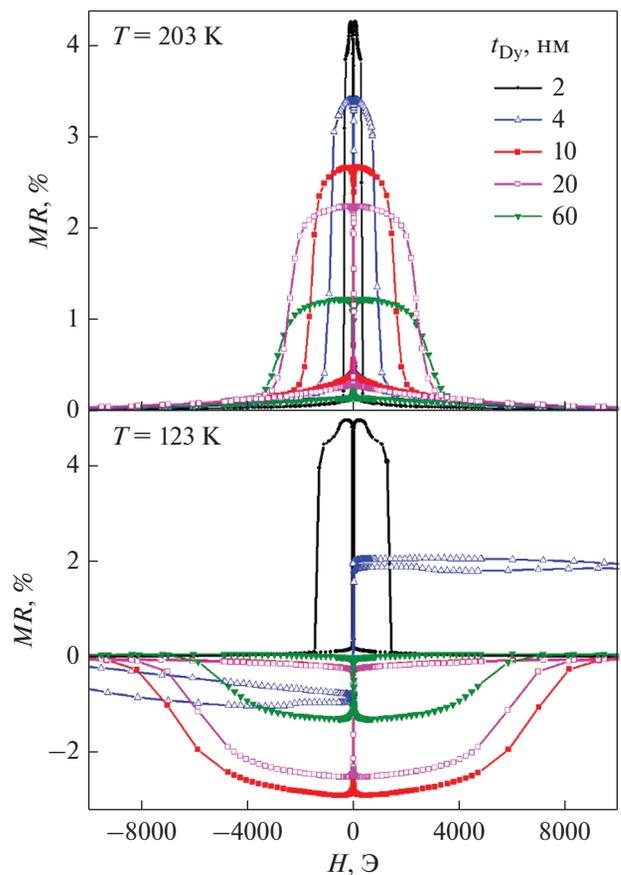
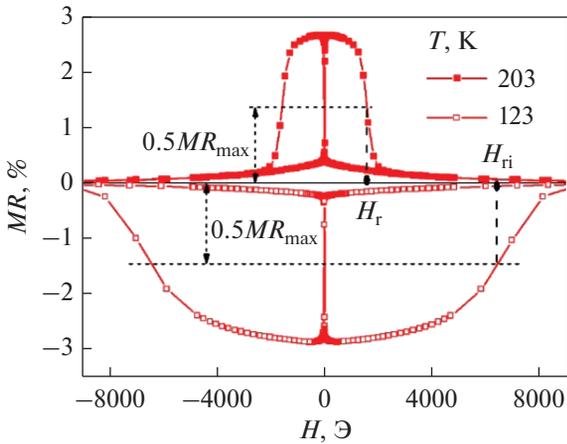
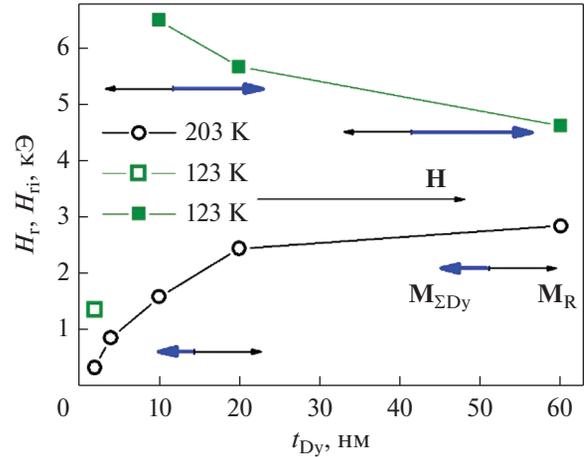


Рис. 6. Полевые зависимости магнитосопротивления спиновых клапанов Ta(5)/CoFe(2)/Dy( $t_{Dy}$ )/CoFe(2)/Cu(3.4)/CoFe(3.5)/Ta(6), измеренные при температурах 203 и 123 К.



**Рис. 7.** Полевые зависимости магнитосопротивления спинового клапана Ta(5)/CoFe(2)/Dy(10)/CoFe(2)/Cu(3.4)/CoFe(3.5)/Ta(6), измеренные при температурах 203 и 123 К. Отмечены характерные поля  $H_r$  и  $H_{r1}$ , в которых магнитосопротивление изменяется в два раза при перемагничивании референтного слоя при  $T > T_{\text{comp}}$  и  $T < T_{\text{comp}}$ , соответственно.



**Рис. 8.** Зависимости полей перемагничивания референтного слоя  $H_r$  (светлые символы) и  $H_{r1}$  (темные символы) от номинальной толщины слоя диспрозия в спиновых клапанах Ta(5)/CoFe(2)/Dy( $t_{\text{Dy}}$ )/CoFe(2)/Cu(3.4)/CoFe(3.5)/Ta(6) при температурах 123 и 203 К. Направления магнитных моментов  $M_{\Sigma\text{Dy}}$  и  $M_R$  обозначены жирной и тонкой стрелкой, соответственно.

парамагнитном состоянии. Тем не менее увеличение  $t_{\text{Dy}}$  от 5 до 20 нм приводит к существенному возрастанию поля  $H_r$  и, следовательно, к уменьшению магнитного момента референтного слоя. По-видимому, при таких  $t_{\text{Dy}}$  наблюдаемое уменьшение магнитного момента обусловлено сперимагнитными интерфейсами Dy–Co–Fe, которые связаны антиферромагнитным обменом со слоями CoFe.

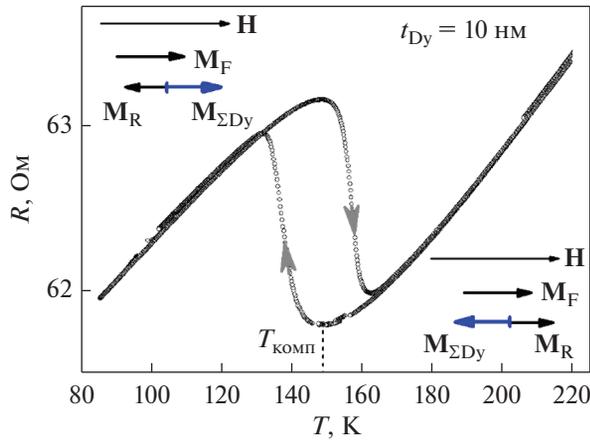
Существенное уменьшение наклона  $H_r(t_{\text{Dy}})$  зависимости при  $t_{\text{Dy}} \geq 20$  нм, вероятно, связано с тем, что в этом случае увеличение  $t_{\text{Dy}}$  сопровождается возрастанием толщины прослойки чистого диспрозия, который при данной температуре является парамагнетиком.

При  $T = 123$  К для образцов с  $t_{\text{Dy}} = 10, 20$  и 60 нм магниторезистивные кривые инвертированы (рис. 7), следовательно  $M_R < M_{\Sigma\text{Dy}}$ . Увеличение  $t_{\text{Dy}}$  в этом случае приводит к возрастанию магнитного момента референтного слоя и, соответственно, к уменьшению поля, в котором происходит его перемагничивание (рис. 8). При  $t_{\text{Dy}} = 4$  нм  $M_R = M_{\Sigma\text{Dy}}$ , магнитный момент референтного слоя близок к нулю, поэтому в исследуемом интервале полей этот слой не перемагничивается, а магниторезистивная кривая имеет форму ступени. При  $t_{\text{Dy}} = 2$  нм магниторезистивная кривая не инвертирована. Отметим, что  $H_r$  для этого образца увеличивается при уменьшении температуры от 203 до 123 К, что связано с возрастанием  $M_{\Sigma\text{Dy}}$  и, соответственно, уменьшением магнитного момента референтного слоя.

#### Температурные зависимости сопротивления спиновых клапанов со слоем диспрозия

Для оценки температуры  $T_{\text{comp}}$  температурные зависимости сопротивления  $R(T)$  спиновых клапанов были измерены в фиксированном поле приложенном параллельно оси легкого намагничивания. Важно отметить, что температура, при которой происходит компенсация моментов  $M_R$  и  $M_{\Sigma\text{Dy}}$ , зависит от величины приложенного постоянного поля. Причина состоит в том, что в слое диспрозия в антиферромагнитном состоянии результирующий магнитный момент появляется при деформации магнитным полем геликоидальной структуры. Величина этого момента зависит от величины приложенного внешнего магнитного поля. Соответственно, в меньших полях температура компенсации будет ниже [6]. Характерный вид  $R(T)$  зависимости измеренной в фиксированном поле 15 кЭ при понижении и последующем повышении температуры показан на рис. 9. Имеющие на зависимости области, в которых сопротивление растет при снижении и уменьшается при повышении температуры, соответствуют переходам спинового клапана из низко- в высокорезистивное состояние и обратно. Этот переход вызван переворотом обменно-связанных магнитных моментов Dy и CoFe в референтном слое, из-за изменения соотношения между  $M_R$  и  $M_{\Sigma\text{Dy}}$  при  $T = T_{\text{comp}}$ . Будем оценивать величину  $T_{\text{comp}}$  по минимуму на  $R(T)$  зависимости, как показано на рис. 9.

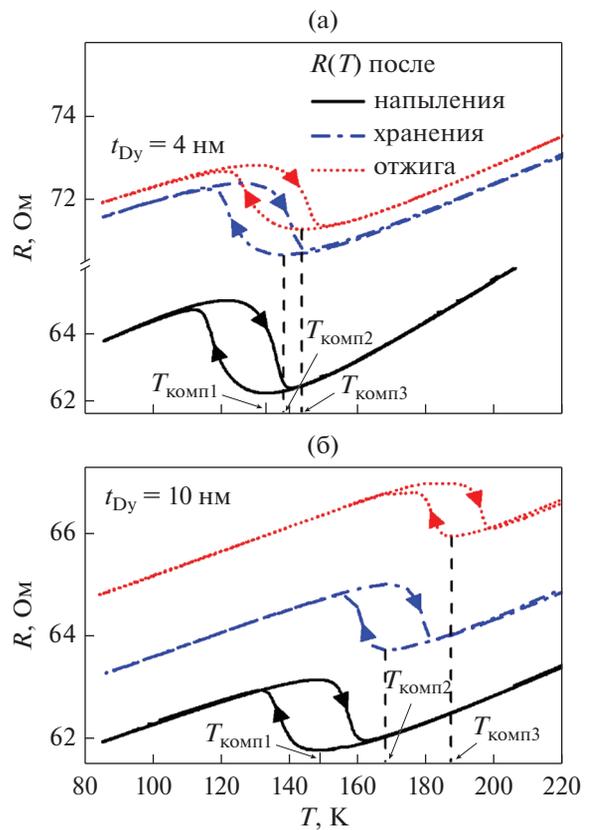
Ранее было обнаружено, что магниторезистивные свойства спиновых клапанов, содержащих смежные слои CoFe и Dy, изменяются при



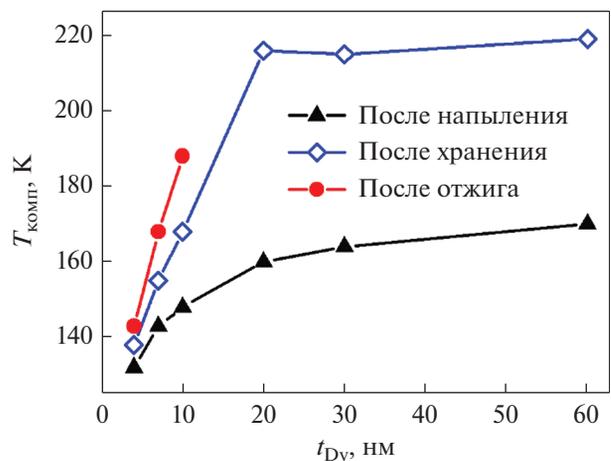
**Рис. 9.** Температурная зависимость сопротивления спинового клапана композиции Ta(5)/CoFe(2)/Dy(10)/CoFe(2)/Cu(3.4)/CoFe(3.5)/Ta(6). Стрелками показаны направления суммарного магнитного момента сплава CoFe в референтном слое  $M_R$  и суммарного магнитного момента диспрозия  $M_{\Sigma Dy}$ , а также магнитного момента свободного слоя  $M_F$  по отношению к приложенному полю  $H$ .

хранении и термическом воздействии [11]. Это происходит из-за взаимной диффузии на границе CoFe/Dy. Оценка температуры компенсации была проведена для спиновых клапанов три раза: 1) сразу после напыления; 2) после хранения в течение 3 мес. и 3) после хранения и последующего отжига при температуре 373 К в атмосфере газообразного гелия в течение 30 мин. На рис. 10 показаны температурные зависимости сопротивления, полученные для спиновых клапанов с толщиной слоя диспрозия 4 и 10 нм. В результате хранения и воздействия температуры величина  $T_{comp}$  возрастает. Диффузия на границах Dy/CoFe приводит к увеличению толщины интерфейса Dy–Co–Fe и уменьшению толщины слоя чистого диспрозия. При этом  $M_R$  уменьшается,  $M_{\Sigma Dy}$  увеличивается за счет увеличения доли атомов, участвующих в сперимагнитном упорядочении,  $T_{comp}$  возрастает. При  $t_{Dy} = 4$  нм это возрастание гораздо меньше, чем для спиновых клапанов с  $t_{Dy} = 10$  нм.

На рис. 11 показаны зависимости температуры компенсации от номинальной толщины слоя диспрозия, измеренные в фиксированном магнитном поле 15 кЭ, приложенном параллельно оси легкого намагничивания. Зависимость  $T_{comp}(t_{Dy})$ , полученная сразу после напыления спиновых клапанов, монотонно возрастает. При  $t_{Dy} > 20$  нм зависимость становится более пологой. Предположительно, это связано с изменением соотношения между количеством сплава Dy–Co–Fe и количеством чистого диспрозия в референтном слое. Отметим, что для всех образцов температура компенсации ниже  $T_N$ . После хранения образцов в течение 3 мес. для всех образцов



**Рис. 10.** Температурные зависимости сопротивления спиновых клапанов композиции Ta(5)/CoFe(2)/Dy( $t_{Dy}$ )/CoFe(2)/Cu(3.4)/CoFe(3.5)/Ta(6),  $t_{Dy} = 4$  (а) и 10 (б) нм, измеренные сразу после напыления, после хранения и после хранения и отжига.



**Рис. 11.** Зависимости температуры компенсации от номинальной толщины слоя диспрозия для спиновых клапанов композиции Ta(5)/CoFe(2)/Dy( $t_{Dy}$ )/CoFe(2)/Cu(3.4)/CoFe(3.5)/Ta(6), полученные сразу после напыления, после хранения и после хранения и отжига.

температура компенсации стала выше и форма кривой  $T_{\text{comp}}(t_{\text{Dy}})$  изменилась. При  $t_{\text{Dy}} \geq 20$  нм величина  $T_{\text{comp}}$  существенно выше  $T_N$  диспрозия и практически не меняется с увеличением  $t_{\text{Dy}}$ . Вероятно, в этом случае компенсация магнитных моментов при понижении температуры реализуется за счет уменьшения угла раствора конуса  $\beta$  в сперимагнитной структуре интерфейсов Dy–Co–Fe и соответствующего увеличения их магнитных моментов. Температуры компенсации, полученные для образцов с  $t_{\text{Dy}} = 20, 30$  и  $60$  нм, очень близки, следовательно, толщина интерфейсов Dy–Co–Fe в них одинакова.

После отжига образцов магниторезистивный эффект и характерная петля на зависимости  $R(T)$  сохранились только для спиновых клапанов с  $t_{\text{Dy}} = 4, 7$  и  $10$  нм. Вероятно, при больших толщинах слоя диспрозия  $t_{\text{Dy}} = 20, 30$  и  $60$  нм при хранении и термическом воздействии в результате диффузии в составе референтного слоя не осталось сплава CoFe.

В спиновых клапанах с  $t_{\text{Dy}} = 4, 7$  и  $10$  нм хранение и отжиг приводят к значительно меньшему, чем при  $t_{\text{Dy}} = 20, 30$  и  $60$  нм, увеличению  $T_{\text{comp}}$  (рис. 11). Наблюдаемые изменения температуры компенсации и магниторезистивных свойств тем меньше, чем меньше  $t_{\text{Dy}}$ . Тем не менее даже при малой толщине  $t_{\text{Dy}} = 4$  нм, сравнимой с пространственным периодом магнитной геликоидальной структуры, температура компенсации повышается после хранения и затем вновь повышается после отжига. Следовательно, в слоях такой малой толщины после напыления и даже после хранения в течение 3 месяцев присутствует чистый диспрозий, атомы которого не связаны обменным взаимодействием с атомами Co и Fe и не участвуют в сперимагнитном упорядочении в составе сплава Dy–Co–Fe. Отметим, что при такой малой толщине слоя метод рентгеновской дифракции не выявляет пиков от ГПУ-структуры диспрозия. Хранение и отжиг приводят к увеличению количества атомов Dy, встроенных в сперимагнитную структуру, возрастанию  $M_{\Sigma\text{Dy}}$  и соответствующему повышению  $T_{\text{comp}}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы изменения микроструктуры и магнитотранспортных свойств при хранении и термической обработке спиновых клапанов, содержащих слой диспрозия.

Структурные исследования показали, что в процессе диффузии атомы Co и Fe внедряются в кристаллическую решетку диспрозия, что приводит к уменьшению фактической толщины слоев CoFe и Dy и возрастанию интерфейсной области Dy–Co–Fe. По мере уменьшения номинальной

толщины слоя диспрозия от 60 до 10 нм эти диффузионные изменения структуры становятся менее заметными. Вероятное объяснение состоит в том, что при малой толщине слоя диспрозия большая часть его перемешивается с атомами Co и Fe уже на стадии напыления.

При понижении температуры происходит инверсия магниторезистивной кривой спинового клапана, содержащего прослойку диспрозия в референтном слое. Эта инверсия вызвана тем, что в обменно-связанной магнитной системе CoFe/Dy/CoFe происходит компенсация магнитных моментов CoFe и Dy. Температура компенсации зависит не только от соотношения толщин слоев Dy и CoFe, но и от ширины интерфейса Dy–Co–Fe. Увеличение толщины слоя диспрозия, а также диффузионное разрастание интерфейса Dy–Co–Fe и сопутствующее уменьшение толщины слоя CoFe приводит к повышению температуры компенсации.

Мы использовали изменение температуры компенсации при хранении и нагреве спиновых клапанов как меру интенсивности диффузионных процессов в системе CoFe/Dy/CoFe. Важно отметить, что при диффузионном перемешивании не изменяется количественное соотношение атомов  $3d$  и  $4f$  металлов. Возрастание температуры компенсации происходит исключительно за счет изменения их магнитного упорядочения. Суммарный магнитный момент атомов диспрозия при парамагнитном и геликоидальном антиферромагнитном упорядочении значительно меньше, чем при встраивании этих атомов в сперимагнитную структуру интерфейса.

Показано, что при уменьшении толщины слоя диспрозия уменьшаются обусловленные диффузией изменения магнитотранспортных свойств спиновых клапанов.

В структуре CoFe/Dy/CoFe по крайней мере в течение 3 мес. после напыления содержится чистый гелимагнитный Dy, атомы которого не участвуют в сперимагнитном упорядочении в составе интерфейса Dy–Co–Fe. Это справедливо, в том числе, для слоя Dy, номинальная толщина (4 нм) которого соизмерима с пространственным периодом антиферромагнитного геликоида.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 22-22-00220.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fust S., Mukherjee S, Paul N., Stahn J., Kreuzpaintner W., Böni P., Paul A.* Realizing topological stability of magnetic helices in exchange-coupled multilayers for all-spin-based system // *Sci. Reports*. 2016. V. 6. P. 1–14.
2. *Okuno H., Sakaki Y., Sakurai Y.* Magnetic properties and structures of compositionally modulated (Gd + Co) films // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1986. V. 19. P. 873–884.

3. *Sato N., Habu K.* Amorphous rare-earth–transition-metal thin films with an artificially layered structure // *J. Appl. Phys.* 1987. V. 61. P. 4287–4289.
4. *Tamion A., Ott F., Berche P.-E., Talbot E., Bordel C., Blavette D.* Magnetization depth profile of (Fe/Dy) multilayers // *JMMM*. 2008. V. 320. P. 2650–2659.
5. *Syalov A.V., Kurlyandskaya G.V., Vas'kovskiy V.O.* Thermo-sensitive spin valve based on layered artificial ferrimagnet // *Appl. Phys. Lett.* 2016. V. 108. P. 063504.
6. *Naumova L.I., Zavornitsyn R.S., Milyaev M.A., Markarova M.V., Proglyado V.V., Ustinov V.V.* Magnetoresistive properties of Dy-based bottom spin valve // *IEEE Tran. Nanotech.* 2021. V. 20. P. 866–872.
7. *Naumova L.I., Milyaev M.A., Zavornitsyn R.S., Krinitsina T.P., Proglyado V.V., Ustinov V.V.* Spin valve with a composite dysprosium-based pinned layer as a tool for determining Dy nanolayer helimagnetism // *Current Applied Physics*. 2019. V. 19. P. 1252–1258.
8. *Белов К.П., Левитин Р.З., Никитин С.А.* Ферро- и антиферромагнетизм редкоземельных металлов // *УФН*. 1964. Т. 82. № 3. С. 449–498.
9. *Scheunert G., Hendren W.R., Lapicki A.A., Jesudoss P., Hardeman R., Gubbins M., Bowman R.M.* Improved magnetization in sputtered dysprosium thin films // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2013. V. 46. P. 152001 (6 pp).
10. *Dumesnil K., Dufour C., Mangin Ph., Marchal G.* Magnetic structure of dysprosium in epitaxial Dy films and in Dy/Er superlattices // *Phys. Rev. B*. 1996. V. 54. № 9. P. 6407–6420.
11. *Наумова Л.И., Мильяев М.А., Заворницын Р.С., Кри- ницина Т.П., Чернышова Т.А., Проглядо В.В., Усти- нов В.В.* Магнитотранспортные свойства псевдо- спиновых клапанов CoFe/Cu/CoFe/Dy в условиях интердиффузии слоев диспрозия и ферромагнит- ного сплава CoFe // *ФММ*. 2019. Т. 120. № 5. С. 464–470.
12. *Raasch D.* Recording characteristics of Dy–FeCo based magneto-optical disks in comparison to other MO materials // *IEEE Trans. Magn.* 1993. V. 29. № 1. P. 34–40.
13. *Shan Z.C., Sellmyer D.J.* Magnetism of rare-earth–tran- sition-metal nanoscale multilayers // *Phys. Rev. B*. 1990. V. 42. № 16. P. 433–445.
14. *Hansen P., Klahn S., Clausen C., Much G., Witter K.* Magnetic and magneto-optical properties of rare-earth transition-metal alloys containing Dy, Ho, Fe, Co // *J. Appl. Phys.* 1990. V. 69. P. 3194–3207.
15. *Васьковский В.О.* Магнетизм наносистем на основе редкоземельных и 3d-переходных металлов / *Хре- стоматия*. Екатеринбург: УрГУ, 2007. 263 с.
16. *Rebouillat J.P., Lienard A., Coey J.M.D., Arrese-Boggia- no R. and Chappert J.* Magnetic structures and prop- erties of the amorphous alloys DyT<sub>3</sub>; T = Fe, Co, Ni // *Physica* 1977. V. 86–88B. P. 773–774.
17. *Hu Z., Besbas J., Smith R., Teichert N., Atcheson G., Rode K., Stamenov P., Coey J.M.D.* Single-pulse all-optical partial switching in amorphous Dy<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub> and Tb<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub> with random anisotropy // *Appl. Phys. Lett.* 2022. V. 120. P. 112401.
18. *Васьковский В.О., Кудюков Е.В., Степанова Е.А., Кравцов Е.А., Адакакова О.А., Русалина А.С., Баль- мов К.Г., Свалов А.В.* Экспериментальное исследова- ние и моделирование магнитных свойств пленок си- стемы Dy–Co // *ФММ*. 2021. Т. 122. № 5. С. 513–519.
19. *Никитин С.А.* Магнитные структуры в кристалли- ческих и аморфных веществах // *Соросовский об- разовательный журн.* 1996. № 11. С. 87–95.
20. *Ustinov V.V., Bebenin N.G., Yasyulevich I.A.* Spin cur- rent polarization and electrical conductivity in metal helimagnets // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1389. P. 012151.
21. *Ustinov V.V., Yasyulevich I.A.* Electrical magnetochiral effect and kinetic magnetoelectric effect induced by chiral exchange field in helical magnetics // *Phys. Rev. B*. 2020. V. 102. P. 134421.

---

---

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ  
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА**

---

---

УДК 537.856

**ЗАВИСИМОСТЬ МАГНИТОТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВ  
НАНОЧАСТИЦ  $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$  ОТ МАГНИТНОГО ПОЛЯ  
В ОБЛАСТИ ФИЗИОЛОГИЧЕСКОГО ПРЕДЕЛА БРЕЗОВИЧА****© 2022 г. Н. Н. Лю<sup>а, \*</sup>, А. П. Пятаков<sup>а</sup>, М. Н. Жарков<sup>б</sup>, Н. А. Пятаев<sup>б</sup>, Ж. В. Черепанова<sup>с</sup>,  
Ю. Итиянаги<sup>д</sup>, К. Наказава<sup>д</sup>, Т. Мориваки<sup>д</sup>, Г. Б. Сухоруков<sup>с, е</sup>, А. М. Тишин<sup>а</sup>**<sup>а</sup>МГУ М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия<sup>б</sup>Национальный исследовательский мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева,  
ул. Большевикская, 68, Саранск, 430005 Россия<sup>с</sup>Сколковский институт науки и технологий, Большой бульвар, 30, Москва, 143025 Россия<sup>д</sup>Высшая инженерная школа Йогогамского национального университета, Йогогама, 240-8501 Япония<sup>е</sup>Лондонский университет королевы Марии, E1 4NS Лондон, Майл Энд Роуд, Великобритания

\*e-mail: nannan.liu@irc.msu.ru

Поступила в редакцию 02.07.2022 г.

После доработки 28.07.2022 г.

Принята к публикации 12.08.2022 г.

Скин-эффект налагает существенные ограничения на возможную частоту и, следовательно, массогабаритные характеристики резонансных источников электромагнитного (ЭМ) поля, перспективных для использования при проведении процедуры магнитной гипертермии. Вместе с этим, с одной стороны, тепловыделение магнитных наночастиц (МНЧ) линейно возрастает с увеличением частоты ЭМ-поля, что с другой стороны, одновременно усугубляет побочное действие ЭМ-излучения на здоровые ткани и в итоге приводит к необходимости решения сложной многопараметрической задачи по оптимизации параметров ЭМ-поля. Настоящая работа посвящена детальному исследованию зависимости теплового отклика магнитных наночастиц  $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$  от частоты и амплитуды ЭМ-поля и определению оптимального, как с физической, так и с технической и физиологических точек зрения, частотного диапазона, который наиболее эффективно может быть использован для магнитной гипертермии. Нетоксичные и биосовместимые МНЧ ферритов  $ZnMn$  были получены методом химического соосаждения. Результаты работы показывают, что размер МНЧ и содержание  $Zn$  существенно влияют на величину удельного поглощения энергии (SAR). МНЧ феррита  $ZnMn$  с содержанием цинка  $x = 0.15$  и  $0.2$  имеют более высокие значения SAR на низких частотах, в то время как МНЧ с высоким содержанием цинка ( $x = 0.25$  и  $0.3$ ) имеют значительные величины SAR в области более высоких частот. Вместе с этим обнаруженная в настоящей работе частотная зависимость мнимой части магнитной восприимчивости для МНЧ феррита  $ZnMn$  демонстрирует максимум на частоте 15 кГц, что свидетельствует о значимости данного частотного диапазона, расположенного существенно ниже традиционно используемого в практике магнитной гипертермии (100 кГц и выше) и необходимости поиска оптимального сочетания физических механизмов тепловыделения в диапазоне 15–100 кГц при достаточном тепловыделении и минимальной концентрации вводимых МНЧ, обеспечивающих успешное проведение процедуры магнитной гипертермии.

**Ключевые слова:** удельная скорость поглощения, внутренняя мощность потерь, предел Брезовича**DOI:** 10.31857/S0015323022600824**ВВЕДЕНИЕ**

Суть магнитной гипертермии состоит в том, что энергия внешнего электромагнитного (ЭМ) поля преобразуется в тепловую энергию с помощью магнитных наночастиц (МНЧ), что приводит к повышению температуры и гибели клеток в опухолевой ткани. Технология магнитной гипертермии является мультидисциплинарной и затрагивает как медицинские и биологические, так и

физические, химические и радиотехнические вопросы. С физической точки зрения, а также с технической и экономической, наиболее существенным является вопрос выбора оптимальной комбинации амплитуды и частоты магнитного поля и свойств МНЧ. Магнитное поле и частота ограничены пределом Брезовича. Критерий Брезовича определяется произведением частоты и амплитуды ЭМ-поля  $f \times H$  на уровне  $3 \times 10^9$  А/(м с) [1], и определяет область параметров поля, в которой

минимизированы побочные физиологические эффекты в процессе лечебной процедуры (нагрев здоровых тканей, стимуляция нервных окончаний и т.п.).

Величина удельного поглощения энергии (SAR) и мощность внутренних потерь энергии (ILP) являются наиболее важными параметрами для сравнительной характеристики преобразования магнитной энергии в тепловую, на которые сделан акцент в исследовании в настоящей работе. Нами были выбраны нетоксичные наночастицы феррита ZnMn, которые обнаруживают сверхквадратичную зависимость величины SAR от амплитуды магнитного поля (вплоть до 5й степени) и, таким образом, являются наиболее перспективными нетоксичными МНЧ для магнитной гипертермии, а также ряда других медицинских применений [2, 3]. Наши исследования показали, что основным механизмом, приводящим к столь сильной зависимости величины SAR от магнитного поля, является гистерезисный механизм [4]. Таким образом, целью данной работы является более детальное изучение взаимосвязи между SAR, магнитным полем, частотой и параметрами МНЧ, для определения их наиболее оптимальной комбинации для практических клинических применений. При этом осуществляется одновременный выбор (фиксация) не только наиболее перспективных составов МНЧ, но и параметров магнитного поля. Особое внимание уделено исследованию восприимчивости в выбранном частотном интервале. Это связано с тем, что величина SAR линейно пропорциональна не только частоте, но и магнитной восприимчивости МНЧ.

Вместе с этим массогабаритные показатели соленоидов и блоков питания ЭМ установок в значительной степени определяются системами охлаждения, т.е. электрическими потерями. На низких и средних частотах (до 100 кГц) величина SAR пропорциональна квадрату величины поля (которое пропорционально току) и квадрату частоты, а омические потери пропорциональны частоте и квадрату величины тока, что позволяет сделать вывод о большей эффективности стратегии наращивания частоты. С другой стороны, на частотах выше 100 кГц начинают превалировать другие технические факторы. Первой проблемой является величина скин-слоя. Так, например, на частоте 100 кГц толщина скин-слоя 0.2 мм, а на 200 кГц уже 0.1 мм, поэтому возникают проблемы, связанные с охлаждением и прочностью проводников. Вторая проблема – потери на переключение в полупроводниковых ключах, которые растут пропорционально частоте и обычно становятся ощутимы после 100–150 кГц. Третья проблема – падение эффективности силовых ключей из-за необходимости паузы между переключениями, что является существенным после 200 кГц. Таким образом, можно сделать предварительный

вывод о целесообразности использования области частот 100–150 кГц. При этом использовано в четыре раза меньшая емкость конденсаторов.

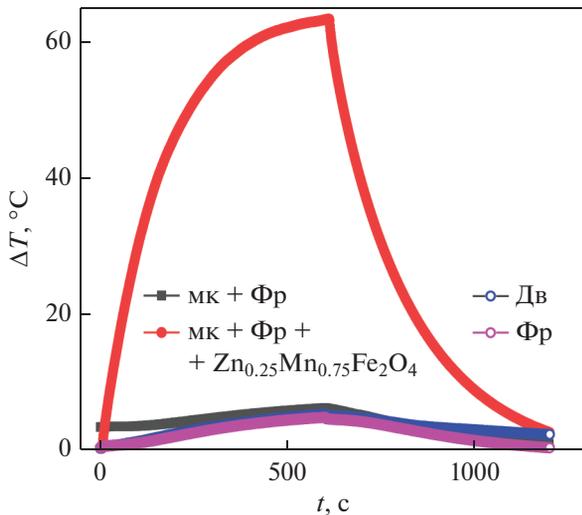
Отдельная проблема масштабирования экспериментальной резонансной установки до клинической с соленоидом диаметром до 500 мм. С ростом частоты приходится уменьшать индуктивность и емкость соленоида. В результате катушка диаметром 500 мм может содержать только несколько витков, что приведет к сильной неоднородности ЭМ-поля, действующего на МНЧ в процессе лечения. Кроме того, конденсаторы на малые емкости и большие токи практически не выпускаются промышленностью. Данные факторы также приводят к требованию снижения частоты поля. Поэтому наши дальнейшие исследования были направлены на определение возможности получения высокой эффективности тепловыделения в диапазоне частот 15–150 кГц. Поскольку используемая на практике область частот и полей не должна приводить к существенному нагреву здоровых тканей, то корректность выбора данного частотного диапазона была также подтверждена экспериментами на воде и мышечной ткани курицы.

## ДЕТАЛИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы МНЧ феррита ZnMn получены методом химического соосаждения. Соответствующую соль металла растворяли в деионизированной воде и нагревали до 90°C. Затем медленно добавляли гидроксид натрия. После этого очищенные наночастицы получали магнитной декантацией и промывкой деионизированной водой. Частицы высушивали при 80°C в вакуумном шкафу в течение 24 ч. Исследования ТЕМ данных МНЧ позволили установить, что размер частиц составляет от 27 до 7 нм для  $x$  в диапазоне от 0.05 до 0.3 и уменьшается с увеличением содержания Zn [2, 3]. XRD-эксперименты показали, что все образцы данных МНЧ содержат фазу с кубической пространственной группой  $Fd-3m$  [3].

Для измерения магнитотепловых свойств МНЧ использована установка производства Группы АМТ&С (Москва, Россия), которая включала в себя катушку индуктивности, последовательно соединенную с резонансным генератором переменного тока и реконфигурируемую емкостную систему, позволяющую переключать частотный диапазон. Установка была также оснащена системой водяного охлаждения для предотвращения паразитного нагрева за счет вихревых токов и системе сбора данных.

Измерения магнитной восприимчивости проводили на установке Frequency dependent magnetic susceptibility analyzer [ХасQuan] производства компании MagQuc с шириной полосы 1–24 кГц. Образы массой по 30 мг помещали в пробирки и



**Рис. 1.** Сравнение паразитарного нагрева и теплового воздействия МНЧ: мышечная ткань курицы (мк), Физиологический раствор (Фр), Дистиллированная вода (Дв) в поле 120 Э и частоте 0.25 МГц.

размещали в кювету в основной блок установки, после чего проводили измерения в диапазоне частот от 5 до 24 кГц при напряженности магнитного поля 0.15 Э.

SAR рассчитывается на основе производной температуры по времени [5]:

$$\text{SAR} = C(dT/dt)(M/m). \quad (1)$$

Внутренняя мощность потерь (ILP) рассчитывается по формуле [6]:

$$\text{ILP} \sim \mu_0 \chi_0 \frac{2\pi f \tau}{1 + (2\pi f \tau)^2} = \frac{\text{SAR}}{H^2 f}, \quad (2)$$

где  $H$  — напряженность магнитного поля,  $f$  — частота магнитного поля,  $\mu_0$  — магнитная проницаемость свободного пространства,  $\chi_0$  — начальная магнитная восприимчивость,  $\tau$  — эффективное время релаксации.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для экспериментального подтверждения возможности реального использования в лечебной практике выбранного диапазона параметров магнитного поля в работе выполнены дополнительные эксперименты. Для иллюстрации роли паразитарного нагрева воды в ЭМ поле, не связанного с процессами перемагничивания МНЧ были измерены кривые относительного изменения температуры (нагрева/охлаждения) дистиллированной воды и физиологического раствора, не содержащего МНЧ. Для сравнения исследовали также нагрев/охлаждение модельных объектов биоткани: (образец мышечных тканей курицы в физиологическом растворе и образец 123 мг той же ткани,

импрегнированной 21 мг МНЧ ( $x = 0.25$ )). Результаты экспериментов представлены на рис. 1. Видно, что паразитарные эффекты нагрева как в дистиллированной воде, так и в физиологическом растворе, а также в биологической ткани без МНЧ невелики, а увеличение температуры не превышает 5–7°C. Рассчитанный по этим трем кривым нагрева/охлаждения величина SAR составляет около 2% от величины SAR для образца тканей куриных мышц, импрегнированных МНЧ. Эти результаты показывают, что даже для условий, в которых параметры ЭМ поля в 4.8 раз превышают предел Брезовича, эффект паразитарного нагрева имеет незначительную величину и заметно ниже эффекта нагрева, создаваемого МНЧ. На основе данных экспериментов можно предположить, что разогрев здоровых тканей пациента, в которых отсутствуют МНЧ при проведении магнитной гипертермии, даже при использовании параметров поля, превышающих критерий Брезовича почти в 5 раз, будет находиться на допустимом уровне 42–44°C.

Поэтому, с одной стороны, мы ограничили свой диапазон исследований параметрами поля 300 кГц и 200 Э. С другой стороны, минимизация параметров поля необходима, поскольку мало известно, как точно такие поля будут влиять на пациентов в процессе реальной процедуры магнитной гипертермии. В особенности с учетом того, что люди имеют разную физиологическую реакцию на нагрев, а также то обстоятельство, что некоторые пациенты, как было установлено в НМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина [7] имеют пониженную чувствительность к перегреву, что приводит к ожогам здоровых тканей а также возможное определенное влияние ЭМ-поля на другие органы, включая нервную систему. Таким образом, необходимо предупреждающие максимально возможное снижение амплитуды и частоты поля как с физиологической точек зрения, так и с радиотехнической точек зрения. В процессе лечения желательнее добиться минимальной концентрации вводимой жидкости (обеспечение требуемого нагрева при нетоксичном объеме вводимой магнитной жидкости). Это приводит к необходимости поиска путей повышения эффективности преобразования электромагнитной энергии в тепло с помощью нетоксичных МНЧ в диапазоне амплитуд и полей, максимально близких к критерию Брезовича.

Как упоминалось выше, величина SAR линейно пропорциональна магнитной восприимчивости. Таким образом, область частот, в которой расположен максимум магнитной восприимчивости, представляет существенный интерес. На рис. 2 представлена частотная зависимость мнимой части магнитной восприимчивости, которая отвечает за поглощение энергии ЭМ поля, МНЧ феррита ZnMn в диапазоне частот 5–25 кГц. Для

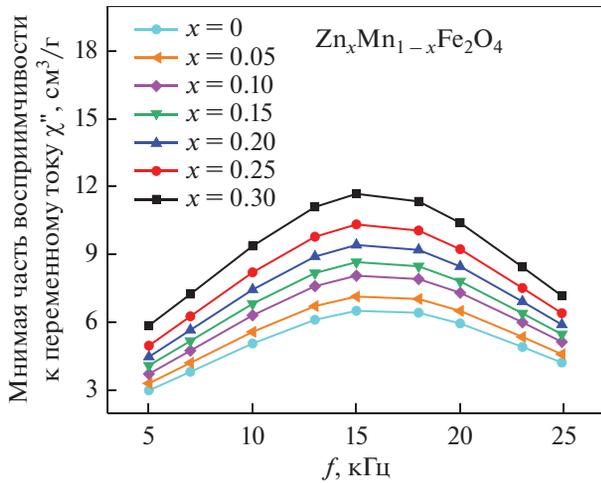


Рис. 2. Магнитная восприимчивость  $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$  в магнитном поле 0.15 Э в диапазоне частот 5–25 кГц.

$x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$  размеры оставляют 27, 21, 17, 13, 9 нм, 7 нм соответственно. Данная зависимость демонстрирует максимум на частоте около 15 кГц, что свидетельствует о значимости данного частотного диапазона, который расположен значительно ниже традиционно используемого в практике магнитной гипертермии (100 кГц и выше).

При этом максимум восприимчивости практически не смещается в зависимости от состава МНЧ, что может свидетельствовать о том, что вклад больших величин восприимчивости в величину SAR, для всех исследованных образцов расположен в данной области частот. Таким образом, наши дальнейшие исследования величин SAR и ILP включали и данную область частот.

Рассчитанные значения SAR и ILP серии суспензий  $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$  ( $x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$ ) при значении RMS поля 60 Э и на различных частотах представлены на рис. 3. Видно, что SAR (рис. 3а) и ILP (рис. 3б) демонстрируют классические зависимости от частоты (SAR линейно пропорционален частоте, ILP не зависит от частоты, что хорошо согласуется с выражением (2)).

Вместе с этим нами экспериментально установлено, что в области частоты 15 кГц, где расположен максимум магнитной восприимчивости, величина SAR у всех исследованных частиц имеет крайне малую величину на уровне 1–2 Вт/г в поле до 140 Э, что явно недостаточно для проведения процедуры магнитной гипертермии. Ранее в работе [8] нами было показано, что физико-химические свойства разработанного ранее стабильного раствора олеиновой кислоты на основе магнетита  $Fe_3O_4$  при значении SAR = 13 Вт/г и концентрации Fe 112 мг/мл обеспечивают достаточное тепловыделение при низкой частоте 100 кГц и поле 100 Э для проведения магнитной гипертермии крыс с эф-

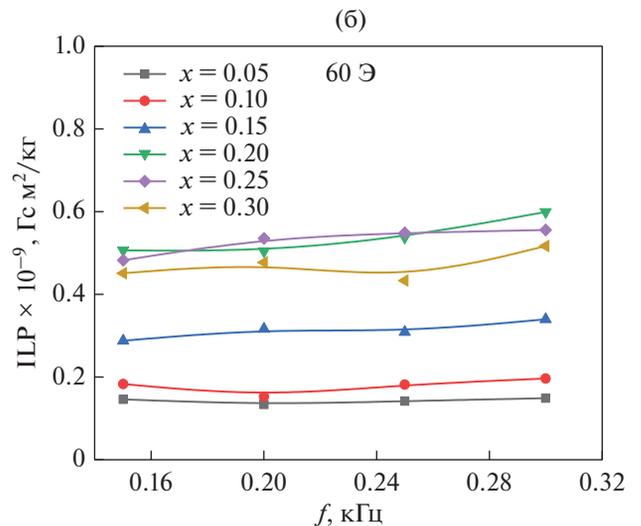
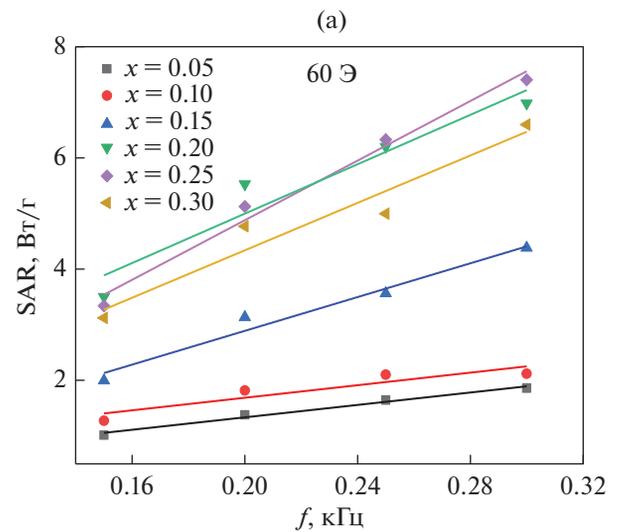


Рис. 3 Магнито тепловые свойства ряда водных суспензий  $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$  ( $x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$ ) при разных частотах и 60 Э: (а) значение SAR, (б) значение ILP.

фективностью 85%, оцененной по выживаемости животных с опухолями.

Согласно выражению (2) для создания условий для оптимального нагрева суперпарамагнитных МНЧ, частота внешнего ЭМ поля должна соотноситься с временем релаксации как  $2\pi ft \sim 1$ . Таким образом, можно сделать вывод, что для увеличения величины SAR до минимального порога 13 Вт/г требуется увеличение частоты по сравнению с областью расположения максимума восприимчивости, что может обеспечить, как будет показано ниже, достижения значения SAR на уровне 30 Вт/г.

На рис. 4 представлена зависимость ILP от содержания Zn при различных частотах ЭМ-поля. Установлено, что в области низких частот максимум величины ILP расположен при  $x = 0.2$ , таким

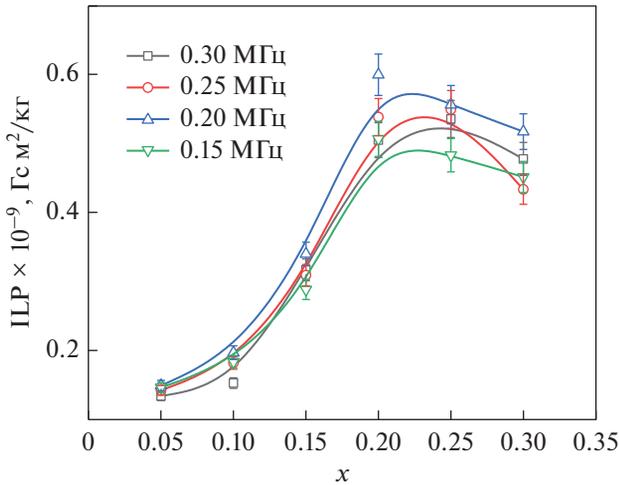


Рис. 4. Значение ILP суспензии  $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$  ( $x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$ ) в деионизированной воде при разных частотах (магнитное поле зафиксировано на уровне 60 Э).

образом, выделяя данный состав как один из самых перспективных. При этом изменение ILP с частотой находится в пределах погрешности измерений.

Поскольку в экспериментах установлено, что величина SAR сильно зависит от концентрации цинка и размера частиц, представляло также интерес выявление характера влияния цинка и отдельно размера частиц. На рис. 5 для сравнения с результатами предыдущих измерений, показана также зависимость величины SAR(H)  $MnFe_2O_4$  ( $x = 0$ ) при амплитуде магнитного поля до 150 Э. На рис. 5а, 5б показаны случаи, когда диаметр составляет 13 и 36 нм соответственно, при этом размер частиц варьировали за счет различного времени синтеза. Размер МНЧ был выбран, исходя из того, что МНЧ  $Zn_{0.2}Mn_{0.8}Fe_2O_4$ , которые, как установлено в экспериментах выше, имели максимальные значения SAR и ILP также имели размер 13 нм. Размер 36 нм был выбран как существенно отличающийся от 13 нм. Как видно из рис. 5б, для крупных МНЧ размером 36 нм, даже в отсутствие Zn, SAR хотя и имеет незначительную величину, но сохраняет сверхквадратичную зависимость от магнитного поля, что может свидетельствовать о сохранении гистерезисного механизма тепловыделения. Вместе с этим для частиц с  $x = 0$  SAR пропорционален квадрату магнитного поля (рис. 5а), в то время как  $x = 0.2$  с тем же размером МНЧ 13 нм, имеет место  $SAR \sim H^5$ . Это позволяет сделать вывод о том, что именно наличие Zn приводит к трансформации кристаллографической и магнитной структуры феррита и изменению механизма тепловыделения. В отсутствие Zn ( $x = 0$ ) преобладает неелевская релакса-

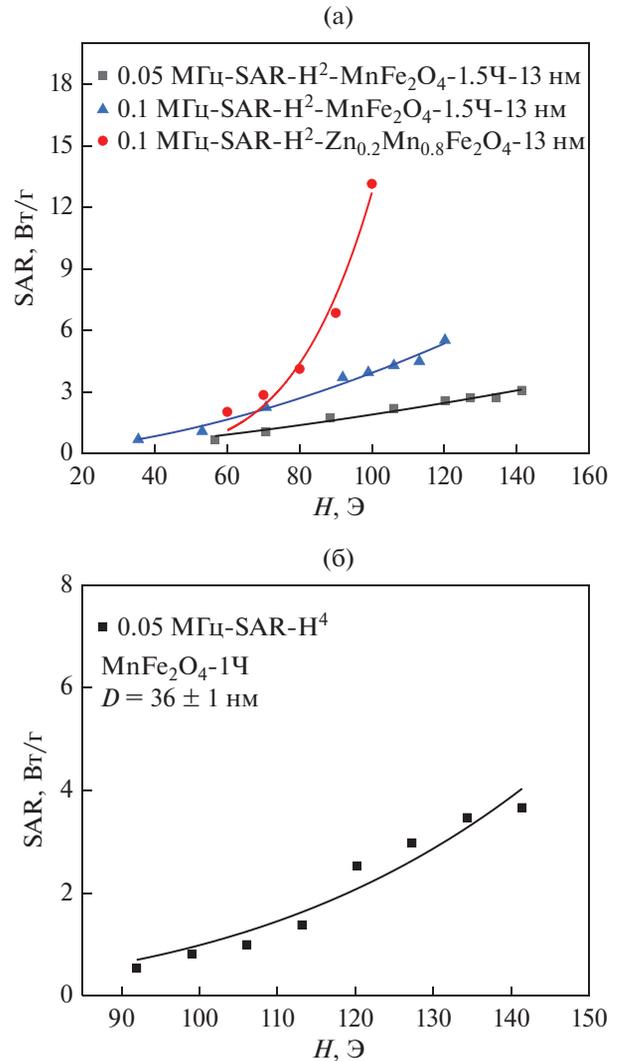


Рис. 5. Зависимость величины SAR суспензии МНЧ от амплитуды магнитного поля в деионизированной воде: а –  $D = 13 \pm 0.14$  нм; б –  $D = 36 \pm 1$  нм.

ция, в то время как присутствие Zn ( $x = 0.2$ ) при том же размере МНЧ 13 нм “включает” гистерезисный механизм тепловыделения.

На рис. 6 консолидированы результаты измерений SAR в МНЧ  $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$  в зависимости от поля и частоты и представлена 3D гистограмма для диапазона частот 0.014–0.3 МГц и амплитуд магнитного поля 60–220 Э. Для удобства восприятия нами использована одинаковая цветовая гамма на всех гистограммах.

Максимальное значение SAR = 31.7 Вт/г показано красным цветом. Зеленая кривая на рис. 6 ограничивает область предела Брезовича. Желтая кривая – область, в которой параметры ЭМ поля превышают критерий Брезовича в 2 раза. Красная кривая соответствует пятикратному превышению предела критерия Брезовича. Гистограммы поз-

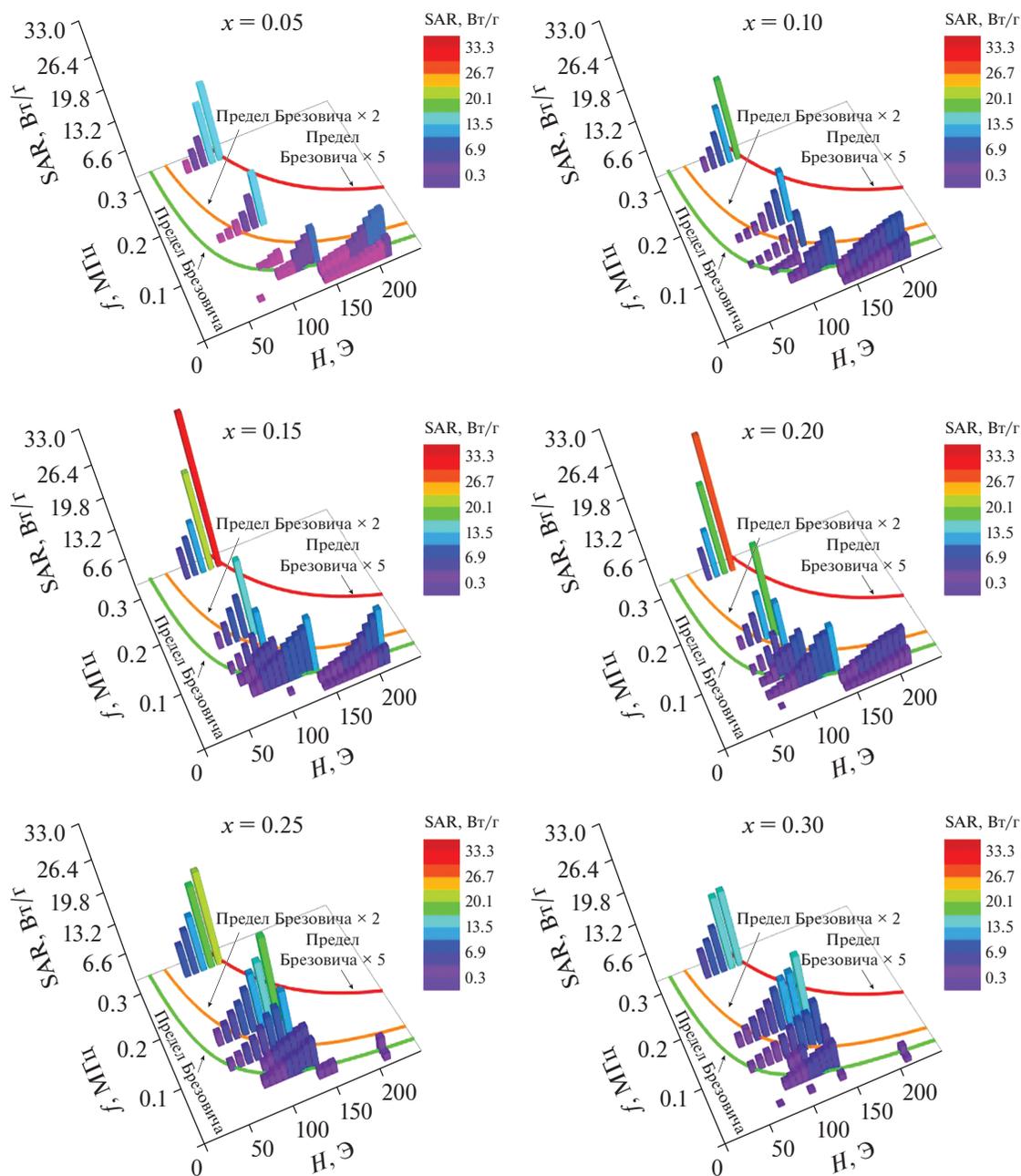


Рис. 6. SAR,  $f$  и  $H$  3D-гистограмма наночастиц  $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$  ( $x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$ ) в диапазоне частот 0.015–0.03 МГц и магнитного поля 60–220 Э.

воляют наглядно видеть, каким образом изменяется величина SAR в исследуемой области параметров ЭМ-поля в зависимости от концентрации цинка.

Необходимо отметить, что при введении критерия Брезовича, ученые ориентировались на болезненность в месте введения магнитной субстанции. Болезненность можно было ощутить, поскольку магнитную гипертермию осуществляли без наркоза. В настоящее время все подобные процедуры делают под наркозом, поэтому одной из

главных задач является также не повредить соседние с опухолью ткани. В этом случае надо ориентироваться на местную температуру здоровых тканей 42–44°C и исключить ее превышение 47–49°C.

Таким образом, крайне желательно добиться не превышения данной температурной области при нетоксичном (минимальном) объеме вводимой магнитной жидкости, при этом амплитуда и частота ЭМ-поля лимитируются, как отмечали выше, техническими и экономическими возможностями создания полномасштабной установки, ко-

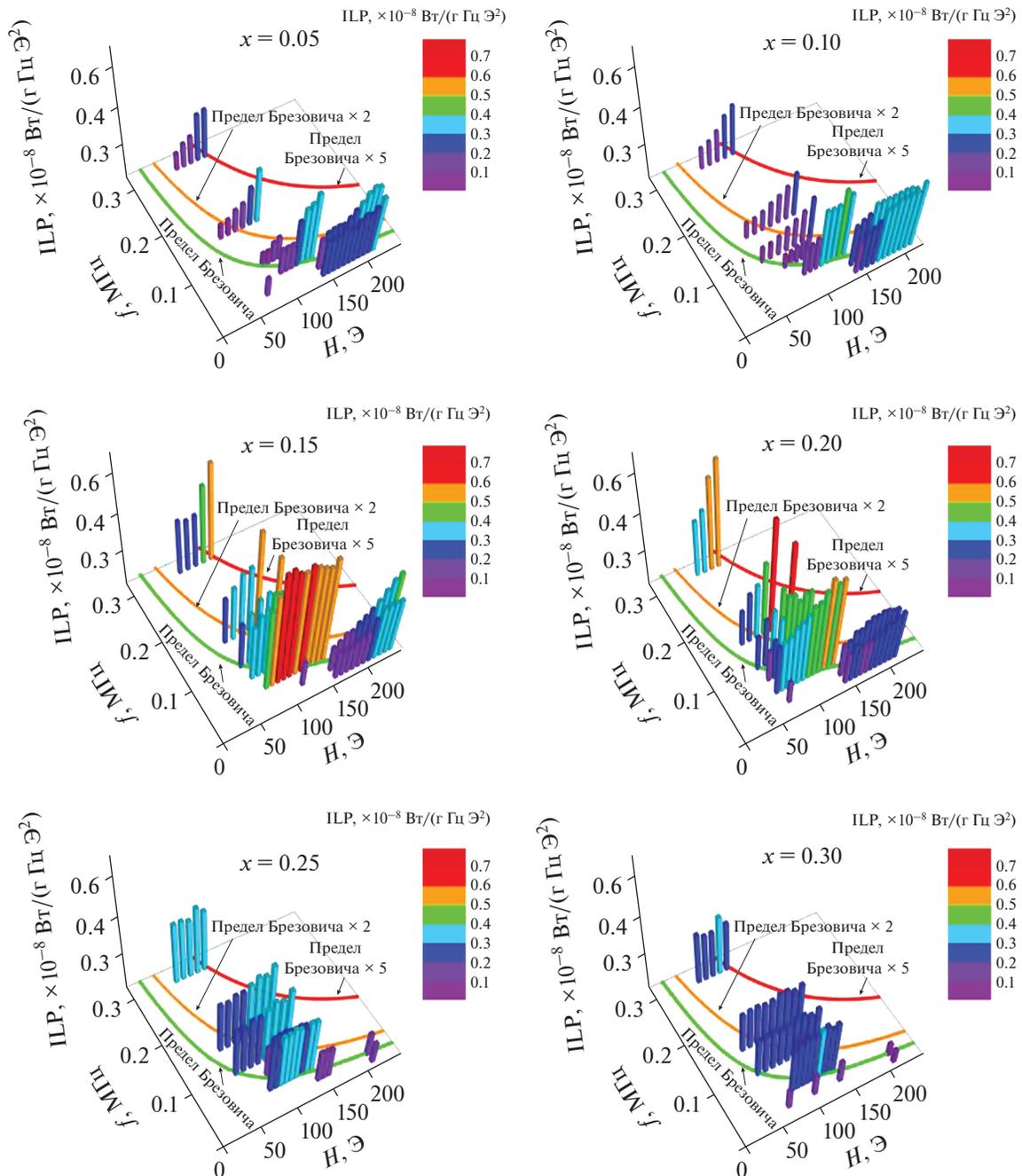


Рис. 7. ILP,  $f$  и  $H$  3D-гистограмма наночастиц  $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$  ( $x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$ ) в диапазоне частот 0.015–0.03 МГц и магнитного поля 60–220 Э.

торые-заметно влияют на скорость внедрения данной технологии в реальную лечебную практику.

Как упоминали выше, в своем исследовании мы ограничили область рассмотрения 5-кратным превышением предела Брезовича (красная кривая на рис. 6). В данной области параметров поля все шесть исследованных составов МНЧ могут обеспечить необходимый нагрев ( $SAR = 13$  Вт/г) в области высоких частот 0.15–0.30 МГц. Вместе с

этим по мере уменьшения амплитуды и частоты поля и приближения к области предела Брезовича (зеленая линия на рис. 6) только два состава с  $x = 0.15$  и  $x = 0.2$  при частоте 50 кГц и поле на уровне 150 Э. Как упоминали ранее, нами была обнаружена [1, 2] сверхквадратичная зависимость между SAR и магнитным полем для  $x = 0.1, 0.15$  и  $0.2$  (вплоть до  $SAR \sim H^5$  для  $x = 0.2$ ). В то время как для  $x = 0.25$  и  $0.3$  SAR имеет близкую к традици-

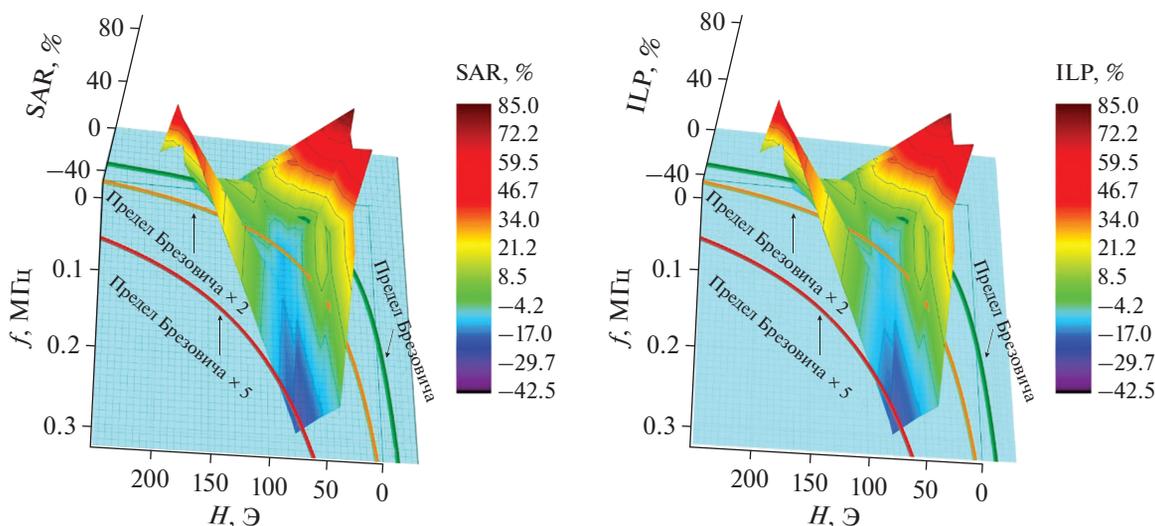


Рис. 8. Превышение величин SAR (сверху) и ILP (снизу) феррита ZnMn с содержанием Zn  $x = 0.15$  по сравнению  $x = 0.2$ , выраженное в процентах.

онной квадратичной зависимость от магнитного поля. Именно это и обеспечивает существенное преимущество в тепловыделении составам с  $x = 0.15-0.2$  по сравнению с  $x = 0.25$  и  $x = 0.3$  и, в особенности, в области низких частот. Из этих данных видно, что МНЧ размером 13–17 нм ( $x = 0.15-0.2$ ) активнее реагируют на сильные магнитные поля в области относительно малых частот менее 0.1 МГц, что позволяет предложить новую стратегию магнитной гипертермии с использованием крупных частиц (более 13 нм), оставаясь в области параметров поля в пределах критерия Брезовича и обеспечивая нагрев на уровне 13 Вт/г. Отметим, что ранее компанией MagForce применяли наночастицы магнетита размером 12 нм и концентрацией 112 мг/мл.

На рис. 7 обобщены данные по расчету величины ILP в изученной нами области параметров ЭМ-поля и представлена 3D-гистограмма для МНЧ ZnMnFeO в диапазоне частот 0.015–0.3 МГц и амплитуды магнитного поля 60–220 Э. Максимальное значение  $ILP = 0.63 \times 10^{-8}$  Вт/(г Гц Э<sup>2</sup>) для  $x = 0.2$ ,  $f = 0.1$  МГц,  $H = 100$  Э (показано красным цветом на рис. 6). Аналогично рис. 6, на рис. 7 также выделены различные области, соответствующие критерию Брезовича. Можно сделать вывод, что большие амплитуды и низкие частоты ЭМ-поля позволяют достичь большей эффективности для  $x = 0.15$  и  $x = 0.2$  в пределах параметров поля в рамках критерия Брезовича. Так для  $x = 0.15$  высокие значения ILP от 0.47 до  $0.63 \times 10^{-8}$  Вт/(г Гц Э<sup>2</sup>) наблюдаются в широком диапазоне поля от 75 до 150 Э при 50 кГц, что может позволить контролировать степень нагрева с помощью обратной связи за счет изменения амплитуды поля в данной области. Именно это и обеспечивает существенное преимущество данным составам.

Для более точного и наглядного сравнения нами было рассчитано, насколько величины SAR и ILP для МНЧ с  $x = 0.15$  превышает значения, полученные для  $x = 0.2$  для диапазона частот 0.015–0.3 МГц и амплитуды магнитного поля 60–220 Э.

Как видно из рис. 8, процентное изменение SAR и ILP в данной области параметров ЭМ-поля колеблется в пределах  $-42.5$  до  $+80\%$ . В месте с этим, рис. 8 позволяет проследить четкую тенденцию. В области высоких частот значения SAR и ILP у МНЧ с  $x = 0.2$  выше, чем при  $x = 0.15$ . На низких частотах от 0.028 до 0.1 кГц и амплитуды поля 50 от до 100 Э в пределах критерия Брезовича величины SAR и ILP при  $x = 0.15$  существенно выше, чем при  $x = 0.2$ .

Необходимо также отметить, что в реальных стабильных суспензиях МНЧ, пригодных для лечебной практики, при сохранении средних размеров, могут отличаться распределение по размеру, изменяться форма, гидродинамические диаметры и другие физические и химические параметры. Все это приводит к сосуществованию процессов с различными физическими механизмами релаксации и изменению времени релаксации, которое должно удовлетворять требованию  $\omega\tau \sim 1$ . Дополнительно к этому, изменение время релаксации может происходить и после введения суспензии в организм, как вследствие отсутствия броуновской релаксации при интернализации клетки за счет либо агрегации и/или иммобилизации, при отсутствии изменений в релаксации Нееля при данных процессах [9].

*In vitro* тесты MNP внутри клеток аденокарциномы человека [9] показали уменьшение нагревательных способностей МНЧ при взаимодействии с клеточной мембраной и/или клеточной интернализацией. Поэтому необходимо проведение

дальнейших исследованиях на клетках и животных, что может привести к корректировке полученных в данной работе выводов для водных растворов МНЧ.

### ВЫВОДЫ

С целью одновременного определения параметров ЭМ-поля и химического состава МНЧ, проведено детальное исследование тепловыделения МНЧ ферритов ZnMn, полученных методом химического соосаждения в диапазоне концентрации цинка  $x = 0-0.3$ , амплитуды ЭМ-поля до 200 Э и частоты до 300 кГц.

Комплексный анализ, с учетом физических, технических и физиологических точек зрения, был направлен на достижение тепловыделения на уровне 13 Вт/г в области параметров поля, максимально близких к диапазону, определяемому критерием Брезовича, и исключающий возможные негативные воздействия ЭМ-поля на организм пациента во время процедуры магнитной гипертермии.

Имеющийся экспериментальный материал на водных растворах МНЧ позволяет предложить новую стратегию магнитной гипертермии, а именно, использование более крупных МНЧ, обеспечивающих гистерезисный механизм тепловыделения и проявляющих сверхквадратичную зависимость величины SAR от амплитуды магнитного поля. Сравнительный анализ показал, что, учитывая критерий Брезовича, исходя из вышеизложенных выводов, для практического применения могут быть рекомендованы МНЧ  $Zn_{0.2}Mn_{0.8}Fe_2O_4$ . Однако необходимо дальнейшее исследование пригодных для клинической практики стабильных суспензий, а также проведения детальных токсикологических исследований, аналогичным проведенным нашей работе [8]. Проведенные нами ранее экспериментальные исследования показывают [3], что в данных МНЧ характер поведения величины SAR определяется гистерезисным механизмом, что связано с большой площадью петли гистерезиса в данных МНЧ.

Благодарим проф. Ю.К. Гунько, проф. Н.С. Перова за полезные обсуждения материалов работы.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 19-29-10013). Лю Н.Н. признательна Китайскому стипендиальному совету за поддержку учебы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brezovich I.A.*, Low frequency hyperthermia: Capacitive and ferromagnetic thermoseed methods // *Med. Phys. Monogr.* 1988. V. 16. P. 11–82.
2. *Liu N.N., Pyatakov A.P., Saletsky A.M., Zharkov M.N., Pyataev N.A., Sukhorukov G.B., Gun'ko Y.K., Tishin A.M.* The “field or frequency” dilemma in magnetic hyperthermia: The case of Zn–Mn ferrite nanoparticles // *J. Magn. Magn. Mater.* 2022, V. 555. P. 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169379>
3. *Liu N.N., Pyatakov A.P., Zharkov M.N., Pyataev N.A., Sukhorukov G.B., Alekhina Y.A., Perov N.S., Gun'ko Y.K., Tishin A.M.* Optimization of Zn–Mn ferrite nanoparticles for low frequency hyperthermia: Exploiting the potential of superquadratic field dependence of magnetothermal response // *Appl. Phys. Lett.* 2022. V. 120. P. 1–5. <https://doi.org/10.1063/5.0082857>
4. *Лю Н.Н., Алехина Ю.А., Пятаков А.П., Жарков М.Н., Пятаев Н.А., Перов Н.С., Сухоруков Г.Б., Тишин А.М.* Взаимосвязь магнитных и магнитотепловых свойств наночастиц феррита ZnMn // *Ученые записки физического факультета МГУ.* 2022. № 4, принято в печать.
5. *Pérido E.A., Hemery G., Sandre O., Ortega D., Garaio E., Plazaola F., Teran F.J.* Fundamentals and advances in magnetic hyperthermia // *Appl. Phys. Rev.* 2015. V. 2. № 4. P. 041302. <https://doi.org/10.1063/1.4935688>
6. *Wildeboer R.R., Southern P., Pankhurst Q.A.* On the reliable measurement of specific absorption rates and intrinsic loss parameters in magnetic hyperthermia materials // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2014. V. 47. P. 495003. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/49/495003>
7. *Назаренко А.В.* Частное сообщение. Не опубликовано. 2018.
8. *Kulikov O.A., Zharkov M.N., Ageev V.P., Yakobson D.E., Shlyapkina V.I., Zaborovskiy A.V., Inchina V.I., Balykova L.A., Tishin A.M., Sukhorukov G.B., Pyataev N.A.* Magnetic Hyperthermia Nanoarchitectonics via Iron Oxide Nanoparticles Stabilised by Oleic Acid: Anti-Tumour Efficiency and Safety Evaluation in Animals with Transplanted Carcinoma. // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. V. 23. P. 4234. <https://doi.org/10.3390/ijms23084234>
9. *Soukup D., Moise S., Céspedes E., Dobson J., Telling N.D.* In situ measurement of magnetization relaxation of internalized nanoparticles in live cells. // *ACS Nano.* 2015. V. 9. № 1 P. 231–240. <https://doi.org/10.1021/nn503888j25562356>

## СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.017

### СТРУКТУРА И ХАРАКТЕР РАЗРУШЕНИЯ КОМПОЗИТА Cu–Ti–Al–Ni–Fe–C–В ПОСЛЕ АБРАЗИВНОГО ИЗНОСА

© 2022 г. Н. Б. Пугачева<sup>а</sup>\*, Т. М. Быкова<sup>а</sup>, Е. И. Сенаева<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт машиноведения УрО РАН, ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, 620049 Россия

\*e-mail: nat@imach.uran.ru

Поступила в редакцию 09.06.2022 г.

После доработки 12.07.2022 г.

Принята к публикации 29.07.2022 г.

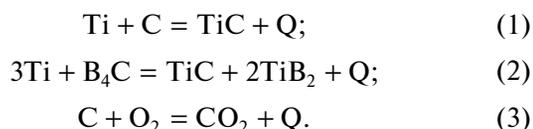
Исследованы структура, химический и фазовый составы, твердость и износостойкость композита системы Cu–Ti–Al–Ni–Fe–C–В, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Для формирования матрицы использовали алюминиевую бронзу Cu–8.5Al–5.0Ni–4.0Fe–1.0Si–0.2Cr. Синтез обеспечивали порошки Ti, C, V<sub>4</sub>C. Показано, что матрица композита кроме твердого раствора на основе меди содержит области эвтектического строения “Cu + (Ni,Fe)Al”, характеризующиеся микротвердостью 900 HV 0.1. Упрочняющие фазы – TiC и TiB<sub>2</sub>. Области “γ + TiC” характеризуются микротвердостью 550 HV 0.1, а области “Cu + TiB<sub>2</sub> + TiC” – 700 HV 0.1. Интегральная твердость композита составляет 62 HRC. Наиболее пластичной структурной составляющей композита являются области “γ + TiC”, характеризующиеся высокими значениями максимальной глубины внедрения индентора, полной механической работы индентирования и составляющей работы пластической деформации при индентировании (φ), ползучести при индентировании (C<sub>IT</sub>). При абразивном износе происходит срез поверхностных слоев структурных составляющих “Cu + TiC” и “Cu + (Ni,Fe)Al” с образованием гладкой поверхности. Шероховатость поверхности образцов не превышает 2.8 мкм.

**Ключевые слова:** композиты, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, карбиды, бориды, интерметаллиды, плотность, твердость, износостойкость

**DOI:** 10.31857/S0015323022100254

#### ВВЕДЕНИЕ

Выбор химического состава металлической матрицы композитов, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), определяет область их применения [1, 2]. Так для получения композитов с высокими показателями жаростойкости целесообразно использовать никель–кобальтовую матрицу [3]. При необходимости обеспечить хорошую тепло- и электропроводность используют медь или сплавы на ее основе [4–6]. При этом высокая прочность и износостойкость композитов обеспечивается образованием упрочняющих фаз – частиц TiC, TiB<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>Ti, NiAl и т.д. Большинство из этих химических соединений образуются непосредственно на стадии горения во время протекания экзотермических реакций, повышающих температуру порошковой смеси вплоть до температур плавления её составляющих. Основными экзотермическими реакциями являются:



Использование в качестве матрицы СВС-композитов меди перспективно для деталей и элементов конструкций электротехнического и теплообменного назначения. Относительно невысокая температура плавления меди (1083°C) [7] позволяет обеспечить высокую сплошность формируемой структуры композита. Научный и практический интерес представляет использование алюминиевой бронзы для формирования металлической матрицы СВС-композитов. Преимуществом бронзы перед чистой медью является расширение диапазона эксплуатационных свойств. Так, в алюминиевых бронзах содержание алюминия в количестве от 5 до 10 вес. % позволяет существенно повысить коррозионную стойкость, в том числе и при повышенных температурах, за счет стабильного образования плотной защитной окисной пленки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Кроме того, в процессе вторичного структурообразования композита возможно выделение частиц интерметаллидов, которые оказывают дополнительное упрочняющее действие, повышая твердость и износостойкость. При этом появляется возможность уменьшить количество упрочняющих фаз, образующихся на стадии горения по реакциям (1), (2), с

целью повышения конструкционной прочности композита без потерь его основных функциональных свойств. С этой точки зрения актуальным является проведение исследований химического и фазового составов монолитных СВС-композитов с бронзовой матрицей, а также анализ влияния структуры на механизмы деградации и разрушения при внешнем воздействии, например, абразивных частиц.

Для оценки физико-механических свойств сплавов и композитов успешно используют метод инструментального индентирования, который позволяет непрерывно регистрировать кривую “нагрузка на индентор – глубина внедрения индентора” и получать количественные характеристики материала и его структурных составляющих (например, твердость, модуль Юнга, показатель ползучести и др.) [8, 9]. Кроме того, в ранее выполненных исследованиях показано, что кривые нагружения при индентировании коррелируют с зависимостями деформационного упрочнения для структурных составляющих [10–12]. Выполнен целый комплекс исследований, показавший влияние микромеханических свойств структурных составляющих на локализацию пластической деформации при внешнем механическом нагружении [13, 14]. Известно [15], что разрушение поверхностных слоев при трении определяется упруго-пластической деформацией структурных составляющих сплава или композита. В этой связи изучение микромеханических свойств структурных составляющих композитов позволит установить механизмы деградации и разрушения при абразивном износе.

Цель работы – установить химический и фазовый составы монолитных СВС-композитов системы Cu–Ti–Al–Ni–Fe–C–B, определить их плотность, твердость, микромеханические свойства и характер разрушения при абразивном износе.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследованный композит получен методом СВС в режиме безгазового твердофазного горения. Для формирования матрицы композита использовали порошок бронзы Cu–8.5Al–5.0Ni–4.0Fe–1.0Si–0.2Cr. В качестве термореагирующих компонентов (ТРК), обеспечивающих протекание экзотермических реакций (1), (2) и (3), были выбраны порошки Ti, C и B<sub>4</sub>C. Расчет процентного содержания ТРК в составе исходной смеси производили из условия осуществления реакций (1) и (2) в стехиометрических пропорциях. Доля ТРК в исходной смеси составляла 30%, в соответствии с результатами, обсужденными ранее в работе [16]. Исходные порошки перемешивали в шаровой мельнице, затем засыпали в стальную трубу, вы-

полняющую одновременно роль реактора открытого типа и внешней оболочки заготовки [17–19]. Затем заготовку помещали в электрическую печь и нагревали до температуры начала экзотермических реакций (1020°C). Сразу после завершения процесса синтеза заготовки подвергали горячему компактированию – прессованию на гидравлическом прессе при температуре 900°C под нагрузкой 250 МПа.

Микроструктуру, химический и фазовый составы полученного композита исследовали на поперечных срезах полученных заготовок с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGAII XMU с энергодисперсионной и волнодисперсионной приставками фирмы OXFORD. Фазовый рентгеноструктурный анализ выполнен на рентгеновском дифрактометре SHIMADZU в K<sub>α</sub>-излучении хрома.

Твердость композита измеряли на твердомере TP 5006 методом Роквелла по шкале HRC. Плотность определяли методом гидростатического взвешивания образцов на воздухе и в дистиллированной воде плотностью 998 кг/м<sup>3</sup>. Взвешивание проводили на аналитических весах Ohas Pioneer PA 214. Плотность композита определяли по формуле:

$$\rho = \frac{m}{m - m_B} \rho_B, \quad (4)$$

где  $m$  – масса образца на воздухе,  $m_B$  – масса образца в воде,  $\rho_B$  – плотность дистиллированной воды. Погрешность составляла не более 0.2% от измеряемой величины.

Микромеханические свойства композита определяли в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.748 – 2011 (ИСО 14577–1: 2002) [20]. Инструментальное микроиндентирование с записью диаграммы нагружения проводили на измерительной системе Fischerscope HM2000 XYm с использованием индентора Виккерса и программного обеспечения WIN-HCU при максимальной нагрузке 0.980 Н, времени нагружения 20 с, выдержке при нагрузке 15 с и времени разгрузки 20 с. Погрешность характеристик микротвердости и микроиндентирования по 10 измерениям рассчитывали с доверительной вероятностью  $p = 0.95$ . По результатам индентирования определяли следующие показатели микромеханических свойств: микротвердость по Виккерсу ( $HV$ ), контактный модуль упругости ( $E^*$ ), составляющую работы пластической деформации при индентировании ( $\Phi$ ), ползучесть при индентировании ( $C_{IT}$ ), показатель упругого восстановления ( $R_e$ ) и показатель доли упругой деформации в общей деформации при индентировании  $H_{IT}/E^*$ , где  $H_{IT}$  – значение твердости вдавливания при максимальной на-

грузке. Расчеты показателей  $\varphi$ ,  $C_{IT}$  и  $R_e$  проводили по следующим формулам:

$$\varphi = (1 - We/Wt) \times 100\%; \quad (5)$$

$$C_{IT} = \frac{h_{\max} - h_1}{h_1} \times 100\%; \quad (6)$$

$$R_e = \frac{h_{\max} - h_p}{h_{\max}} \times 100\%; \quad (7)$$

где  $We$  – работа упругой деформации при индентировании,  $Wt$  – полная механическая работа при индентировании, определяемая площадью под кривой нагружения,  $h_1$  – глубина внедрения индентора, соответствующая начальной точке горизонтального участка на кривой нагружения,  $h_p$  – глубина отпечатка после снятия нагрузки,  $h_{\max}$  – максимальная глубина внедрения индентора. Показатель  $R_e$ , как и  $H_{IT}/E^*$  предложено считать [21, 22] характеристиками доли упругой деформации в общей деформации при индентировании. Соотношение  $H_{IT}^3/E^{*2}$  авторы [23] предлагают использовать для характеристики сопротивления материала пластической деформации после начала течения, а также износостойкости структурных составляющих.

Испытания на износостойкость при трении о закрепленные абразивные частицы проводили на лабораторной установке по методике, описанной в работах [24–26]. В качестве абразива использовали электрокорунд  $Al_2O_3$  зернистостью 160 мкм и твердостью 2000  $HV$  и карбид кремния  $SiC$  зернистостью 200 мкм и твердостью 3000  $HV$ . Образцы для испытаний имели размеры  $7 \times 7 \times 20$  мм. Скольжение торцевых поверхностей образцов после предварительной притирки на машине трения проходило со средней скоростью 0.175 м/с при нагрузке 49 Н, которую задавали с помощью поверенных грузов, поперечное смещение образца на один двойной ход составило 0.8 мм, путь трения 18 м. Износостойкость образцов оценивали по относительному изменению массы ( $\Delta m_{отн}$ ), которую рассчитывали по формуле:

$$\Delta m_{отн} = (m_0 - m_1)/m_0, \quad (8)$$

где  $m_0$  – начальная масса образца,  $m_1$  – масса образца после испытаний. Кроме того, рассчитывали значения коэффициента трения ( $f$ ) по формуле (9) и относительный износ ( $\varepsilon$ ) по формуле (10):

$$f = F_{тр}/N; \quad (9)$$

$$\varepsilon = \Delta m/\Delta m_{эт}, \quad (10)$$

где  $F_{тр}$  – сила трения, которую регистрировали с помощью внешнего модуля “ZET 2XX” с программным обеспечением ZETLab,  $N$  – сила нормального давления,  $\Delta m$  – потеря массы образца ( $\Delta m = m_0 - m_1$ ),  $\Delta m_{эт}$  – потеря массы эталона (в каче-

стве эталона выбран образец из стали 40X). Интенсивность изнашивания рассчитывали по формуле:

$$I_h = \Delta m/(\rho SL), \quad (11)$$

где  $\rho$  – плотность материала;  $S$  – геометрическая площадь контакта;  $L$  – путь трения. Удельную работу изнашивания  $W$  рассчитывали по формуле:

$$W = fNL\rho/\Delta m. \quad (12)$$

Поверхность и частицы износа после испытаний исследовали с помощью микроскопа TESCAN, шероховатость поверхности  $Ra$  определяли с помощью программного комплекса VEGA к микроскопу.

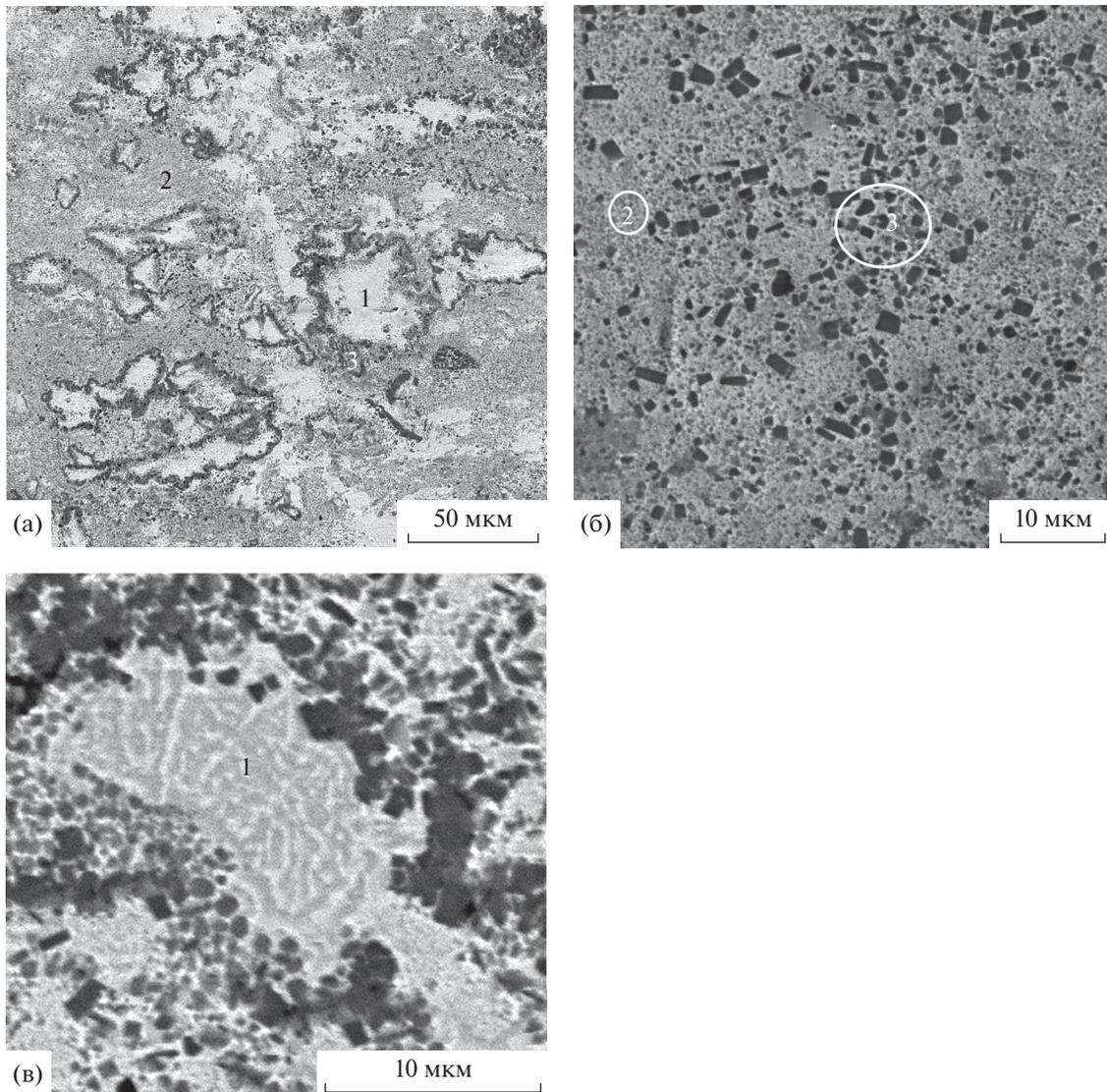
## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При использовании порошка бронзы для получения композита плавление начинается практически одновременно с синтезом. Именно поэтому поры в центральной части полученных сэндвич-пластин после горячего компактирования не были обнаружены, как и в случае композита  $Cu-Ti-C-B$ , структура которого была подробно рассмотрена авторами ранее [27]. Незначительное количество пор образовалось лишь на границе с внешней стальной оболочкой. Синтез приводит к неравномерному распределению структурных составляющих в объеме композита (рис. 1). Плотность композита составила  $6.7 \text{ г/см}^3$ .

Как и при формировании композита системы  $Cu-Ti-C-B$  [27], металлическая матрица композита  $Cu-Ti-Al-Ni-Fe-C-B$  состоит из твердого раствора на основе меди, а отличительной особенностью является образование областей характерного эвтектического строения (обозначена цифрой 1 на рис. 1). По данным фазового рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализов в композите кроме  $Cu$ ,  $TiC$  и  $TiB_2$  зафиксировано присутствие интерметаллида  $NiAl$  (рис. 2, 3). Области эвтектического строения состоят из механической смеси твердого раствора на основе меди и частиц интерметаллида  $(Ni, Fe)Al$  (рис. 1в), поэтому в них наблюдали повышенное содержание алюминия, никеля и железа (рис. 3, табл. 1).

Частицы упрочняющей фазы  $TiC$  достаточно равномерно распределены в твердом растворе на основе меди и образуют структурную составляющую “ $Cu + TiC$ ” (обозначена цифрой 2 на рис. 1). Частицы  $TiC$  серого цвета имеют глобулярную форму и размеры до 1 мкм (рис. 1б).

Частицы черного цвета правильной огранки соответствуют по химическому составу соединению  $TiB_2$ . Размер этих частиц от 0.5 до 3.0 мкм, они неравномерно распределены по объему композита (рис. 1в). Вблизи частиц  $TiB_2$  всегда нахо-



**Рис. 1.** СЭМ-изображение микроструктуры композита Cu–Ti–Al–Ni–Fe–C–B: 1 – области эвтектического строения Cu + (Ni,Fe)Al; 2 – области Cu + TiC; 3 – области Cu + TiC + TiB<sub>2</sub>; а – общий вид; б – частицы TiC и TiB<sub>2</sub>; в – области эвтектического строения.

дятся более мелкие частицы карбида титана TiC, поэтому они образуют структурную составляющую “Cu + TiB<sub>2</sub> + TiC” (обозначена цифрой 3 на рис. 1). Химический состав структурных составляющих исследованного композита приведен в табл. 1.

**Таблица 1.** Химический состав структурных составляющих композита, отмеченных на рис. 1 и 3, ат. %

№	Cu	Ti	Al	Ni	Fe	C	B
1	Баланс	3.9	18.0	18.3	15.1	6.8	7.8
2		31.8	6.0	4.4	3.6	21.0	0
3		15.6	3.4	2.2	1.2	24.1	32.7
4		2.8	17.3	16.4	12.5	6.2	9.0

Области эвтектического строения содержат достаточно крупные однородные частицы или прослойки (обозначены цифрой 4 на рис. 3). По химическому составу они представляют собой интерметаллид (Ni,Fe)Al, но также содержат некоторое количество бора и углерода.

Каждая структурная составляющая исследованного композита характеризуется своими микромеханическими свойствами. Наиболее мягкая и пластичная структурная составляющая – механическая смесь “Cu + TiC”. Микротвердость для нее составляет в среднем 550 HV0.1, а кривая нагружения сдвинута в крайне правое положение (рис. 4). Смесь “Cu + TiC” характеризуется максимальными значениями  $h_{\max}$ ,  $W_t$ ,  $\varphi$ ,  $C_{IT}$  (табл. 2).

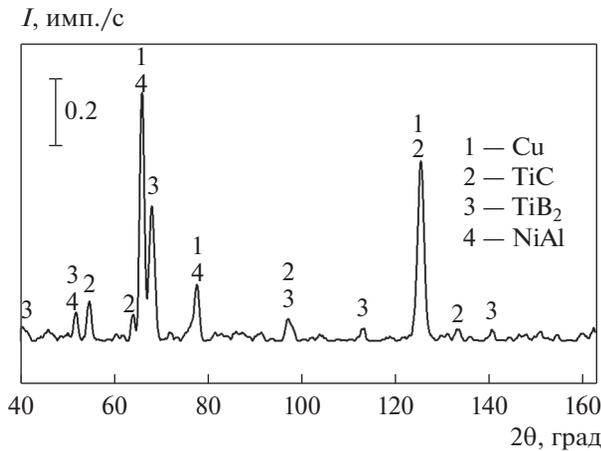


Рис. 2. Фрагмент дифрактограммы композита Cu–Ti–Al–Ni–Fe–C–B.

Микротвердость участков “Cu + TiB<sub>2</sub> + TiB” (таких, как участок 3 на рис. 1) в среднем составляют 700 HV<sub>0.1</sub>, а участков эвтектического строения — 900 HV<sub>0.1</sub>. Общая твердость композита составила 62 HRC.

Максимальное упрочнение наблюдается в зонах эвтектического строения, таких, как участок 1 на рис. 1. Диаграмма нагружения для этой области сдвинута в крайнее левое положение наименьших значений глубины внедрения индентора. Контактный модуль упругости  $E^*$ , показатели доли упругой деформации в общей деформации при

индентировании  $H_{IT}/E^*$  и  $R_e$  для этих зон также имеет максимальное значение (табл. 2). В работе [23] показано, что отношение  $H_{IT}^3/E^{*2}$  характеризует не только сопротивление материала пластической деформации после начала течения, но и износостойкость структурной составляющей. Очевидно следует ожидать максимальную износостойкость эвтектической структурной составляющей (табл. 2).

Области “Cu + Ti<sub>2</sub>B + TiC”, обозначенные на рис. 1 цифрой 3, занимают промежуточное положение по микромеханическим свойствам между “Cu + (Ni,Fe)Al” и “Cu + TiC” (рис. 4 и табл. 2).

Результаты испытаний на абразивную износостойкость показали, что композит системы Cu–Ti–Al–Ni–Fe–C–B характеризуется более высокими показателями трибологических свойств по сравнению с композитом системы Fe–Ti–C–B, структура которого подробно рассмотрена ранее в работе [16], и композитом системы Cu–Ti–C–B, структура которого подробно рассмотрена в работе [27], (табл. 3). Интенсивность изнашивания  $I_n$  композитов при испытаниях по карбиду кремния больше, чем по корунду, что обусловлено его большей твердостью (табл. 3). Относительное изменение массы  $\Delta m_{отн}$ , удельная работа изнашивания  $W$ , относительный износ  $\epsilon$  и коэффициент трения  $f$  немного меньше при испытаниях по корунду, чем по карбиду кремния. Шероховатость поверхности композита Cu–Ti–Al–Ni–Fe–C–B минимальна по сравнению с эталоном и композитом с железной матрицей, структура ко-

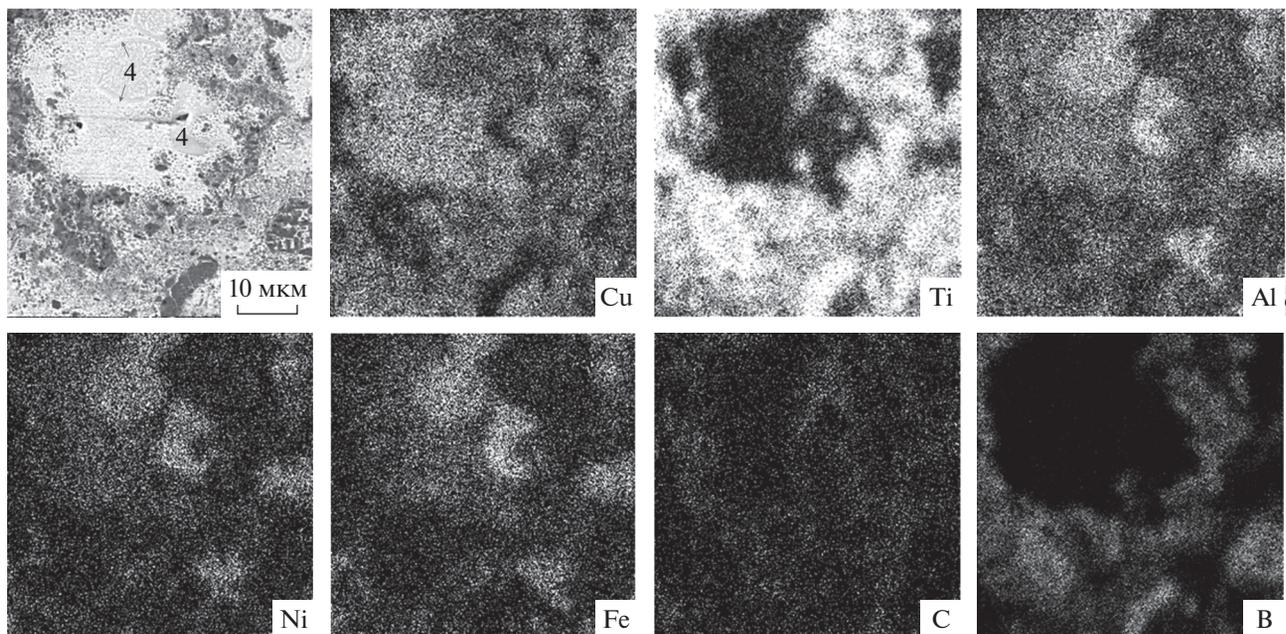


Рис. 3. СЭМ-изображение микроструктуры композита Cu–Ti–Al–Ni–Fe–C–B и карты распределения химических элементов.

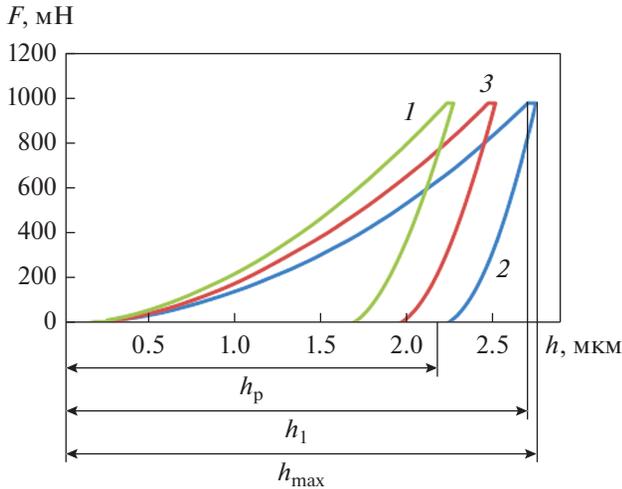


Рис. 4. Диаграммы нагружения структурных составляющих композита Cu–Ti–Al–Ni–Fe–C–В (цифры соответствуют участкам, отмеченным на рис. 1),  $F$  – нагрузка на индентор.

того рассмотрена ранее в работе [16], и одинакова с композитом системы Cu–Ti–C–В [27].

Медная матрица, обладая более высокой по сравнению с железом пластичностью, обеспечи-

вает релаксацию внутренних напряжений, возникающих в ходе испытаний на абразивную износостойкость, и препятствует появлению микросколов и выкрашиваний при образовании частиц износа. Известно, что при абразивном износе частицы абразива представляют собой режущий клин [28]. По сути при абразивном износе происходит срезание тонкого поверхностного слоя.

Рельеф поверхности износа образцов композита характерен для вязких материалов. Области “Cu + TiC” и “Cu + (Ni,Fe)Al” легко срезаются, формируя гладкую поверхность (обозначена буквой А на рис. 5а и 5б). Более шероховатая поверхность износа соответствует областям скопления частиц TiB<sub>2</sub> (обозначена В на рис. 5а и 5б), что подтверждено микрорентгеноспектральным анализом. Трещин и сколов на поверхности износа после испытаний не обнаружено.

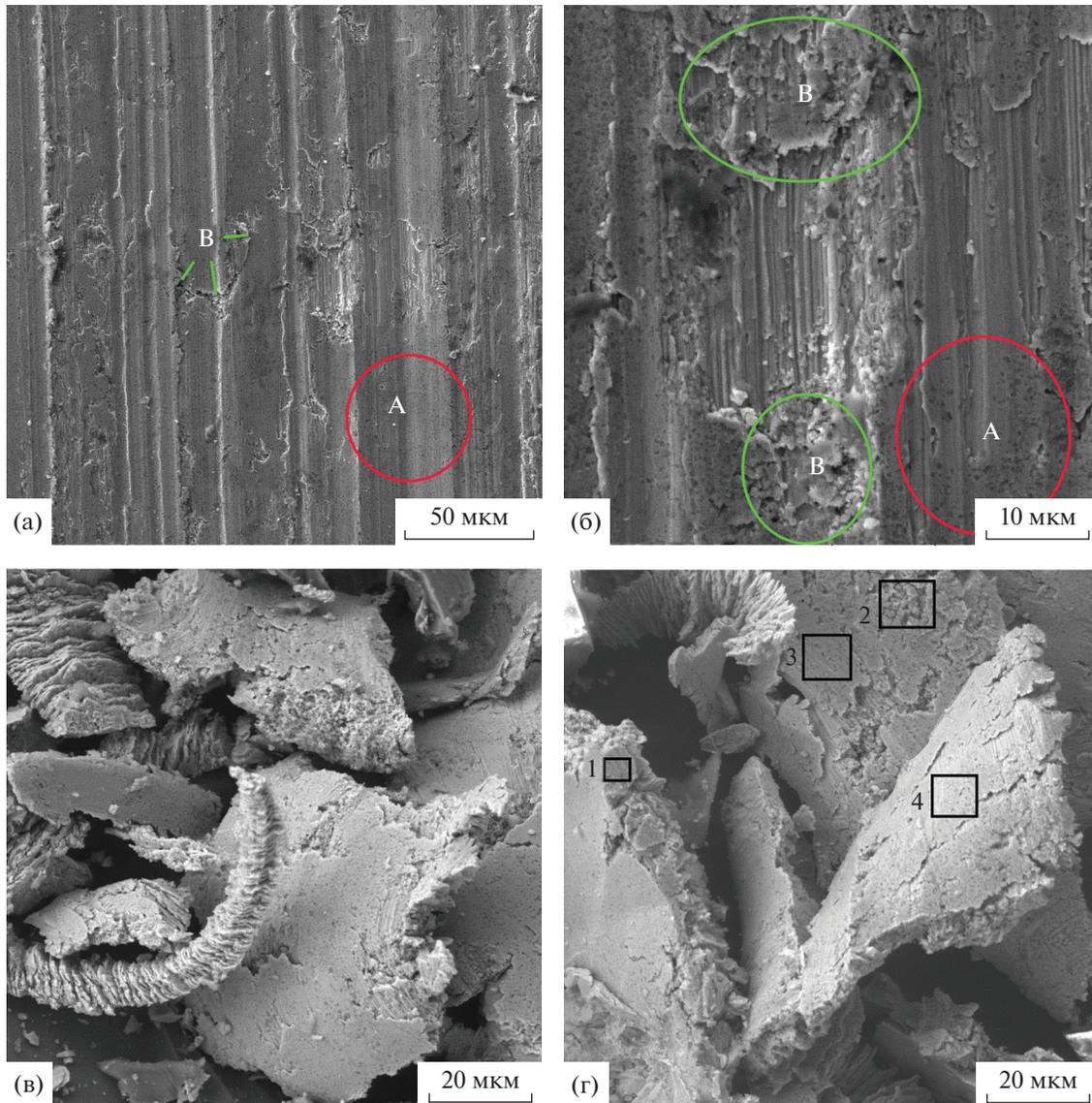
Частицы износа исследованного композита имеют форму суставчатой стружки: нижняя поверхность частиц гладкая, а верхняя имеет зазубрины (рис. 5в, 5г). Поскольку размер частиц корунда Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и карбида SiC отличается примерно в 1.25 раза, отличается и размер частиц износа композита. После испытаний по электрокорунду образуются частицы размерами от 15 × 30 × 2 мкм до 30 × 115 × 4 мкм, а после испытаний по карбиду

Таблица 2. Микромеханические свойства композита Cu–Ti–Al–Ni–Fe–C–В

№ участка на рис. 1	$H_{IT}$ , ГПа ( $\pm 0.6$ )	$HV$ , HV0.1 ( $\pm 6$ )	$E^*$ , ГПа ( $\pm 9.4$ )	$W_t$ , нДж ( $\pm 3.4$ )	$W_e$ , нДж ( $\pm 0.6$ )	$h_{max}$ , мкм ( $\pm 0.1$ )	$R_e$	$H_{IT}/E^*$	$H_{IT}^3/E^{*2}$	$\phi$ , %	$C_{IT}$ , %
1	9.5	900	253.0	78.5	23.1	2.3	29	0.038	0.0135	70.6	0.3
2	6.0	550	235.9	91.2	19.4	2.8	20	0.025	0.0037	78.7	0.5
3	7.4	700	238.7	85.9	21.4	2.5	24	0.031	0.0072	75.1	0.4

Таблица 3. Результаты испытаний на абразивную износостойкость

Тип абразива	$m_0$ , г	$m_1$ , г	$\Delta m_{отн}$ , %	$I_h$ , $10^{-8}$	$W$ , кДж/см <sup>3</sup>	$\epsilon$	$f$	$R_a$ , мкм
40X (эталон)								
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.266	7.166	1.4	3.6	18.2	1	0.65	3.6
SiC		7.169	1.4	3.8	19.6	1	0.68	
Композит Fe–Ti–C–В (структура описана в работе [16])								
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.332	7.302	4.1	2.2	11.4	2.98	0.45	4.8
SiC		7.252	1.1	5.7	10.0	9.21	0.56	
Композит Cu–Ti–C–В [27]								
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.925	7.833	1.1	1.9	10.2	1.9	0.42	2.8
SiC		7.636	3.7	2.8	12.1	2.3	0.45	
Композит Cu–Ti–Al–Ni–Fe–C–В								
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.978	7.925	0.7	1.2	9.7	1.0	0.43	2.8
SiC		7.884	1.2	1.5	11.3	1.9	0.53	



**Рис. 5.** Рельеф поверхности образцов после испытаний на абразивный износ (а, б) и частицы износа (в, г); а, в – испытания по  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; б, г – испытания по SiC; А – гладкая поверхность образца, образованная после среза тонкого слоя областей “Cu + TiC” и “Cu + (Ni,Fe)Al”, В – шероховатая поверхность на участках с частицами  $\text{TiB}_2$ .

кремния минимальный размер частиц составил  $20 \times 38 \times 2$  мкм, а максимальный  $38 \times 140 \times 5$  мкм. При этом частицы толщиной менее 3 мкм имеют зазубрины с одной стороны, а у частиц толщиной

5 мкм обе стороны гладкие (рис. 5г). Химический анализ частиц износа композита показал, что трещины в частицах износа образуются в структурных составляющих композита, содержащих частицы  $\text{TiB}_2$  (табл. 4 и рис. 5г).

**Таблица 4.** Химический состав частиц износа композита, ат. %

№ участка на рис. 5 г	B	C	Al	Si	Ti	Fe	Ni	Cu
1	0	13.4	8.1	0.5	24.1	7.6	10.2	Остальное
2	24.3	10.8	4.9	0.4	27.9	2.9	4.4	
3	0	13.1	8.9	0.4	15.5	5.9	9.3	
4	16.6	13.3	9.2	0.6	9.4	3.4	4.6	

## ВЫВОДЫ

При использовании бронзы для формирования металлической матрицы композита, полученного в результате синтеза терморезистивной смеси покروشков Ti, C,  $\text{B}_4\text{C}$ , кроме твердого раствора на основе меди сформировалась эвтектическая составляющая “Cu + (Ni,Fe)Al”. Упрочняющие фазы – частицы карбида титана TiC размера-

ми до 1.0 мкм и диборида титана  $TiB_2$  размерами от 0.5 до 3.0 мкм. Плотность композита составила 6.6 г/см<sup>3</sup>. Твердость композита 62 HRC.

Наиболее пластичной структурной составляющей являются области “Cu + TiC”, характеризующиеся минимальными значениями твердости, модуля упругости ( $E^*$ ), работы упругой деформации при индентировании ( $W_c$ ) и соотношения  $H_{IT}/E^*$  и максимальными значениями показателей пластичности: глубины внедрения индентора ( $h_{max}$ ), составляющей работы пластической деформации ( $\varphi$ ) и ползучести ( $C_{IT}$ ).

При абразивном износе происходит срез поверхностных слоев структурных составляющих “Cu + TiC” и “Cu + (Ni,Fe)Al” с образованием гладкой поверхности, что приводит к снижению интенсивности изнашивания исследованного композита по сравнению с эталоном и ранее исследованным композитом с железной матрицей. Наиболее шероховатые участки поверхности износа соответствуют областям скопления частиц  $TiB_2$ . Шероховатость поверхности образцов не превышает 2.8 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-29-00188 регистрационный номер 122012600194-2.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мерджанов А.Г. Твердопламенное горение. Черноголовка: ИСМАН, 2000. 224 с.
2. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мерджанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. М.: Машиностроение-1, 2007. 472 с.
3. Zhang X, Liu N., Rong C., Zhou J. Microstructure and mechanical properties of TiC–TiN–Zr–WC–Ni–Co cermets // *Ceramics International*. 2009. V. 35. P. 1187–1193.
4. Kim J.S., Dudina D.V., Kom J.C., Kwon Y.S., Park J.J., Rhu C.K. Properties of Cu-based nanocomposites produced by mechanically – activated self – propagating hift – temhetatire synthesis and spark – plasma sinterihg // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2010. V. 10. P. 252–257.
5. Yoang O.N.T., Hoang V.N., Kim J.S., Dudina D.V. Structural Investigation of TiC–Cu Nanocomposites Prepared by Dall Milling and Spark Plasma Sintering // *Metals*. 2017. V. 7. P. 123.
6. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М.: МИСиС, 2005. 432 с.
7. Захаров А.М. Диаграмма состояния двойных и тройных систем. М.: Металлургия, 1990. 350 с.
8. Головин Ю. И. Наноиндентирование и его возможности. М.: Машиностроение, 2009. 312 с.
9. Leyland A., Matthews A. On the Significance of the H/E Ratio in Wear Control: a Nanocomposite Coating Approach to Optimized Tribological Behavior // *Wear*. 2000. V. 246. P. 1–11.
10. Смирнов С.В., Пугачева Н.Б., Тропотов А.В., Солошенко А.Н. Сопротивление пластической деформации структурных составляющих сложнолегированной латуни // *ФММ*. 2001. Т. 91. № 2. С. 106–111.
11. Смирнов С.В., Пугачева Н.Б., Солошенко А.Н., Тропотов А.В. Исследование пластической деформации сложнолегированной латуни // *ФММ*. 2002. Т. 93. № 6. С. 91–100.
12. Smirnov S.V., Smirnova E.O. A technique for determining coefficients of the “stress–strain” diagram by nano-scratch test results // *J. Mater. Res.* 2014. V. 28. P. 1730–1736.
13. Веретенникова И.А., Пугачева Н.Б., Смирнова Е.О., Мичуров Н.С. Лазерное сварное соединение титанового сплава ВТ1-0 и стали 12Х18Н10Т с промежуточной медной вставкой // *Письма о материалах*. 2018. Т. 8. № 1. С. 42–47.
14. Smirnov S., Myasnikova M., Pugacheva N. Hierarchical simulation of plastic deformation and fracture of complexly alloyed brass // *Int. J. Damage Mech.* 2016. V. 25. P. 251–265.
15. Рыбакова Л.М., Куксенова Л.И. Структура и износостойкость металла. М.: Машиностроение, 1983. 212 с.
16. Пугачева Н.Б., Николин Ю.В., Сенаева Е.И., Малыгина И.Ю. Структура СВС-композитов системы Fe–Ti–C–B // *ФММ*. 2019. Т. 120. № 11. С. 1174–1180.
17. Николин Б.В., Матевосян М.Б., Кочугов С.П., Пугачева Н.Б. Патент на изобретение № 2680489. Способ изготовления многослойной износостойкой пластины. Приоритет от 10.11.2017 до 10.11.2037.
18. Pugacheva N.B., Nikolin Tu.V., Malygina I.Yu., Trushina E.B. Formation of the structure of Fe–Ni–Ti–C–B composites under self-propagating hightemperature synthesis // *AIP Conference Proceedings*. 2018. V. 2053. P. 020013. <https://doi.org/10.1063/1.5084359>
19. Pugacheva N.B., Nikolin Yu.V., Senaeva E.I. The structure and wear resistance of a Ti–Ni–Fe–C–B composite // *AIP Conference Proceedings*. 2019. V. 2176. P. 020007. <https://doi.org/10.1063/1.5135119>
20. ГОСТ Р 8.748 – 2011 (ИСО 14577 – 1: 2002). Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. М.: Стандартинформ, 2012. 32 с.
21. Petrzehik M.I., Levashov E.A. Modern methods for investigating functional surfaces of advanced materials by mechanical contact testing // *Crystallogr. Reports*. 2007. V. 52. P. 966–974. <https://doi.org/10.1134/S1063774507060065>
22. Cheng Y.T., Cheng C.M. Relationships between hardness, elastic modulus, and the work of indentation // *Appl. Phys. Lett.* 1998. V. 73. P. 614–616. <https://doi.org/10.1063/1.121873>
23. Mayrhofer P.H., Mitterer C., Musil J. Structure-property relationships in single- and dual-phase nanocrystal-

- line hard coatings // Surf Coatings Technol. 2003. V. 174–175. P. 725–731.  
[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00576-0](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00576-0)
24. Макаров А.В., Кориунов Л.Г., Малыгина И.Ю., Осинцева А.Л. Влияние лазерной закалки и последующей термической обработки на структуру и износостойкость цементированной стали 20ХН3А // ФММ. 2007. Т. 103. № 5. С. 536–548.
25. Makarov A.V., Gorkunov E.S., Kogan L.Kh., Malygina I.Yu., Osintseva A.L. Eddy-current testing of the structure, hardness and abrasive wear resistance of laser-hardened and subsequently tempered high-strength cast iron // Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures. 2015. № 6. P. 90–103.  
<https://doi.org/10.17804/2410-9908.2015.6.090-103>
26. Саврвэй Р.А., Скорынина П.А., Макаров А.В., Осинцева А.Л. Влияние жидкостной цементации при пониженной температуре на микромеханические свойства метастабильной аустенитной стали // ФММ. 2020. Т. 121. № 10. С. 1109–1115.
27. Пугачева Н.Б., Николин Ю.В., Быкова Т.М., Сеняева Е.И. Структура и свойства СВС-композита системы Cu–Ti–C–B // ФММ. 2022. Т. 123. № 1. С. 47–54.  
<https://doi.org/10.31857/S0015323022010107>
28. Хрущов М.М., Бабичев М.А. Абразивное изнашивание. М.: Наука, 1970. 252 с.

---

---

**СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
И ДИФФУЗИЯ**

---

---

УДК 669.1'74:536.6

**КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СПЛАВАХ Fe–Ni**© 2022 г. Л. А. Сташкова<sup>а, \*</sup>, Н. В. Мушников<sup>а, b</sup>, В. С. Гавико<sup>а, b</sup>, А. В. Протасов<sup>а, b</sup><sup>а</sup>Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия<sup>б</sup>Уральский Федеральный Университет им. Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

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

Поступила в редакцию 16.06.2022 г.

После доработки 05.08.2022 г.

Принята к публикации 07.08.2022 г.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проведено исследование мартенситного превращения в сплавах  $Fe_{100-x}Ni_x$  с содержанием Ni от 3 до 25 ат. %. На температурной зависимости ДСК-сигнала наблюдаются  $\delta$ -образные пики, связанные с  $\alpha$ - $\gamma$ -превращением, и для сплавов с  $x \leq 10$  дополнительная  $\lambda$ -образная аномалия, связанная с магнитным фазовым переходом. Построена концентрационная зависимость температуры мартенситного превращения, определены тепловые эффекты и рассчитана энергия активации перехода. Показано, что при концентрациях Ni больше 15 ат. % происходит концентрационное расслоение сплавов.

**Ключевые слова:** сплавы Fe–Ni, полиморфные превращения, дифференциальная сканирующая калориметрия, энергия активации

**DOI:** 10.31857/S001532302260068X**ВВЕДЕНИЕ**

История исследования сплавов системы Fe–Ni насчитывает уже более ста лет. Интерес к исследованиям этой системы, прежде всего, связан с широким техническим применением. Это инварные сплавы и сплавы с высокой магнитной проницаемостью, компоненты аустенитных конструкционных и мартенситностареющих сталей. Поэтому и на сегодняшний день материалы на основе Fe–Ni являются объектами изучения во многих работах [1–9]. Значительная часть работ последнего времени посвящена теоретическому анализу диаграммы фазовых равновесий системы Fe–Ni [10–13]. Границы существования ОЦК- $\alpha$  и ГЦК  $\gamma$ -фаз, представленные в одном из ранних справочников [14], впоследствии были дополнены линией эвтектоидного распада при температуре около 400°C и существованием при низкой температуре соединений  $Fe_3Ni$  и  $FeNi_3$  с ГЦК-структурой, упорядоченной по типу  $L1_2$  [15, 16]. В последующих теоретических работах по диаграммам фазовых равновесий [17, 18] в низкотемпературной области присутствуют только конечные равновесные составы эвтектоидного распада:  $\alpha$ -(Fe–Ni) с концентрацией Ni от 3 до 5% и  $FeNi_3$ .

В 1927 г. была опубликована экспериментальная фазовая диаграмма Fe–Ni, которая при концентрациях Ni до 25% отделяет от областей существования  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз область составов, возникающую в резуль-

тате гистерезиса мартенситного превращения [19]. При этом в мартенситной фазе сохраняется состав высокотемпературной аустенитной  $\gamma$ -фазы. Наличие мартенситного превращения позднее было подтверждено на основе данных рентгеноструктурного анализа [20, 21], дилатометрии [22], измерений электросопротивления [23], электронного зондового микроанализа [12]. Температуры начала прямого  $M_s$  и обратного  $A_s$  мартенситного превращения по данным разных авторов существенно различаются. Исследование  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения при различных скоростях охлаждения от 5°C/мин [23] до  $3.5 \times 10^5$ °C/с [24, 25] показало, что температура начала мартенситного превращения  $M_s$  понижается с увеличением скорости закалки. При этом при различных скоростях закалки формируется мартенсит, по крайней мере, двух различных типов: реечный с большим количеством дислокаций и пластинчатый с двойниковой структурой. Поскольку  $\alpha$ -мартенсит наблюдается в широком интервале скоростей охлаждения и обнаружен даже в метеоритах [26], диаграмма мартенситных превращений более важна для практики, чем диаграмма фазовых равновесий.

Мартенситные превращения сопровождаются выделением или поглощением тепла. Тепловой эффект  $\gamma \leftrightarrow \alpha$ -превращения был рассчитан в [23] на основе выражений для свободной энергии  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз для твердых растворов Fe–Ni и величин

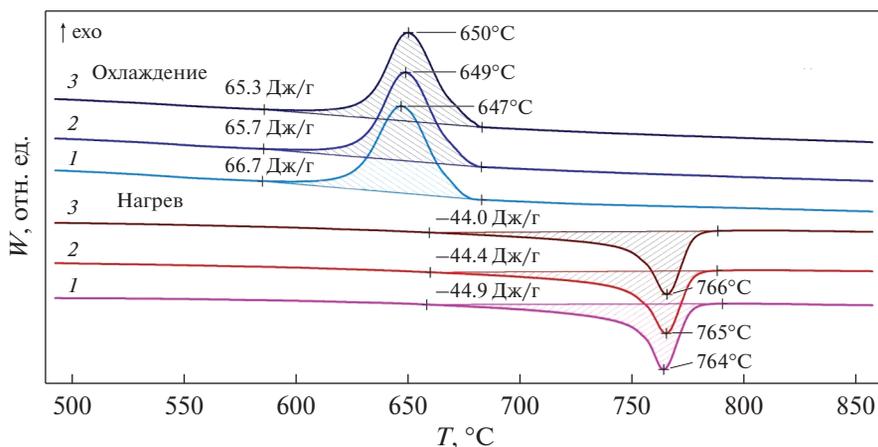


Рис. 1. Кривые ДСК  $\text{Fe}_{95}\text{Ni}_5$  в режиме термоциклирования при скорости сканирования  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Заштрихованные области и численные значения теплот показывают тепловые эффекты  $\gamma \leftrightarrow \alpha$ -превращения.

температур превращений  $A_s$  и  $M_s$ , определенных из измерений электросопротивления. Позднее тепловой эффект был теоретически определен с использованием базы данных SSOL, представленной Scientific Group Thermodata Europe [27] и многокомпонентной базы данных kMART (kinetic of MARTensitic Transformation) [28]. Результаты расчетов энтальпии превращения по данным разных авторов сильно различаются. Вместе с тем имеется всего лишь одна публикация 1959 г., где тепловые эффекты  $\alpha$ - $\gamma$ -превращения в Fe-Ni определены экспериментально [29].

Появление в последнее время аппаратуры дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) высокого разрешения позволило *in situ* изучать механизмы фазовой трансформации при полиморфных превращениях в металлических сплавах в широком интервале температур (от  $-100$  до  $1600^\circ\text{C}$ ) и с достаточно высокой точностью рассчитывать тепловые эффекты при фазовых превращениях [30].

Цель настоящей работы – на основе калориметрических исследований сплавов  $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$  с содержанием Ni от 3 до 25 ат. % определить критические температуры и тепловой эффект полиморфного  $\alpha \rightarrow \gamma$  и  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения и температуру магнитного упорядочения, оценить энергию активации перехода и уточнить диаграмму мартенситного превращения Fe-Ni в области малых концентраций никеля.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

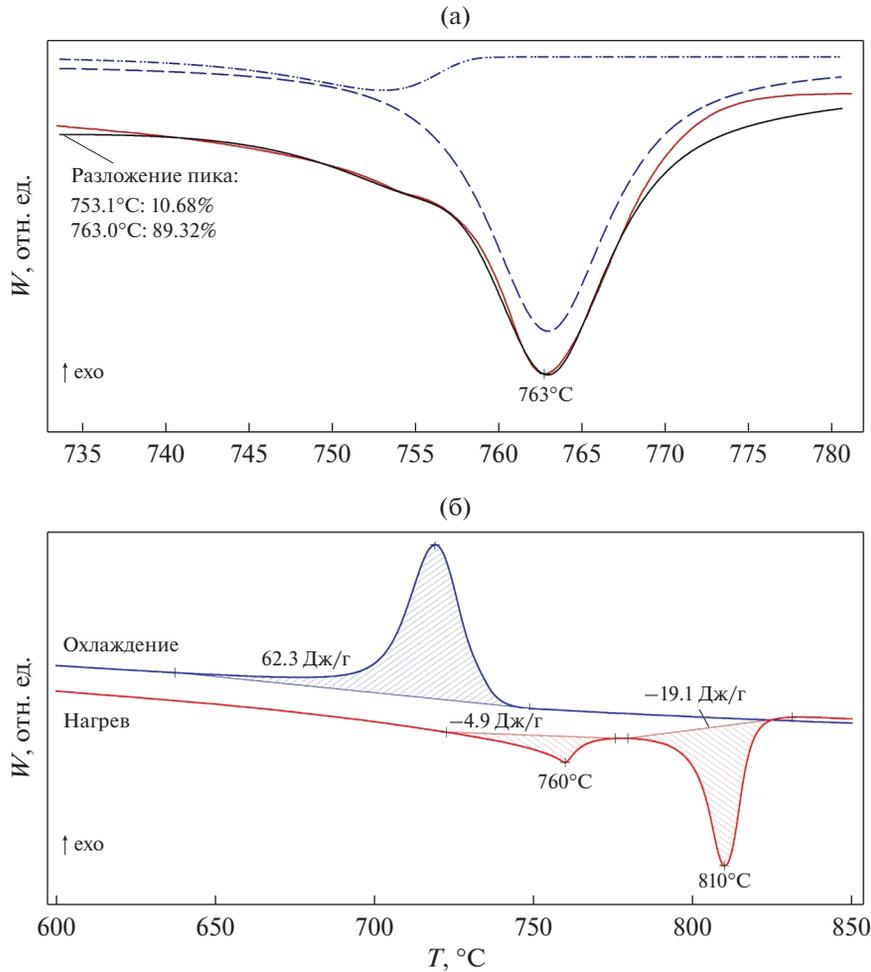
Сплавы  $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$  (где  $x = 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25$  ат. %) были выплавлены из металлов чистотой не хуже 99.99% в алуноводных тиглях методом индукционной плавки в атмосфере аргона. Для получения гомогенного состояния образцы отжигали в течение 50 ч при  $T = 1100^\circ\text{C}$  в вакууме с по-

следующей закалкой в воду. Для измерений были подготовлены образцы в виде дисков диаметром 5 мм и толщиной 1.2–1.5 мм, масса образцов с различным содержанием Ni составляла 120–150 мг.

Тепловые свойства исследуемых образцов определяли по кривым ДСК, полученным на калориметре STA 449 F3 Jupiter (Netzsch) в атмосфере аргона при нагреве и охлаждении в интервале температур  $30$ – $900^\circ\text{C}$  со скоростями 5, 10 и  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Обработку кривых ДСК и определение величин тепловых эффектов проводили с использованием программного обеспечения NETZSCH Proteus<sup>®</sup> для термического анализа. Температурную шкалу калибровали по точкам плавления индия ( $156.5^\circ\text{C}$ ), висмута ( $271.3^\circ\text{C}$ ), цинка ( $419.4^\circ\text{C}$ ) и серебра ( $660.2^\circ\text{C}$ ). ДСК-эксперименты в режиме термоциклирования выполняли для образцов с содержанием Ni 5 и 15 ат. % в диапазоне температур от 30 до  $900^\circ\text{C}$  со скоростью сканирования  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали рентгеновские исследования, исходное состояние всех образцов, закаленных от температуры  $1100^\circ\text{C}$  из области существования  $\gamma$ -фазы, представляет собой ОЦК-фазу с уширенными линиями, что соответствует  $\alpha$ -фазе мартенсита. Для того чтобы убедиться, что полученное состояние является равновесным, была проведена серия повторяющихся экспериментов при нагреве до  $860^\circ\text{C}$  и последующем охлаждении до  $100^\circ\text{C}$ . Кривые ДСК (поток тепла  $W$  в зависимости от температуры  $T$ ) для полиморфных переходов  $\gamma \leftrightarrow \alpha$  в образце  $\text{Fe}_{95}\text{Ni}_5$  в режиме термоциклирования при скорости нагрева и охлаждения образца  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  приведены на рис. 1. В ходе повторяющихся циклов нагрев – охлаждение форма кривых ДСК, положение пиков и величины тепловых



**Рис. 2.** Разложение эндотермического пика при нагреве образца Fe<sub>95</sub>Ni<sub>5</sub> со скоростью 5°C/мин. Красная линия – эксперимент, черная линия – результат аппроксимации, штриховые линии – подпики. (а) Изменение сигнала ДСК при нагреве и охлаждении образца Fe<sub>97</sub>Ni<sub>3</sub> со скоростью 10°C/мин (б).

эффектов практически не изменяются. Измеряемая абсолютная величина экзотермического эффекта при прямом  $\gamma \rightarrow \alpha$ -переходе в 1.5 раза больше величины эндотермического эффекта при обратном  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращении.

На рис. 2а показан эндотермический пик образца Fe<sub>95</sub>Ni<sub>5</sub> при скорости нагрева 5°C/мин в увеличенном масштабе. Видно, что его можно представить, как суперпозицию двух пиков с минимумами при температурах 753 и 763°C. Соотношение парциальных площадей этих пиков равно ~0.1. Первый пик соответствует переходу  $\alpha$ -фазы в парамагнитное состояние при температуре Кюри  $T_C = 753^\circ\text{C}$ , второй пик соответствует структурному  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращению. При нагреве образца Fe<sub>97</sub>Ni<sub>3</sub> (рис. 2б) магнитный и структурный переходы протекают независимо друг от друга. Переход  $\alpha$ -фазы в парамагнитное состояние наблюдается при  $T_C = 760^\circ\text{C}$ . При этой температуре на кривой DSC появляется  $\lambda$ -образный эндотер-

мический пик, характерный для фазовых переходов 2-рода. При дальнейшем повышении температуры в сплаве происходит  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение, о чем свидетельствует более интенсивный  $\delta$ -образный эндотермический пик при 810°C. Из соотношения заштрихованных площадей пиков, соответствующих этим переходам видно, что тепловой эффект при магнитном фазовом переходе почти в 4 раза меньше по абсолютной величине теплового эффекта при  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращении. При охлаждении образца Fe<sub>97</sub>Ni<sub>3</sub> ферромагнитное упорядочение происходит в  $\gamma$ -фазе при той же  $T_C = 760^\circ\text{C}$ . Оно не сопровождается аномалией на кривой ДСК, но отчетливо наблюдается при измерении магнитной восприимчивости [31]. Превращение  $\gamma \rightarrow \alpha$  наблюдается при более низкой температуре, ему соответствует экзотермический максимум на кривой ДСК при 719°C. При охлаждении в интервале температур от 760 до 721°C  $\gamma$ -фаза оказывается ферромагнитной. Подробный

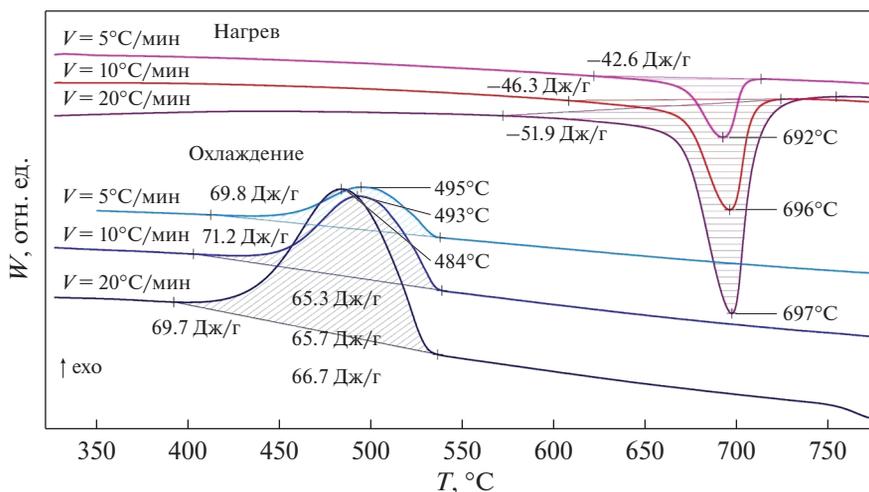


Рис. 3. Изменение сигнала ДСК при нагреве и охлаждении образца  $\text{Fe}_{90}\text{Ni}_{10}$  с разными скоростями сканирования: 5, 10 и  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

анализ кривых ДСК образцов  $\text{Fe}_{93}\text{Ni}_7$  и  $\text{Fe}_{90}\text{Ni}_{10}$ , снятых при скорости сканирования  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ , также позволяет выделить два подпика с температурами  $728$  и  $700^\circ\text{C}$  для магнитного перехода и  $731$  и  $695^\circ\text{C}$  для структурного перехода, для сплава с  $x = 7$  и  $x = 10$  соответственно. Следовательно, при концентрациях никеля до  $10$  ат. % магнитное разупорядочение и структурное  $\alpha \rightarrow \gamma$  превращение протекают независимо друг от друга.

В реальных условиях нагрева и охлаждения превращение совершается не при постоянной температуре, а в некотором интервале температур, который оказывается тем шире, чем больше скорость сканирования. Для всех составов были проведены измерения ДСК-сигнала при трех скоростях сканирования:  $5$ ,  $10$  и  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ . На рис. 3 приведены такие кривые для образца  $\text{Fe}_{90}\text{Ni}_{10}$ . С увеличением скорости нагрева наблюдается небольшое смещение эндотермического  $\delta$ -пика в область более высоких температур, а экзотермического – в область более низких температур. Для фазовых переходов 1-рода, в частности для полиморфного превращения, характерно наличие теплового гистерезиса. Из рис. 3 видно, что существует значительная разница между температурами экстремумов при нагреве и охлаждении, причем эта разница увеличивается с увеличением скорости сканирования. Наблюдаемый гистерезис может быть связан с гистерезисом фазового перехода  $T_{\text{tr}}$  и с тепловой инерционностью прибора, т.е. методической ошибкой  $\Delta T$ , поскольку температура экстремума  $T_{\text{extr}}$  на кривых ДСК всегда отличается от температуры перехода. Обусловлено это наличием термического сопротивления  $R_t$ , которое приводит к термическому запаздыванию – отставанию температуры образца от температуры нагревателя на величину  $\Delta T =$

$T_{\text{extr}} - T_{\text{tr}}$ . Чтобы устранить эту методическую ошибку и выделить гистерезис фазового перехода, необходимо воспользоваться следующей процедурой экстраполяции. Из работы [32] следует, что ошибка  $\Delta T$  пропорциональна скорости сканирования  $V$ , удельной теплоте перехода  $\Delta H$ , массе образца  $m$  и термическому сопротивлению  $R_t$ :

$$\Delta T = (2m\Delta HR_t V)^{1/2}. \quad (1)$$

Из этого соотношения видно, что при постоянном  $R_t$  для образцов одинаковой массы ожидается линейная зависимость  $\Delta T(V^{1/2})$ . При  $V \rightarrow 0$  разность  $\Delta T \rightarrow 0$  и  $T_{\text{extr}} \rightarrow T_{\text{tr}}$ . Следовательно, экстраполяция линейной зависимости  $T_{\text{extr}}(V^{1/2})$  к бесконечно малой скорости нагревания дает значение  $T_{\text{tr}}$ , а различие между истинными температурами, полученными при нагреве и охлаждении, дает  $\Delta T_{\text{tr}}$  – истинный гистерезис перехода. Для всех составов и скоростей сканирования были построены зависимости  $T_{\text{extr}}(V^{1/2})$ . На рис. 4 для примера приведены такие зависимости для образцов  $\text{Fe}_{93}\text{Ni}_7$  и  $\text{Fe}_{90}\text{Ni}_{10}$ . Экспериментальные температуры экстремумов в координатах  $T - V^{1/2}$  ложатся на прямые, а экстраполяция их к нулевой скорости нагрева позволяет определить истинные температуры экстремумов.

Критические температуры полиморфного превращения, т.е. температуры начала и конца  $\gamma \rightarrow \alpha$  и  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращений, определенные по методу двух касательных, приведены в табл. 1.

Результаты измерений и расчетов обобщены на диаграмме полиморфного превращения (рис. 5). На вставке к рис. 5 показана зависимость истинного гистерезиса перехода  $\Delta T_{\text{tr}}$  от содержания Ni в образце. Величина гистерезиса увеличивается от  $75^\circ\text{C}$  в образце  $\text{Fe}_{97}\text{Ni}_3$  до  $310^\circ\text{C}$  в образце  $\text{Fe}_{85}\text{Ni}_{15}$ .

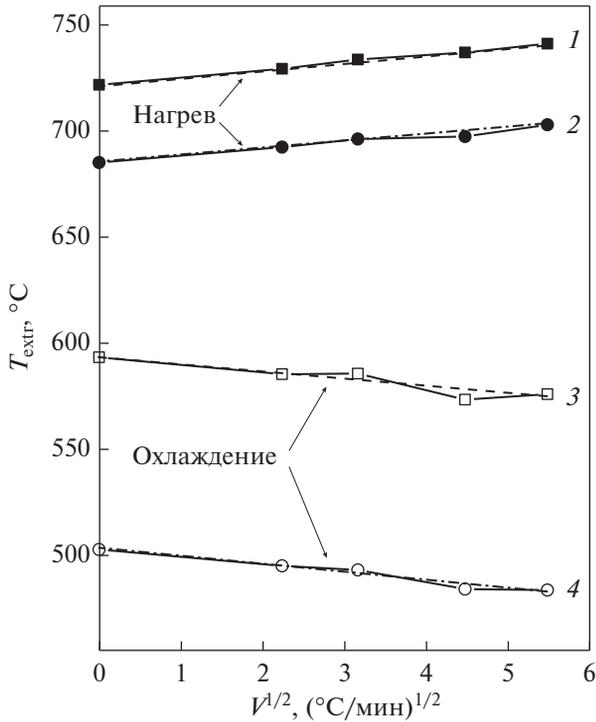


Рис. 4. Зависимости  $T_{\text{extr}}$  для образцов  $\text{Fe}_{93}\text{Ni}_7$  (1 и 3) и  $\text{Fe}_{90}\text{Ni}_{10}$  (2 и 4) от скорости сканирования ( $V^{1/2}$ ).

Такой значительный гистерезис характерен для фазовых переходов 1-рода. При нагреве  $\alpha$ -фаза теряет устойчивость и переходит в аустенитную  $\gamma$ -фазу на линии, обозначенной А, точки которой соот-

Таблица 1. Температуры начала  $M_s$  и конца  $M_f$  прямого мартенситного превращения, начала  $A_s$  и конца  $A_f$  обратного мартенситного превращения, а также величины  $\Delta M = M_s - M_f$  и  $\Delta A = A_f - A_s$

x, ат. %	Температура, °C					
	$M_s$	$M_f$	$\Delta M$	$A_s$	$A_f$	$\Delta A$
3	734	702	32	798	818	20
5	673	615	58	748	771	23
7	621	558	63	713	745	32
10	536	453	83	673	708	35
15	349	251	98	615	653	38
20	202	116	86	557	602	45
25				469	535	66

ветствуют экстремумам эндотермических пиков на кривых ДСК. При охлаждении  $\gamma$ -фаза переходит в  $\alpha$ -фазу на линии, обозначенной М, точки которой соответствуют максимумам экзотермических пиков. Данные по температуре превращения для чистого железа взяты из [33]. Черными ромбами на рис. 5 обозначена температура Кюри, определенная из кривых ДСК для образцов с  $x = 3, 5, 7$  и 10 ат. %. Эти значения  $T_C$  хорошо согласуются с данными, полученными нами ранее [31] из измерений магнитной восприимчивости. Температуры  $\alpha \rightarrow \gamma$  и  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращений линейно уменьшаются с увеличением концентрации Ni в образцах с концентрацией никеля от 3 до 15 ат. %, при больших концентрациях зависимость перестает быть линейной, что может быть связано с концентрационным расслоением в образцах с  $x = 20$  и 25 на области, обогащенные железом или никелем [31].

Следует отметить, что данная диаграмма полиморфного превращения является метастабильной.

Равновесное фазовое состояние сплавов  $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$  ( $x < 25$ ), соответствующее расчетным диаграммам фазовых равновесий, представленным, например, в [12] и [13], как правило, не реализуется в экспериментальных условиях быстрого охлаждения, поскольку диффузионные процессы в сплавах Fe–Ni при температурах ниже 500°C крайне замедлены. Поэтому, по нашему мнению, в справочниках по фазовым диаграммам, наряду с равновесной диаграммой сплавов Fe–Ni, должна присутствовать диаграмма мартенситного превращения, приведенная на рис. 5.

На рис. 6 приведена зависимость величины теплового эффекта  $\Delta H$  фазового перехода  $\alpha \leftrightarrow \gamma$ , полученная путем вычитания базовой линии из площади под пиком на кривой ДСК, от концентрации Ni в образце. Для удобства сравнения на графике приведена обратная величина эндотермического теплового эффекта при нагревании. Оценка величины теплового эффекта полиморфного превращения для образцов с  $x = 3, 5, 7, 10$  проводилась с учетом вклада от магнитного перехода в площадь под экстремумом. В интервале концентраций никеля от 5 до 15 ат. % тепловой эффект  $\gamma \rightarrow \alpha$ -перехода в 1.5 раза больше теплоты  $\alpha \rightarrow \gamma$ -перехода. Определяемый методом ДСК тепловой эффект полиморфного превращения увеличивается при увеличении скорости сканирования по температуре. Для расчета движущей силы мартенситного превращения Ghosh и Olson разработали многокомпонентную базу данных kMART (kinetics of MARTensitic Transformation) [28]. Данная база позволяет рассчитывать температуру начала и тепловой эффект  $\gamma \leftrightarrow \alpha$ -полиморфного превращения. Расчетные данные для сплавов Fe–Ni хорошо согласуются с полученными нами экспериментальными значениями.

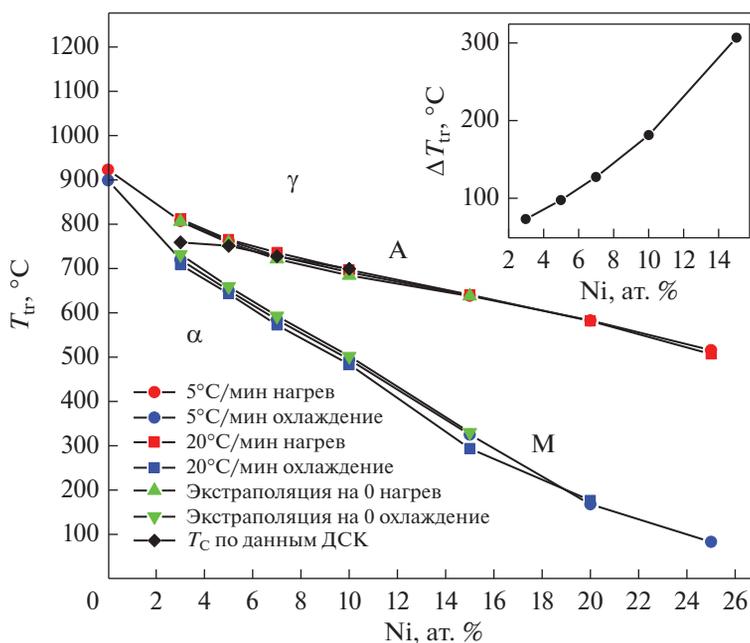


Рис. 5. Диаграмма полиморфного превращения сплавов Fe–Ni по данным калориметрических измерений с различными скоростями сканирования, а также рассчитанные истинные температуры переходов. На вставке показана зависимость истинного гистерезиса перехода  $\Delta T_{tr}$  от содержания Ni.

По данным изменения температуры экстремумов при изменении скорости нагревания (см. рис. 3) можно оценить энергию активации  $E_a$  полиморфного превращения по методу Киссинджера [34]:

$$\ln(V/T_{\max}^2) = -E_a/RT_{\max} + \text{const}, \quad (2)$$

где  $V$  – скорость нагревания,  $R$  – газовая постоянная,  $T_{\max}$  – температура пика на кривой ДСК.

Зависимость Киссинджера  $\ln(V/T_{\max}^2)$  от  $1/T_{\max}$  представляет собой прямую линию (рис. 7), а энергия активации вычисляется исходя из тангенса угла наклона этой прямой (рис. 8). Такая оценка возможна для программ линейного нагрева в сплавах с концентрацией никеля от 3 до 15 ат. %, в которых при увеличении скорости сканирования наблюдается смещение температуры эндотермического минимума в область более высоких температур. При концентрациях Ni больше 15 ат. % зависимость перестает быть линейной, по-видимому, вследствие расслоения твердого раствора на области, обогащенные железом и/или никелем, и энергия активации по методу Киссинджера не может быть определена.

Эффекты концентрационного расслоения в сплавах Fe–Ni наблюдались нами ранее при исследовании температурных зависимостей намагниченности [31]. Высокие значения  $E_a$  являются следствием того, что скорость нагрева слабо влияет на температуру экстремума при полиморф-

ном превращении, что характерно для процессов, в которых преобладают бездиффузионные механизмы фазовой трансформации.

На рис. 8 можно выделить три концентрационные области в Fe–Ni сплавах. В области малых (3 ат. %) и больших (15 ат. %) концентраций  $x$  энергия активации достигает значений

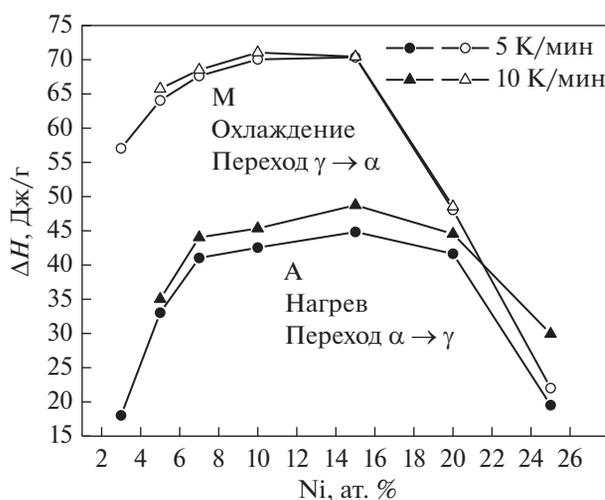


Рис. 6. Зависимость абсолютной величины теплового эффекта фазового перехода от концентрации Ni в образцах, сканированных со скоростями 5 и 10°C/мин.

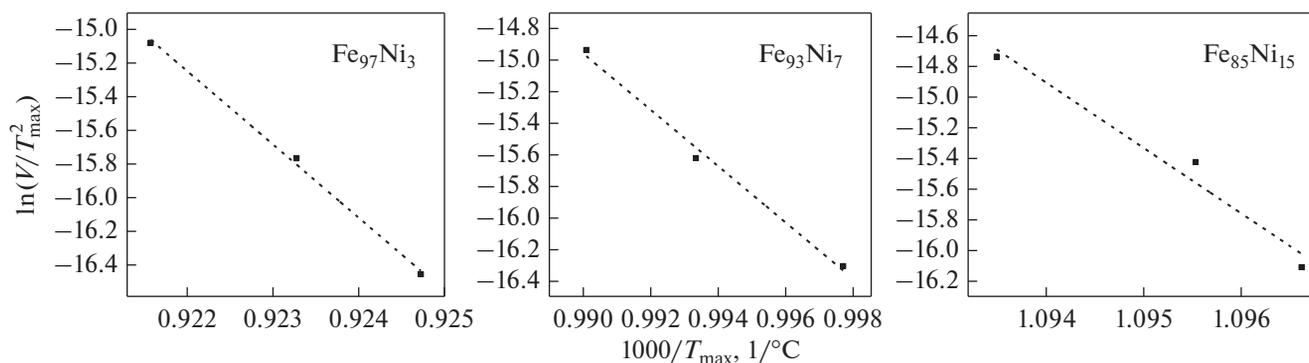


Рис. 7. Зависимость Киссинджера для сплавов с содержанием Ni – 3, 7 и 15 ат. %.

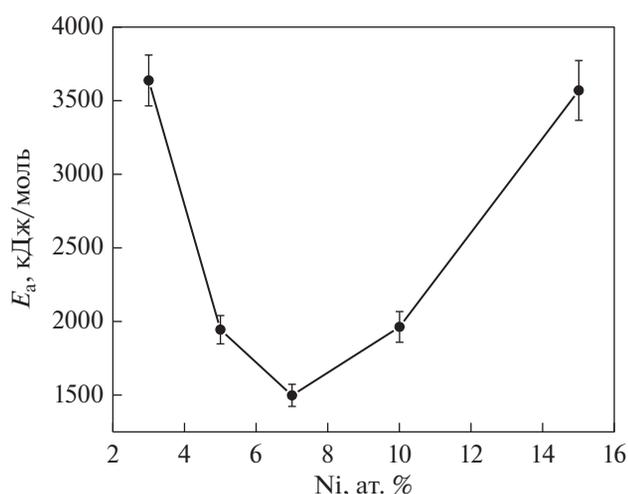


Рис. 8. Энергия активации фазового  $\alpha \rightarrow \gamma$  перехода в сплавах Fe<sub>100-x</sub>Ni<sub>x</sub> ( $x \leq 15$ ).

3650 кДж/моль. При промежуточных концентрациях от 5 до 10 ат. % энергия активации имеет относительно низкие значения, 1500–2000 кДж/моль, а при больших концентрациях снова возрастает. Согласно существующим представлениям, по мере увеличения содержания никеля механизм реализации полиморфного превращения изменяется от нормального (до 3–5 ат. % Ni), затем массивного (или бейнитного, до 10 ат. %), затем бездиффузионного мартенситного. По-видимому, при бейнитном превращении диффузионные процессы начинают более активно участвовать в фазовой трансформации, что соответствует наиболее низким значениям энергии активации.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы тепловые эффекты в сплавах Fe<sub>100-x</sub>Ni<sub>x</sub> ( $x \leq 25$ ). Показано, что структурное  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение при охлаждении и об-

ратное  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение при нагреве сопровождаются  $\delta$ -образными пиками тепловыделения, характерными для фазовых переходов первого рода. Определены тепловые эффекты и температуры мартенситных превращений. С ростом содержания Ni гистерезис мартенситного превращения увеличивается.

В сплавах с  $x \leq 10$  обнаружены дополнительные  $\lambda$ -образные аномалии, температуры которых совпадают с температурами Кюри, определенными при исследовании магнитной восприимчивости сплавов. Превращение  $\alpha \rightarrow \gamma$  при нагреве этих сплавов, как и в чистом Fe, происходит в парамагнитной фазе. В сплаве Fe<sub>97</sub>Ni<sub>3</sub> магнитный и структурный переходы происходят независимо друг от друга, мартенситное  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение при охлаждении происходит в ферромагнитной фазе.

Рассчитана величина энергии активации методом Киссинджера. Высокие значения энергии активации свидетельствуют о протекании в системе Fe<sub>100-x</sub>Ni<sub>x</sub> ( $x \leq 15$ ) процессов, в которых преобладают бездиффузионные механизмы фазовой трансформации.

При концентрациях Ni больше 15 ат. % зависимость перестает быть линейной, по-видимому, вследствие расслоения твердого раствора на зоны, обогащенные железом и/или никелем.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (Шифр “Магнит”, № 122021000034-9).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tian L.Y., Eriksson O., Vitos L. Pressure effect on the order-disorder transformation in L1<sub>0</sub> FeNi // Sci. Rep. 2020. V. 10. P. 1–7.
2. Chen J., Li P., Lin E.E. A molecular dynamics study on the mechanical properties of Fe-Ni alloy nanowires and their temperature dependence // RSC Adv. 2020. V. 10. P. 40084–40091.

3. *Srakaew N., Jantaratana P., Nipakul P., Sirisathitkul C.* Structural and magnetic properties of  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$  alloys synthesized using Al as a reducing metal // *JMMM*. 2017. V. 435. P. 201–205.
4. *Fukui D., Nakada N., Onaka S.* Internal residual stress originated from Bain strain and its effect on hardness in Fe–Ni martensite // *Acta Mater.* 2020. V. 196. P. 660–668.
5. *Poteryaev A.I., Skorikov N.A., Anisimov V.I., Korotin M.A.* Magnetic properties of  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$  alloy from CPA + DMFT perspectives // *Phys. Rev. B*. 2016. V. 93. P. 1–7.
6. *Tian L.Y., Gutfleisch O., Eriksson O., Vitos L.* Alloying effect on the order–disorder transformation in tetragonal FeNi // *Sci. Rep.* 2021. V. 11. P. 1–9.
7. *Сагарадзе В.В., Катаева Н.В., Завалишин В.А., Шабашов В.А., Козлов К.А., Ключкина М.Ф.* Условия нарушения концентрационной однородности Fe–Ni-инваров // *ФММ*. 2021. Т. 122. № 10. С. 1042–1048.
8. *Кащенко М.П., Кащенко Н.М., Чащина В.Г.* Динамическая теория влияния сильного магнитного поля на мартенситное превращение в сталях при размерах зерна аустенита вблизи критического значения // *ФММ*. 2021. Т. 122. № 1. С. 53–60.
9. *Золотаревский И.В., Шетинина М.О., Золотаревский А.И.* Мартенситное превращение в сильных магнитных полях в сплавах Fe–Ni, легированных хромом, марганцем и углеродом // *ФММ*. 2021. Т. 122. № 2. С. 138–144.
10. *Cacciamani G., Dinsdale A., Palumbo M., Pasturel A.* The Fe–Ni system: Thermodynamic modelling assisted by atomistic calculations // *Intermetallics*. 2010. V. 18. P. 1148–1162.
11. *Wang Y., Li K., Soisson F., Becquart C.S.* Combining DFT and CALPHAD for the development of on-lattice interaction models: The case of Fe–Ni system // *Phys. Rev. Mater.* 2020. V. 4. P. 113801–1–13.
12. *Ohnuma I., Shimenouchi S., Otomi T., Ishida K., Kainuma R.* Experimental determination and thermodynamic evaluation of low-temperature phase equilibria in the Fe–Ni binary system // *Calphad*. 2019. V. 67. P. 101677–1–9.
13. *Okamoto H.* Supplemental Literature Review of Binary Phase Diagrams: Au–La, Ce–Pt, Co–Pt, Cr–S, Cu–Sb, Fe–Ni, Lu–Pd, Si–Te, Ta–V, and V–Zn // *J. Phase Equilibria Diffus.* 2019. V. 40. P. 743–756.
14. *Hansen M., Anderko K.* Constitution of Binary Alloys // McGraw-Hill. 1958. 1305 p.
15. *Chamberod A., Laugier J., Penisson J.M.* Electron irradiation effects on iron-nickel invar alloys // *J. Magn. Mater.* 1979. V. 10. P. 139–144.
16. *Kubaschewski O.* Iron binary phase diagram // Springer. N.Y. 1982. P. 73–78.
17. *Massalski T.B., Okamoto H., Subramanian P.R., Kacprzak L.* Binary Alloy Phase Diagrams, 2 Edition // ASM International. Materials Park, OH. 1990.
18. *Swartzendruber L.J., Itkin V.P., Alcock C.B.* The Fe–Ni (Iron–Nickel) system // *J. Phase Equilibria*. 1991. V. 12. № 3. P. 288–312.
19. *Honda K., Miura S.* On the determination of the heterogeneous field in the system Fe–Ni // *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.* 1927. V. 16. P. 745–753.
20. *Owen E.A., Sully A.H.* The Equilibrium Diagram of Iron–Nickel Alloys // *Philosophical Magazine*. 1939. V. 27. P. 634–636.
21. *Owen E.A., Liu Y.H.* Further X-Ray Study of the Equilibrium Diagram of the Iron–Nickel Alloy // *J. Iron Steel Inst.* 1949. V. 123. P. 132–136.
22. *Jones F.N., Pumphrey W.I.* Free energy and metastable states in the iron–nickel and iron–manganese systems // *J. Iron Steel Inst.* 1949. V. 163. P. 121–131.
23. *Kaufman L., Morris C.* The Martensitic Transformation in the Iron–Nickel System // *JOM*. 1956. V. 8. № 10. P. 1393–1401.
24. *Wilson E.A.* Gamma – alpha Transformation in Fe, Fe–Ni and Fe–Cr Alloys // *Metal Sci.* 1984. V. 18. № 10. P. 471–484.
25. *Mirzayev D.A., Morozov O.P., Shteynberg M.M.* The  $\gamma \rightarrow \alpha$  transformation in iron and its alloys // *Phys. Met. Metallogr.* 1973. V. 6. P. 99–105.
26. *Reuter K.B., Williams D.B., Goldstein J.I.* Determination of the Fe–Ni Phase Diagram below 400°C // *Metall. Trans. A*, 1989. V. 20. № 4. P. 719–725.
27. *Dinsdale A.T.* SGTE data for pure elements // *Calphad*. 1991. V. 15. № 4. P. 317–425.
28. *Ghosh G., Olson G.B.* Computational Thermodynamics and the Kinetics of Martensitic Transformation // *J. Phase Equilibria*. 2001. V. 22. № 3. P. 199–207.
29. *Scheil E., Normann W.* Investigation of the thermodynamics of the  $\alpha$ – $\gamma$  transformation in iron–nickel alloy // *Arch. Eisenhüttenwes.* 1959. V. 30. № 12. P. 751–754.
30. *Спивак Л.В., Щепина Н.Е.* Калориметрические эффекты при структурно-фазовых превращениях в металлах и сплавах // *ФММ*. 2020. Т. 121. № 10. С. 1059–1087.
31. *Mushnikov N.V., Popov A.G., Gaviko V.S., Protasov, Kleinerman N.M., Golovnya O.A., Naumov S.P.* Peculiarities of phase diagram of Fe–Ni system at Ni concentrations 0–20 at % // *Acta materialia* (принята в печать).
32. *Illers K.H.* Die Ermittlung Des Schmelzpunktes von Kristallinen Polymeren Mittels Wärmeflusskalorimetrie (DSC) // *Europ. Polymer J.* 1974. V. 10. P. 911–916.
33. *Спивак Л.В., Щепина Н.Е.* Особенности полиморфных превращений в железе и цирконии // *ЖТФ*. 2020. Т. 90. № 7. С. 1145–1150.
34. *Kissinger H.E.* Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis // *Analytical Chemistry*. 1957. V. 29. № 11. P. 1702–1706.

---

---

**СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
И ДИФФУЗИЯ**

---

---

УДК 620.186.5

**РОСТ ЗЕРНА ПРИ ОТЖИГЕ ЖЕЛЕЗА, ДЕФОРМИРОВАННОГО ПРИ 250°C  
МЕТОДОМ СДВИГА ПОД ДАВЛЕНИЕМ**© 2022 г. К. Е. Шугаев<sup>а</sup>, М. В. Дегтярев<sup>а</sup>, Л. М. Воронова<sup>а</sup> \*, Т. И. Чашухина<sup>а</sup><sup>а</sup>Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия\*e-mail: [highpress@imp.uran.ru](mailto:highpress@imp.uran.ru)

Поступила в редакцию 24.06.2022 г.

После доработки 20.07.2022 г.

Принята к публикации 29.07.2022 г.

Методами сканирующей электронной микроскопии и дюротрии исследована рекристаллизация чистого железа, деформированного при 250°C сдвигом под давлением. Полнота протекания динамической рекристаллизации оказывает влияние на последующую статическую рекристаллизацию: в структуре смешанного типа (образованной дислокационными ячейками и отдельными рекристаллизованными зёрнами) заметный рост зерна начинается при температуре на 100°C ниже, чем в субмикроструктурной (СМК) структуре (состоящей из зёрен, полученных в результате динамической рекристаллизации). Неоднородность структуры, созданной в условиях динамической рекристаллизации, обуславливает ее низкую термическую стабильность. В СМК структуре выявлена склонность к вторичной рекристаллизации.

*Ключевые слова:* железо, деформация, динамическая рекристаллизация, статическая рекристаллизация, структура

DOI: 10.31857/S0015323022600757

**ВВЕДЕНИЕ**

Термическую стабильность структуры можно охарактеризовать температурой начала быстрого роста зерна и скоростью роста зерна при нагреве. Благодаря высокой запасенной энергии, ультрадисперсная структура деформационного происхождения в однофазных чистых металлах имеет достаточно низкую температуру рекристаллизации [1]. Но рекристаллизация может развиваться путем быстрого роста отдельных центров [2–5] либо путем совершенствования границ и формы кристаллитов в условиях низкой скорости их роста [6]. В первом случае можно говорить о низкой, а во втором — о высокой термической стабильности ультрадисперсной структуры. Характер роста рекристаллизованного зерна зависит как от самого материала, так и от типа созданной в нем деформационной ультрадисперсной структуры, обусловленной релаксационными процессами, доминирующими при деформационно-термической обработке.

Например, в железе при деформации сдвигом под давлением при комнатной температуре может быть получена субмикроструктурная (СМК) структура, характеризующаяся однородным распределением дефектов и отсутствием преимущественной ориентировки микрокристаллитов и обладающая наиболее высокой тер-

мической стабильностью в сравнении со структурами других типов, которые можно получить, применив пластическую деформацию при комнатной температуре [7]. Ряд исследователей, например [8], считают, что СМК-структура формируется по механизму непрерывной динамической рекристаллизации (ДР), независимо от температуры деформации, и при отжиге такой структуры происходит непрерывная статическая рекристаллизация, приводящая к совершенствованию структуры без значительного укрупнения зерна. Другие, например [9], полагают, что механизм непрерывной ДР реализуется при температуре ниже  $0.5T_{пл}$ , а при более высокой температуре — прерывистой ДР.

Большая пластическая деформация при повышенной температуре в сравнении с холодной деформацией должна приводить к формированию более совершенной зеренной структуры, образованию тройных стыков зёрен, которые сдерживают рост зерна. Последнему способствует также меньшая запасенная энергия деформации. Поэтому можно ожидать достаточно высокой термической стабильности ультрадисперсной структуры железа, полученной при температуре деформации ниже  $0.5T_{пл}$ . Публикации показывают интерес исследователей к большой деформации железа и низкоуглеродистых сталей при повышенной температуре [10–15]. Однако нам неиз-

вестны результаты исследования термической стабильности такой структуры.

Целью настоящей работы явилось исследование термической стабильности при отжиге ультрадисперсной структуры чистого железа, созданной путем большой деформации сдвигом под давлением при температуре  $0.3T_{пл}$  (250°C).

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Чистое железо (99.97% Fe) деформировали при 250°C методом сдвига под высоким давлением в наковальнях Бриджмена. Подробно эксперимент описан в работе [16]. Образцы до деформации имели диаметр 5 мм и толщину 0.3 мм. Деформацию осуществляли под давлением 8 ГПа, со скоростью 0.3 об./мин. Угол поворота наковальни составил 45° и  $2 \times 360^\circ$  (2 оборота). Истинную деформацию ( $e$ ) рассчитывали с учетом угла поворота наковальни, расстояния от центра образца (оси вращения) и осадки, которая также зависела от расстояния до центра образца [7]. На расстоянии 1 мм от центра расчетные значения истинной деформации составили при угле поворота 45° – 2.2, а после 2 оборотов – 6.9. Результаты исследования сравнивали с результатами, полученными при деформации Fe того же состава сдвигом под давлением при 20°C с углом поворота наковальни 60° и 5 оборотов [7]. После поворота наковальни на 60° истинная деформация на расстоянии от оси вращения 1.5 мм составила 4, а после 5 оборотов  $e = 7.8$  [7]. Погрешность, связанная с разбросом значений толщины образцов на одинаковом расстоянии от центра, во всех случаях не превышала  $\Delta e = \pm 0.2$ .

Деформированные образцы отжигали в вакуумной печи ( $10^{-5}$  Па) при температурах от 350 до 650°C с шагом 100°C. Продолжительность изотермической выдержки составляла 1 ч.

Твердость измеряли на твердомере МЕТОЛАБ 502 при нагрузке 0.5 Н по двум взаимно перпендикулярным диаметрам с шагом 0.25 мм. Значения твердости, измеренные на одинаковом расстоянии от центра образца, усредняли. Погрешность определения твердости не превышала 5%.

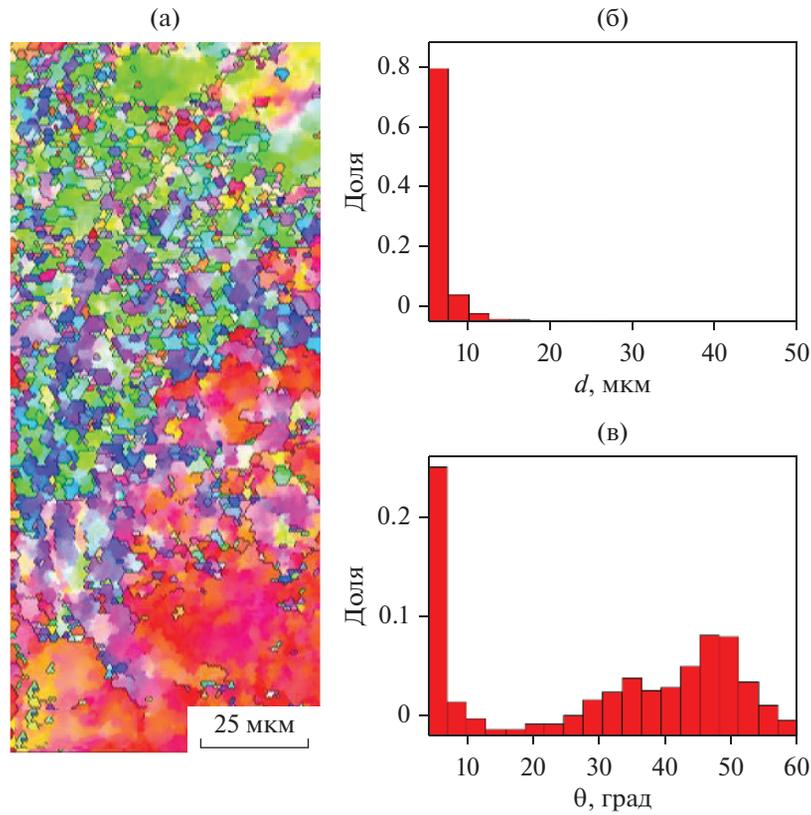
Структурные исследования осуществляли в плоскости сдвига с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) QUANTA\_200 Philips с приставкой EDAX/TSL для анализа дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) при ускоряющем напряжении 25 кВ. EBSD-анализ структуры (размеры зерен, их ориентировку, спектр углов разориентировки границ, долю рекристаллизованной структуры и плотность дислокаций) проводили на расстоянии  $1.00 \pm 0.25$  мм от центра образца. В зависимости от размера элементов структуры изменяли шаг сканирования от 0.15 до 5 мкм. Перед EBSD-исследованием образ-

цы подвергали шлифовке и электролитической полировке. Из рассмотрения были исключены точки с индексом конфиденциальности (CI) ниже 0.1 [17] и зерна, содержащие менее 2 пикселей. Границы с углом разориентировки меньше 15° относили к малоугловым (МУГ), а больше 15° – к большеугловым (БУГ) [18]. Средний размер зерна оценивали по методу секущих. Долю рекристаллизованной структуры определяли по данным о разбросе ориентировки в пределах зерна (GOS), к рекристаллизованным относили зерна с  $GOS < 2.5^\circ$  [17]. Плотность геометрически необходимых дислокаций определяли по формуле из [19]:  $\rho_{GND} = \alpha \theta_{КАМ} / (bx)$ , где  $\alpha$  – постоянная (для ОЦК  $\alpha = 2$ ),  $b$  – вектор Бюргерса (для железа 0.25 нм [20]),  $x$  – шаг сканирования,  $\theta_{КАМ}$  – средняя кернел-разориентация, определенная как средний угол разориентировки между выбранной точкой (пикселем) и всеми соседними пикселями во второй координационной сфере (в рад.).

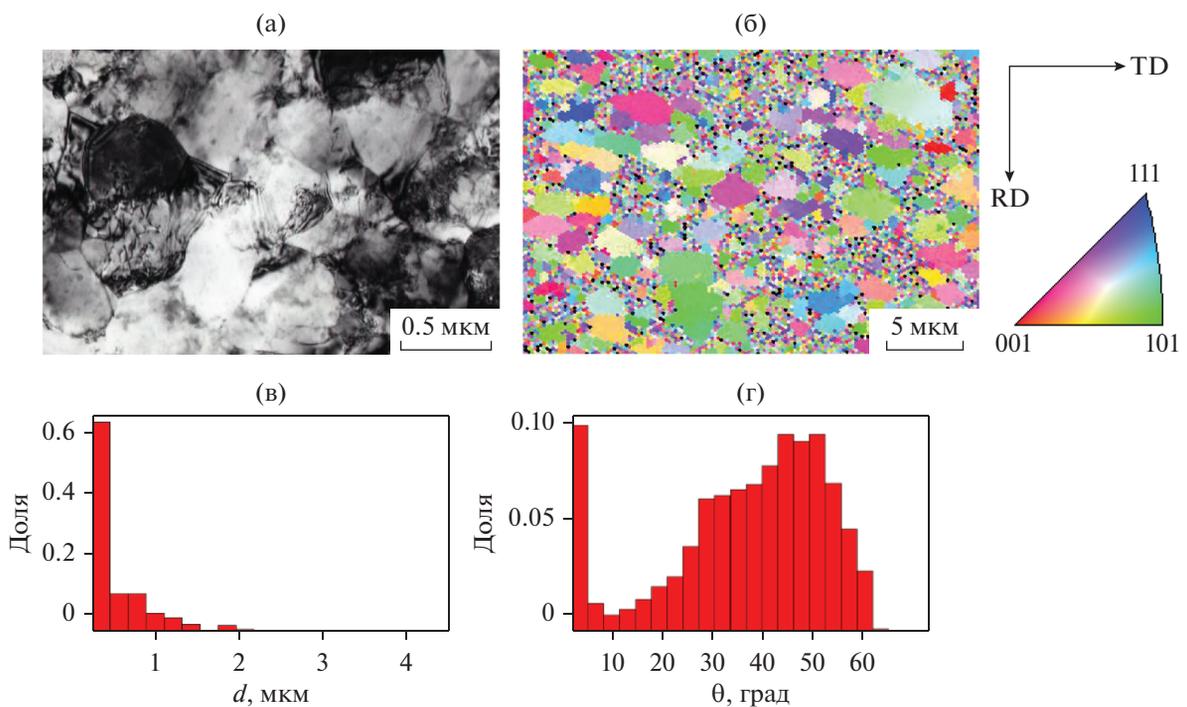
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика структуры, полученной в результате деформации при повышенной температуре, представлена на рис. 1, 2. После деформации с углом поворота 45° структура очень неоднородна (рис. 1). Присутствуют области слабо разориентированной структуры, в которой ориентировка меняется постепенно. Поскольку материал перед деформацией имел крупнозернистую структуру (средний размер зерна 200 мкм), без преимущественной ориентировки, области слабо разориентированной структуры также ориентированы произвольно. Протяженность таких областей достигает десятков микрометров (нижняя часть рис. 1а и 1б). Кроме того, наблюдаются дисперсные динамически рекристаллизованные зерна с БУГ. На гистограмме распределения элементов структуры по размерам пик в области малых размеров (около 2 мкм на рис. 1б) соответствует этим зернам. На распределении границ по углам разориентировки (рис. 1в) наблюдаются два пика: один высокий в области МУГ, соответствующий областям слабо разориентированной структуры, и второй низкий, в области больших углов, соответствующий динамически рекристаллизованным зернам. Средний угол разориентировки составляет 29°. Такую структуру смешанного типа будем в дальнейшем называть смешанной структурой, аналогично структуре, полученной в результате деформации при комнатной температуре с поворотом наковальни 60° и образованной дислокационными ячейками и микрокристаллитами [7].

После деформации на 2 оборота наковальни ( $e = 6.9$ ) структура полностью состоит из динамически рекристаллизованных зерен (рис. 2а, 2б). Распределение зерен по размерам однородное,



**Рис. 1.** Характеристика исходной структуры железа, деформированного при 250°C с углом поворота наковальни 45°: ориентационная карта с нанесенными БУГ (а), гистограммы распределения зерен по размерам (б) и границ по углам разориентировки (в) (СЭМ).

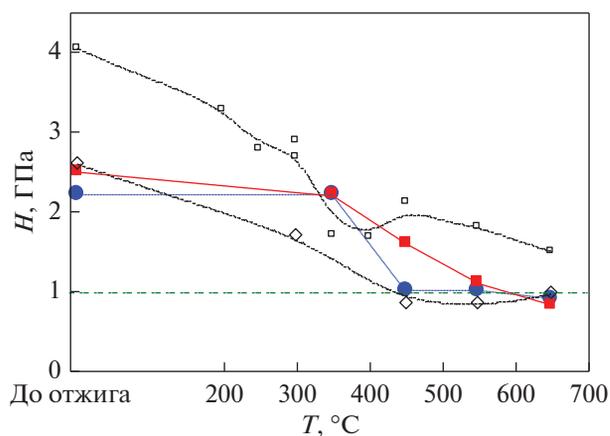


**Рис. 2.** Характеристика исходной структуры железа, деформированного при 250°C на 2 оборота наковальни: а – тонкая структура (ПЭМ); б – ориентационная карта; в, г – гистограммы распределения зерен по размерам и границ по углам разориентировки соответственно (СЭМ).

средний размер зерна составляет 0.5 мкм (рис. 2в). На гистограмме распределения границ по углам разориентировки существенно увеличивается доля БУГ, но при этом пик в области МУГ сохраняется (рис. 2г). Средний угол разориентировки составляет 37°. Следует отметить, что из-за ДР при размерной однородности структуры различается дефектность отдельных зерен: присутствуют как наклепанные зерна, так и чистые зерна без дислокаций (рис. 2а). В дальнейшем эту структуру условно будем называть СМК, подобно состоящей из микрокристаллитов структуре, полученной деформацией при комнатной температуре на 5 оборотов наковальни.

На рис. 3 приведены зависимости твердости от температуры отжига железа с различной исходной структурой, созданной деформацией как при 250°C, так и при 20°C. В первом случае снижение твердости до значений твердости недеформированного железа наблюдается с увеличением температуры отжига в интервале 450–550°C, что свидетельствует о развитии рекристаллизации. При этом снижение твердости СМК-железа происходит медленнее, чем железа со смешанной структурой. В то же время СМК-структура, полученная при 20°C, такого полного разупрочнения не допускает: после отжига при 650°C, 1ч твердость остается выше твердости недеформированного железа.

Структурные исследования подтверждают протекание рекристаллизации в ходе отжига железа, деформированного при 250°C. На рис. 4 приведены ориентационные карты с нанесенной схемой БУГ, полученные с железа с разной исходной структурой, позволяющие качественно оценить структурные изменения при отжиге. После отжига при 350°C структура мало меняется. При более высокой температуре наблюдается рост зерна для обоих исходных состояний. После от-



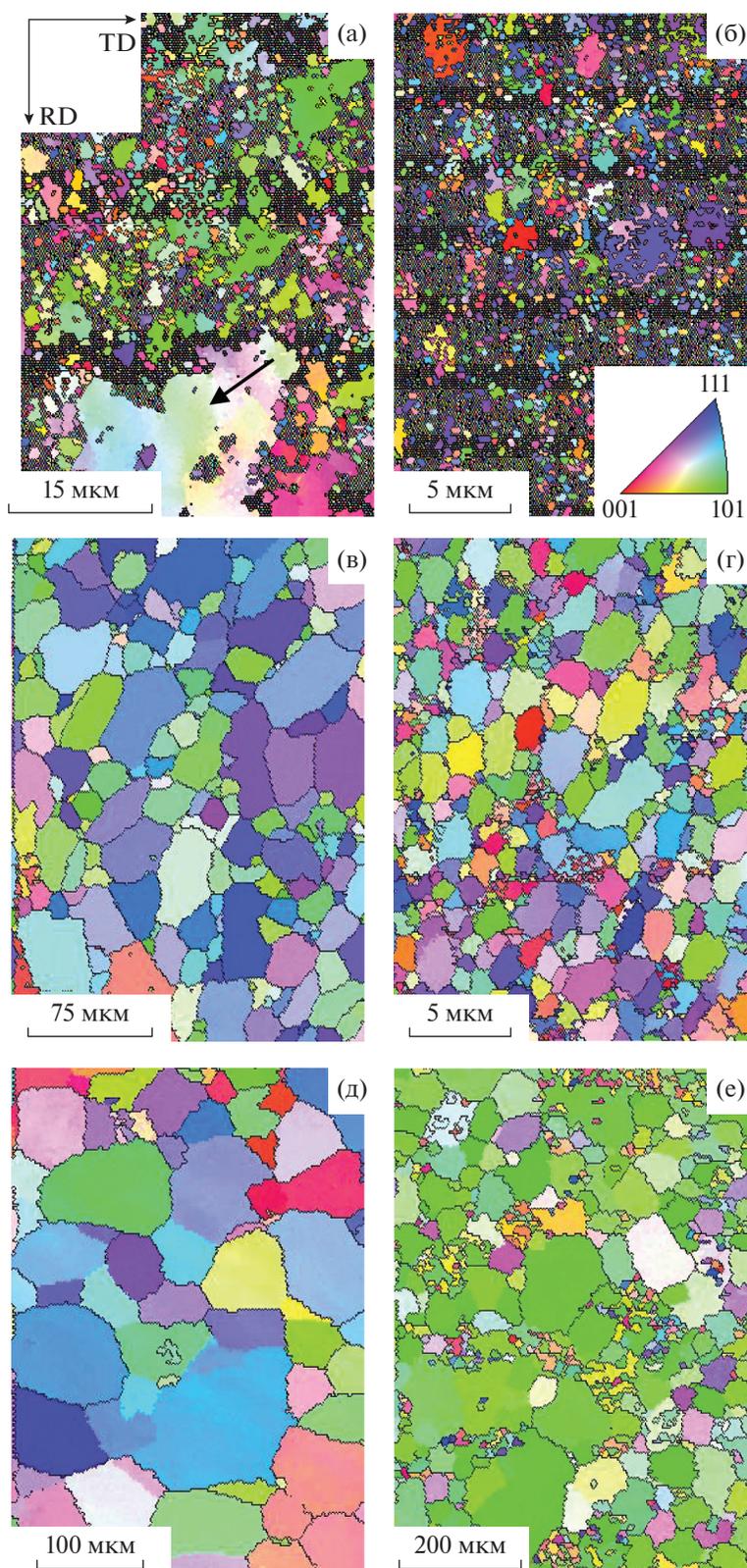
**Рис. 3.** Влияние отжига на твердость железа с различной исходной структурой, полученной в результате деформации при 250°C: ● – смешанная ( $e = 2.4$ ), ■ – СМК ( $e = 7.6$ ). Штрихпунктирной линией обозначена твердость недеформированного железа. Для сравнения приведены данные для железа той же чистоты, деформированного при 20°C: ◇ – смешанная структура ( $e = 4$ ), □ – СМК структура ( $e = 7.8$ ) [7].

жига СМК-структуры при максимальной температуре выявляется разнородность.

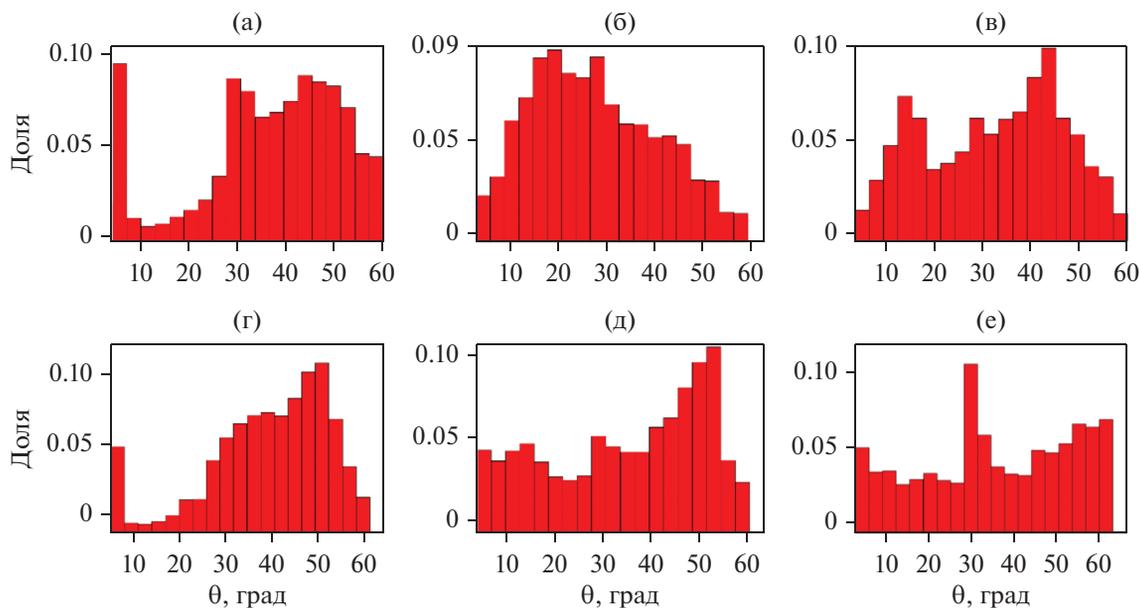
Количественные характеристики структуры приведены в табл. 1. Видно, что в результате отжига при 350°C в исходной смешанной структуре в два раза возрастает доля БУГ (до 85%) и, соответственно, растет средний угол разориентировки зерен ( $\Theta_{cp}$ ). В исходной СМК-структуре доля БУГ изначально больше 90% (рис. 2г, табл. 1). Средний и максимальный размер зерна в обоих случаях уменьшаются. Следовательно, формируются новые мелкие зерна, вероятно, в результате термически активируемого зарождения, т.е. можно говорить о начале статической рекристаллизации при 350°C.

**Таблица 1.** Параметры структуры железа после деформации при 250°C с разными углами поворота наковальни и отжига при различных температурах

Параметр	Температура отжига, °C									
	до отжига		350, 1 ч		450, 1 ч		550, 1 ч		650, 1 ч	
	45°	2 об.	45°	2 об.	45°	2 об.	45°	2 об.	45°	2 об.
Доля БУГ, %	44	92	88	92	81	89	82	87	80	83
$d_{cp}$ , мкм	2.5	0.5	0.6	0.2	14	0.8	20	9	38	27
Максимальный размер зерна, мкм	50	4	19	3	64	4,4	82	37	150	175
$\Theta_{cp}$ , град	29	38	37	38	31	37	33	35	34	35
$\rho_{GND}$ , $\times 10^{13} \text{ м}^{-2}$	0.52	1.4	1.9	3.7	0.09	0.93	0.09	0.09	0.05	0.03
Доля рекристаллизованной структуры, %	38	49	43	49	93	98	96	97	100	96
Доля площади, занятой зернами размером $>5d_{cp}$ , %	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8



**Рис. 4.** Микроструктура железа с разной исходной структурой, полученной в результате деформации при 250°C, после отжига при 350 (а, б), 450 (в, г), 650°C (д, е); смешанная структура (а, в, д) и СМК структура (б, г, е). Ориентационные карты с нанесенными БУГ. (СЭМ).

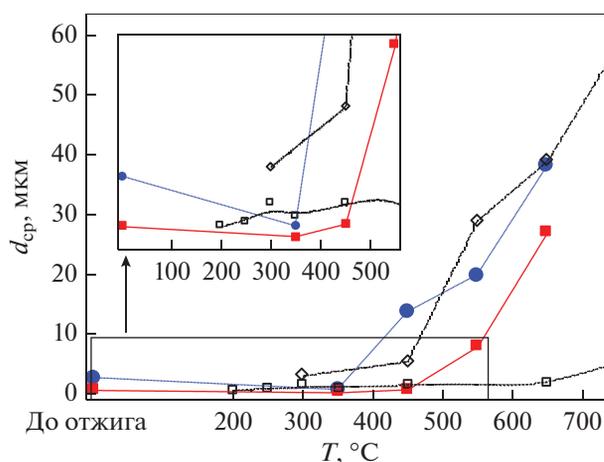


**Рис. 5.** Гистограммы распределения границ по углам разориентировки после отжига железа, деформированного при 250°C; тип исходной структуры: а–в – смешанная, г–е – СМК; а, г – 350, б – 450, в, д – 550, е – 650°C.

При этой температуре нерекристаллизованная структура сохраняется (отмечена стрелкой на рис. 4а). Доля рекристаллизованной структуры, определенная по данным GOS-анализа, по сравнению с исходным состоянием (деформация при 250°C) мало меняется после такого отжига и составляет около 40 и 50% в исходно смешанной и СМК-структурах соответственно (табл. 1). При этом средний размер рекристаллизованного зерна достигает соответственно 0.6 и 0.2 мкм. Следует отметить, что формирование новых зерен сопровождается повышением плотности геометрически необходимых дислокаций (табл. 1). Завершение рекристаллизации наблюдается после отжига при 450°C, 1 ч (рис. 4в, 4г, табл. 1), когда по данным GOS-анализа доля рекристаллизованной структуры превышает 90%, а плотность дислокаций резко снижается. Однако в структуре сохраняются МУГ (рис. 5), средний угол разориентировки зерен не достигает значения, характерного для случайного ансамбля зерен (40° [18]). Вид гистограмм распределения границ по углам разориентировки (рис. 5а, 5г) после отжига при 350°C для обеих исходных структур железа близок к виду распределения, свойственному случайному ансамблю зерен, но на них присутствует одиночный пик в области малых углов до 5°. С увеличением температуры отжига в железе со смешанной структурой доля МУГ снижается, и на гистограмме распределения после отжига при 650°C наблюдаются два пика в области 15° и 40° (рис. 5в). В СМК-железе с повышением температуры отжига гистограммы все больше отклоняются от вида, свойственного случайному ансамблю зерен: снижается до-

ля границ с углами разориентировки больше 30°, и распределение “размывается”. Это может быть связано с развитием текстуры рекристаллизации. Формирование преимущественной ориентировки видно и на рис. 4е – большинство зерен на ориентационной карте имеют одинаковый цвет.

Изменение при отжиге среднего размера рекристаллизованного зерна приведено на рис. 6.



**Рис. 6.** Изменение при отжиге среднего размера зерна железа с различной исходной структурой, полученной в результате деформации при 250°C, по данным СЭМ исследований. ● – смешанная ( $e = 2.2$ ), ■ – СМК ( $e = 6.9$ ). Для сравнения приведены данные для железа той же чистоты, деформированного при 20°C: ◇ – смешанная структура ( $e = 4$ ), □ – СМК структура ( $e = 7.8$ ) [7].

Видно, что предшествующая деформация оказывает значительное влияние как на температуру начала роста зерна, так и на конечный размер зерна после отжига. В образцах железа со смешанной структурой заметное укрупнение зерна наблюдается после отжига при температуре 450°C, а в образцах СМК-железа – только после 550°C. При отжиге СМК-железа во всем исследованном интервале температур формируется более мелкое зерно, чем при отжиге железа со структурой смешанного типа.

Однако в ходе отжига СМК-железа при 650°C происходит резкий рост отдельных зерен, и их максимальный размер даже превышает соответствующую характеристику для железа с исходно смешанной структурой (табл. 1). В этом случае доля площади, занятой зернами с размером  $>5d_{cp}$  составляет 8%, что свидетельствует о склонности данной структуры к вторичной рекристаллизации. Остальные режимы отжигов не приводят к появлению зародышей вторичной рекристаллизации (табл. 1).

СМК-структура железа, сформированная деформацией при комнатной температуре, обладает значительно большей термической стабильностью (меньшей склонностью к росту зерна при нагреве), чем структура смешанного типа, полученная в тех же температурных условиях (рис. 6). Повышение температуры деформации до 250°C нивелирует различие в поведении таких структур при последующем отжиге: различие в размере рекристаллизованного зерна при отжиге в одинаковых условиях существенно меньше.

Более того, СМК-структура, полученная при повышенной температуре, проявляет склонность ко вторичной рекристаллизации, что говорит о ее низкой термической стабильности.

## ВЫВОДЫ

1. В железе СМК-структура, полученная в результате деформации при 250°C, обладает низкой термической стабильностью по сравнению с СМК-структурой, полученной при комнатной температуре. Это обусловлено неоднородностью структуры, созданной в условиях динамической рекристаллизации. В СМК структуре, сформированной при 250°C, выявлена склонность к вторичной рекристаллизации.

2. Полнота протекания динамической рекристаллизации при деформации сдвигом под давлением оказывает влияние на статическую рекристаллизацию: в смешанной структуре заметный рост зерна начинается на 100°C ниже, чем в СМК-структуре.

3. Тип структуры, полученной в результате деформации при 250°C, не влияет на температуру начала статической рекристаллизации. При 350°C на-

блюдается появление термически активируемых центров рекристаллизации, что, приводит к уменьшению среднего размера зерна и повышению плотности геометрически необходимых дислокаций. Кроме того, в структуре смешанного типа доля БУГ увеличивается до 90%.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема “Давление” № 122021000032-5). Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН. Авторы благодарят Н.В. Николаеву и В.П. Пилюгина за помощь в проведении эксперимента.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yang Cao, Song Ni, Xiaozhou Liao, Min Song, Yuntian Zhu.* Structural evolutions of metallic materials processed by severe plastic deformation // *Mater. Sci. Eng.*: R. 2018. V. 133. P. 1–59.
2. *Маркушев М.В., Мурашкин М.Ю.* Структура и механическое поведение алюминиевого сплава АМг6 после интенсивной пластической деформации и отжига. I. Особенности зеренной структуры и текстуры // *ФММ.* 2001. Т. 91. № 5. С. 97–102.
3. *Чувильдеев В.Н., Копылов В.И., Нохрин А.В., Макаров И.М., Малащенко Л.М., Кукаречко В.А.* Рекристаллизация в микрокристаллической меди и никеле, полученных методами РКУ прессования. I. Структурные исследования. Эффект аномально-го роста // *ФММ.* 2003. Т. 96. Вып. 5. С. 51–60.
4. *Ghosh P., Renk O., Pippin R.* Microtexture analysis of restoration mechanisms during high pressure torsion of pure nickel // *Mater. Sci. Eng. A.* 2017. V. 684. P. 101–109.
5. *Fuping Yuan, Ping Jiang, Xiaolei Wu.* Annealing and strain rate effects on the mechanical behavior of ultrafine-grained iron produced by SPD. // *Theoret. Appl. Mechan. Letters.* 2011. V. 2. P. 021002.
6. *Дегтярев М.В., Воронова Л.М., Губернаторов В.В., Чащухина Т.И.* О термической стабильности микрокристаллической структуры в однофазных металлических материалах // *ДАН.* 2002. Т. 386. № 2. С. 180–183.
7. *Воронова Л.М., Дегтярев М.В., Чащухина Т.И.* Рекристаллизация ультрадисперсной структуры чистого железа, сформированной на разных стадиях деформационного наклепа // *ФММ.* 2007. Т. 104. № 3. С. 275–286.
8. *Sakai T., Belyakov A., Kaibyshev R., Miura H., Jonas J.J.* Dynamic and post-dynamic recrystallization under hot, cold and severe plastic deformation conditions // *Progress in Mater. Sci.* 2014. V. 60. P. 130–207.
9. *Huang K., Logé R.E.* A review of dynamic recrystallization phenomena in metallic materials // *Mater. Design.* 2016. V. 111. P. 548–574.
10. *Vorhauer A., Pippin R.* On the Onset of a Steady State in Body-Centered Cubic Iron during Severe Plastic Deformation at Low Homologous Temperatures // *Metall. and Mater. Trans. A.* 2008. V. 39. P. 417–429.

11. *Aleshin A.N., Arsenkin A.M., Dobatkin S.V.* Study of Grain Growth Kinetics in Submicrocrystalline Armco-Iron // *Mater. Sci. Forum.* 2007. V. 550. P. 465–470.
12. *Добаткин С.В., Шагалина С.В., Слепцов О.И., Красильников Н.А.* Влияние исходного состояния низкоуглеродистых сталей на формирование наноразмерной структуры при пластической деформации кручением с большими степенями и давлением // *Металлы.* 2006. № 5. С. 95–104.
13. *Jiang-li Ning, Courtois-Manara E., Kurmanaeva L., Ganeev A.V., Valiev R.Z., Kübel C., Ivanisenko Y.* Tensile properties and work hardening behaviors of ultrafine grained carbon steel and pure iron processed by warm high pressure torsion // *Mater. Sci. Eng. A.* 2013. V. 581. P. 8–15.
14. *Muñoz J.A., Higuera O.F., Benito J.A., Bradai Dj., Khelifa T., Bolmaro R.E., J. Jr A.M., Cabrera J.M.* Analysis of the micro and substructural evolution during severe plastic deformation of ARMCO iron and consequences in mechanical properties // *Mater. Sci. Eng. A.* 2019. V. 740–741. P. 108–120.
15. *Narayana Murty S.V.S., Torizuka S., Nagai K., Koseki N., Kogo Y.* Classification of microstructural evolution during large strain high Z deformation of a 0.15 carbon steel // *Scripta Mater.* 2005. V. 52. P. 713–718.
16. *Десярев М.В., Пилюгин В.П., Чашухина Т.И., Воронова Л.М.* Структура железа, деформированного кручением под давлением при 250°C // *ФММ.* 2019. Т. 120. С. 1292–1298.
17. *Bernardi H.H., Sandim H.R.Z., Zilnyk K.D., Verlinden B., Raabe D.* Microstructural Stability of a Niobium Single Crystal Deformed by Equal Channel Angular Pressing // *Materials Research.* 2017. V. 20. P. 1238–1247.
18. *Humphreys F.J.* Review grain and subgrain characterisation by electron backscatter diffraction // *J. Mater. Sci.* 2001. V. 36. P. 3833–3854.
19. *Moussa C., Bernacki M., Besnard R., Bozzolo N.* About quantitative EBSD analysis of deformation and recovery substructures in pure Tantalum // *IOP Conf. Series: Mater. Sci. and Eng.* 2015. V. 89. P. 012038.
20. *Duan J., Wen H., Zhou C., Islamgaliev R., Li X.* Evolution of microstructure and texture during annealing in a high-pressure torsion processed Fe–9Cr alloy // *Materialia.* 2019. V. 6. P. 100349.

---

---

**СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
И ДИФФУЗИЯ**

---

---

УДК 538.911:539.261

**РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА  
В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ЖЕЛЕЗО–ГАЛЛИЙ**© 2022 г. Ю. П. Черненко<sup>a</sup>, Н. В. Ершов<sup>b, \*</sup>, Ю. Н. Горностырев<sup>c</sup>, В. А. Лукшина<sup>b</sup>,  
О. П. Смирнов<sup>a</sup>, Д. А. Шишкин<sup>b, c</sup><sup>a</sup>Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, НИЦ “Курчатовский институт”,  
Орлова роща, 1, Ленинградская обл., Гатчина, 188300 Россия<sup>b</sup>Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия<sup>c</sup>Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

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

Поступила в редакцию 25.06.2022 г.

После доработки 08.08.2022 г.

Принята к публикации 11.08.2022 г.

Атомная структура монокристаллических образцов сплавов Fe–Ga, содержащих 4, 9 и 18 ат. % галлия, исследована методом рентгеновской дифракции. Образцы подвергали термообработке по двум режимам: отжиг в парамагнитном состоянии с последующей закалкой в воде и отжиг в ферромагнитном состоянии с медленным охлаждением до комнатной температуры. Анализ дифрактограмм позволил заключить, что ближний порядок типа  $D0_3$  формируется в сплаве с 18 ат. % галлия, при этом объем областей  $D0_3$ -фазы значительно увеличивается при отжиге. В сплавах с 4 и 9 ат. % галлия ближний порядок  $D0_3$  отсутствует. Для всех составов вблизи узлов (001), (003) и (111) наблюдаются диффузные пики, интенсивность которых не зависит от режима термообработки. Показано, что их появление связано с наличием малых кластеров  $B2$ -типа. Обсуждается роль наблюдаемых структурных особенностей в формировании магнитоупругих свойств сплавов Fe–Ga.

**Ключевые слова:** магнитомягкие сплавы, рентгеновская дифракция, атомная структура, ближний порядок

**DOI:** 10.31857/S0015323022600770**ВВЕДЕНИЕ**

Сплав Fe–Ga (Galfenol) является первым магнитомягким материалом, который обладает сочетанием хороших магнитоэлектрических и механических свойств, а также возможностью выплавлять и сваривать его в различных конфигурациях. Обнаружение гигантской магнитоэлектрики в сплавах Fe–Ga [1] стимулировало дальнейшее изучение механизмов формирования магнитных свойств в сплавах железа с немагнитными легирующими  $3p$ - и  $4p$ -элементами [2–9]. Магнитоэлектрика сплавов Fe–Ga слабо зависит от температуры [4], магнитные свойства сохраняются и при механических напряжениях [6], что делает галфенол революционным материалом, открывающим новые возможности для разработки уникальных технических приложений [9].

Магнитоупругое поведение сплава Fe–Ga зависит от его структурного состояния. При малых концентрациях галлия образуются неупорядоченные твердые растворы замещения с ОЦК-кристаллической решеткой или  $\alpha$ -фаза (структура  $A2$ ) [10]. По мере увеличения концентрации Ga

в сплаве сначала реализуются смесь  $\alpha$ -фазы с фазами  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  со структурами  $D0_3$  и  $B2$  (структура CsCl) соответственно, а затем – упорядоченная фаза  $\alpha_1$  стехиометрического состава  $Fe_3Ga$ . Как показано на рис. 1, между 15 и 23 ат. % Ga найдется двухфазная область, а нижняя граница области существования двух упорядоченных фаз – около 23 ат. % галлия [11, 12].

В концентрационной зависимости константы тетрагональной магнитоэлектрики  $\lambda_{100}$  в системе железо–галлий наблюдаются два максимума [2, 3]. Первый достигается при 17–20 ат. % Ga, когда сплав находится в состоянии твердого раствора ( $\alpha$ -фаза). Рост магнитоэлектрики в интервале 0–20 ат. % Ga связывают с увеличением модуля константы магнитоупругого взаимодействия,  $b_1$ , и уменьшением тетрагонального модуля упругости  $C'$  [2]. Второй пик магнитоэлектрики наблюдается при концентрации Ga около 28 ат. %, когда в сплаве реализуется сверхструктура  $D0_3$ . Согласно существующим представлениям [3], увеличение магнитоэлектрики в интервале 23–28 ат. % Ga свя-

зано только с продолжающимся смягчением модуля  $C'$ .

Имеющиеся в настоящее время результаты исследований структуры и свойств сплавов Fe–Ga показывают [12–23], что практически важные магнитные свойства сплавов Fe–Ga, проявляющиеся в области неупорядоченного твердого раствора, обусловлены особенностями ближнего порядка в расположении атомов Ga. В то же время причины формирования того или иного ближнего порядка и влияние ближнего порядка на магнитоупругие свойства сплавов Fe–Ga остаются предметом дискуссий.

Одним из косвенных признаков влияния локального упорядочения на величину магнитострикции является ее различие в закаленных и отожженных образцах сплава при содержании галлия в интервале 17–20 ат. % [20]. В работах [24, 25] обращено внимание на то, что значительное усиление магнитострикции в сплавах Fe–Ga обусловлено локальным упорядочением атомов Ga вдоль кристаллографических направлений  $\langle 100 \rangle$ , сопровождающимся тетрагональным искажением матрицы, которое, в свою очередь, ответственно за усиление магнитострикции. Была предложена модифицированная  $D0_3$ -структура, в которой соседние пары атомов галлия, расположенные вдоль легкой оси  $\langle 100 \rangle$ , являются вторыми соседями. Однако авторы, показав существование дальнего упорядочения атомов в медленно охлажденных образцах сплава, привели лишь косвенные доказательства того, что имеет место локальное упорядочение атомов Ga в неупорядоченном состоянии, полученном после закалки сплавов.

Первопринципное моделирование магнитострикционного эффекта в сплаве Fe–Ga было проведено в работах [16, 26–31]. Путем расчета константы  $\lambda_{100}$  для различных упорядоченных структур было показано [26–28], что  $B2$ -подобная структура играет определяющую роль в формировании положительной магнитострикции в сплавах Fe–Ga, в то время как сверхструктура  $D0_3$  дает отрицательный вклад. Таким образом, хотя большая магнитострикция галфенола обусловлена, в первую очередь, индуцированными Ga изменениями в электронной структуре [16, 26, 27, 29], локальный химический порядок в расположении атомов Ga также должен играть существенную роль.

С целью прояснить вопрос о роли ближнего порядка в формировании магнитоупругих свойств Fe–Ga в [16] было проведено моделирование методом *ab initio* молекулярной динамики с использованием большого кристаллита, содержащего 128 атомов. В результате моделирования было показано, что доля Ga–Ga-пар атомов, участвующих в образовании  $D0_3$ -структуры, увеличивается с ростом концентрации Ga и, начиная

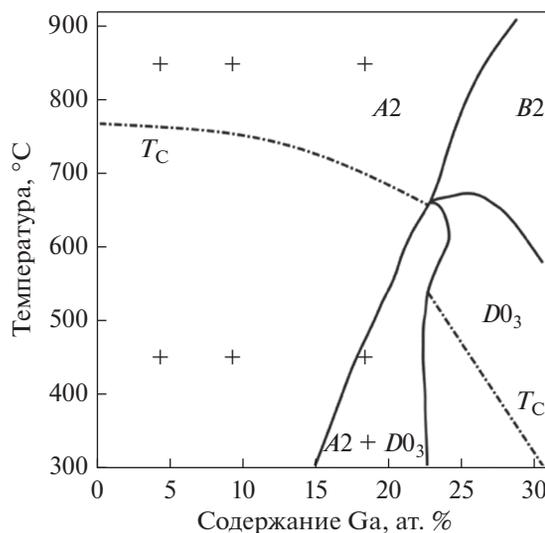


Рис. 1. Метастабильная фазовая диаграмма сплава Fe–Ga [11]. Сплошные линии соответствуют началу превращения между  $A2$ ,  $D0_3$  и  $B2$ -фазами. Штрихпунктирные линии показывают изменение температуры Кюри в зависимости от концентрации Ga. Символами + показаны составы исследованных образцов и температуры отжига.

с 12.5 ат. %, существенно превышает (на 1–2 порядка) долю  $B2$ -пар атомов Ga. При этом константа магнитоупругой связи –  $b_1$  понижается с ростом содержания Ga, а величина магнитострикции  $\lambda_{001} = -b_1/C'$  обеспечивается благодаря уменьшению модуля  $C'$ . Однако, как недавно продемонстрировано [30, 31] с использованием последовательного полнорелятивистского подхода, картина является, по-видимому, более сложной и определяется тесной связью между процессами атомного и магнитного упорядочения. В частности, последовательный учет деформации решетки приводит к тому [31], что оба типа локального порядка ( $B2$  подобный и  $D0_3$  подобный) вносят положительный вклад в магнитострикцию. Этот результат заставляет пересмотреть сложившиеся представления и по-новому взглянуть на проблему структурного состояния Fe–Ga.

Fe–Ga относится к группе сплавов типа Fe–X ( $X = Al, Si, Ga, Ge$ ), демонстрирующих яркие особенности магнитоупругого поведения и вызывающих значительный интерес как магнитомягкие материалы. Известно, что в сплавах Fe–Si и Fe–Al можно целенаправленно изменять их магнитную проницаемость с помощью термообработки в магнитном поле или в поле механических напряжений; при этом в них наводится магнитная анизотропия [32]. Сплавы Fe–Ga и Fe–Ge рассматриваются как перспективные материалы вследствие большого магнитострикционного эффекта [3, 4]. Поскольку магнитоупругое поведение сплавов в этой группе подобно, следует ожидать,

что и формирование ближнего порядка также будет иметь общие черты.

Рентгеноструктурный анализ монокристаллических образцов сплавов Fe–Si в  $\alpha$ -фазе (5–10 ат. % Si) показал, что в ней возникает ближний порядок  $B2$  типа [33, 34]. Средний размер упорядоченных областей составляет 0.6–0.9 нм или около 2.5 элементарных ОЦК-ячеек.  $B2$ -кластеры имеют анизотропную форму с осью симметрии, ориентированной вдоль осей легкого намагничивания  $\langle 100 \rangle$ . При этом пары Si–Si атомов являются вторыми соседями и, поскольку кремний имеет меньший чем у железа атомный радиус, вызывают тетрагональное искажение в ближайшем окружении. При 10 ат. % Si обнаруживаются  $B2$ -кластеры с теми же размерами, что и при 5–6 ат. % Si. Начиная с 8 ат. % Si дополнительно появляются кластеры  $Fe_3Si$  (структура  $D0_3$ ) фазы со средним размером менее 2 нм, который увеличивается как при отжиге, так и с ростом концентрации кремния.

Структура и фазовый состав монокристаллов железа с 18 ат. % галлия исследованы методом рентгеновской дифракции в работе [35]. Образцы отжигали в парамагнитном ( $T > T_C$ ) и ферромагнитном ( $T < T_C$ ) состояниях. В первом случае структурное состояние фиксировали закалкой в воде, во втором – медленным охлаждением. Было показано, что независимо от способа термической обработки в сплаве присутствуют  $B2$ -кластеры, ранее обнаруженные в сплавах железа с кремнием [33, 34] и с алюминием [36]. Кроме  $B2$ -кластеров, в закаленном образце наблюдаются области с ближним порядком  $D0_3$ -типа, размер которых после отжига в ферромагнитном состоянии значительно увеличивается, и формируется дальний порядок  $D0_3$ .

В настоящей работе проводится анализ трехмерного распределения интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей на монокристаллах сплавов с целью определить характер и тип ближнего упорядочения атомов галлия в  $\alpha$ -железе в зависимости от концентрации и выявить тонкие особенности структуры сплава Fe–Ga, подвергнутого закалке в воду после выдержки в парамагнитном состоянии и отжигу в ферромагнитном состоянии с последующим медленным охлаждением. Измеренные в настоящей работе дифрактограммы образцов, содержащих 4 и 9 ат. % Ga, сравниваются с полученными ранее для образцов сплава, содержащего 18 ат. % галлия [35], и обсуждается связь особенностей структурного состояния с магнитоупругим поведением сплавов Fe–Ga.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Рентгеноструктурные исследования проводили на монокристаллических образцах сплавов Fe –

4 ат. % Ga, Fe – 9 ат. % Ga и Fe – 18 ат. % Ga. Из монокристаллов, выращенных методом Бриджмена, были вырезаны образцы в виде тонких дисков (толщина 0.3 мм, диаметр 8–9 мм) с “госсовской” ориентацией кристаллографических осей, когда оси [110] и [001] лежат в плоскости диска. Сначала образцы были подвергнуты рафинирующему отжигу в вакууме при температуре 1050°C в течение 4 ч. Для каждой из трех концентраций Ga одна группа образцов была подвергнута десятиминутной выдержке в парамагнитном состоянии при температуре  $T_{an} = 850^\circ\text{C}$  с последующей закалкой в воде при комнатной температуре (скорость закалки не менее 400°C/с). Предполагается, что высокотемпературная выдержка должна приводить к разупорядочению атомов галлия в решетке железа, а закалка фиксировать разупорядоченное состояние. Вторая группа образцов была медленно охлаждена в течение одного часа после отжига в ферромагнитном состоянии. Температура отжига ( $T_{an} = 450^\circ\text{C}$ ) существенно ниже точки Кюри сплава ( $T_C \approx 700^\circ\text{C}$ ), но достаточна для активации диффузии галлия в железе для быстрого достижения равновесного состояния. Составы и температуры выдержки исследуемых образцов отмечены на фазовой диаграмме сплава (рис. 1).

Рентгеновские дифрактограммы образцов, измеренные при сканировании вдоль различных кристаллографических направлений, сравнивали с аналогичными сканами для монокристалла  $\alpha$ -железа [36]. Это позволило надежно выделить вклад, обусловленный рассеянием на областях с локальным упорядочением атомов Ga, а также исключить вклад от характерных для ОЦК-решетки диффузных плоскостей и стержней, обусловленных тепловым движением атомов [37]. Распределение интенсивности рассеяния вдоль направления [110] от монокристалла железа использовали для определения параметров фона из его разложения методом наименьших квадратов. Поскольку образцы сплава и железа различались по толщине, то для фона варьировали только масштабный множитель.

Измерения проводили при комнатной температуре на четырехкружном лабораторном дифрактометре (ПИЯФ НИЦ “Курчатовский институт”) в геометрии на просвет. Характеристическое излучение рентгеновской трубки с Mo анодом ( $\lambda = 0.071$  нм) монохроматизировалось с помощью кристалла пиролитического графита. Рассеянное излучение регистрировалось энергодисперсионным Si(Li) детектором [38], что позволяет значительно улучшить соотношение сигнал/фон.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ  
И ОБСУЖДЕНИЕ

В дифракционной картине, порождаемой ОЦК-решеткой сплава  $\alpha$ -FeGa, присутствуют сильные узкие брэгговские рефлексы с четной суммой индексов  $h, k, l$ , например, (110), (200), (211), (220), (310), (400) и др. Рефлексы с другими сочетаниями целых индексов являются запрещенными. При упорядочении  $B2$  или  $D0_3$  типа в дифрактограммах сплава появляются сверхструктурные пики, у которых  $h + k + l$  – нечетное число, т.е. пики с индексами (100), (300), (111) и др. Кроме того, в результате удвоения ячейки вдоль кристаллографических осей при образовании  $D0_3$  фазы появляются сверхструктурные рефлексы с полуцелыми индексами  $h = n/2, k = m/2$  и  $l = p/2$ , где  $n, m, p$  – целые нечетные числа, например,  $(1/2\ 1/2\ 1/2), (1\frac{1}{2}\ 1/2\ 1/2), (1\frac{1}{2}\ 1\frac{1}{2}\ 1/2), (1\frac{1}{2}\ 1\frac{1}{2}\ 1\frac{1}{2})$  и т.п.

При добавлении галлия в  $\alpha$ -железо основные брэгговские рефлексы остаются практически неизменными и лишь смещаются в меньшие углы рассеяния из-за увеличения параметра ОЦК-ячейки сплава  $a$  с ростом концентрации Ga, как показано на рис. 2. Заметим, что, параметры решетки сплавов одного состава, подвергнутых различным термическим обработкам, оказались близки (совпадают в пределах двух–трех стандартных отклонений). Зависимость параметра решетки сплава Fe–Ga от концентрации согласуется с приведенной в [39].

Дифрактограммы, полученные при  $\theta$ – $2\theta$  сканировании обратного пространства вдоль осей [001], [111] и [110], приведены на рис. 3, из которого видна общая тенденция структурных изменений в закаленных и отожженных образцах с увеличением концентрации галлия. Заметим, что интенсивность пиков диффузного рассеяния на структурных неоднородностях и от термического диффузного рассеяния (TDS), показанных на рис. 3, на 4–5 порядков слабее интенсивности основных ОЦК-пиков.

При увеличении  $C_{Ga}$  от 9 до 18 ат. % дифрактограммы усложняются, в них появляются узкие сверхструктурные пики, интенсивность которых значительно увеличивается после отжига в ферромагнитном состоянии (рис. 3, правая часть). Кроме ожидаемого появления пиков от  $D0_3$ -фазы, на дифрактограммах сплава  $Fe_{0.82}Ga_{0.18}$  наблюдаются брэгговские пики от ГЦК-фазы (параметр элементарной ячейки  $a = 0.52$  нм, тип NaCl), обозначенные на рисунках как  $(hkl)$ -FCC. Дифрактограммы монокристаллических образцов сплава  $Fe_{0.82}Ga_{0.18}$  были получены и детально проанализированы ранее [35], а здесь мы приводим их для сравнения.

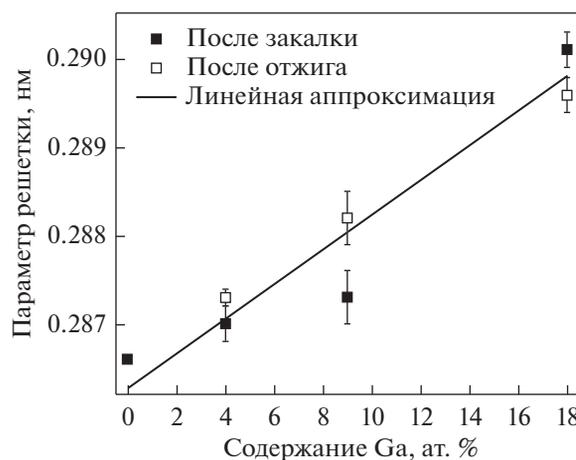
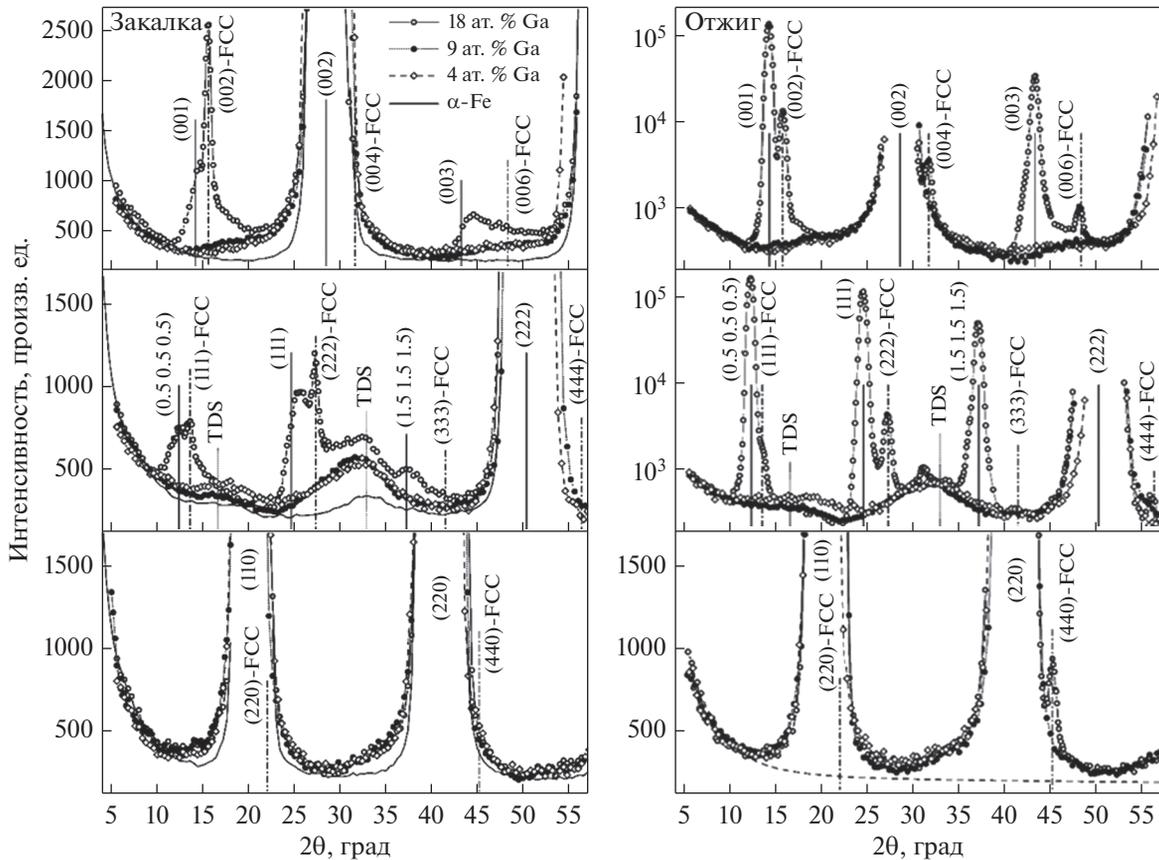


Рис. 2. Концентрационная зависимость параметра ОЦК решетки сплавов железа с галлием.

Для определения вкладов в рассеяние от различных структурных состояний, формирующих в сплаве Fe–Ga, дифрактограммы описывали совокупностью пиков, форму которых задавали функциями Гаусса и Лоренца, а их параметры – положение, ширина и высота – определяли методом наименьших квадратов (МНК) при согласовании расчетных и экспериментальных данных. На рис. 4, в качестве примера, показаны результаты разложения дифрактограмм закаленного и отожженного образцов сплава  $Fe_{0.82}Ga_{0.18}$  [35]. Видно, что дифрактограмма, измеренная при сканировании вдоль оси [001], после закалки содержит узкие пики (001) и (003) от  $D0_3$ -фазы, (002) от ГЦК-фазы и широкие пики, смещенные вправо от положений (001) и (003). В [35] показано, что эти пики, которые следует индексировать как (001) и (003), являются результатом диффузного рассеяния на кластерах  $B2$ -типа (сумма  $h + k + l$  – нечетная, а их смещения обусловлены локальными деформациями). После отжига в ферромагнитном состоянии на дифрактограммах дополнительно появляются узкие, но значительно более интенсивные пики (001) и (003) от  $D0_3$ -фазы, увеличиваются пики (002), (004) и (006) от ГЦК-фазы и сохраняются широкие пики от кластеров  $B2$ -типа, смещенные в направлении больших углов из расчетных позиций (001) и (003).

Скан вдоль оси [111] после закалки содержит узкие пики  $(0.5\ 0.5\ 0.5), (111)$  и  $(1.5\ 1.5\ 1.5)$  от  $D0_3$  фазы, пики при  $h, k, l = 0.67$  и  $1.33$  от пересечений с плоскостями TDS, пик (222) от ГЦК-фазы и широкий пик вблизи (111) от кластеров  $B2$ -типа; после отжига – узкие, значительно более интенсивные пики  $(0.5\ 0.5\ 0.5), (111)$  и  $(1.5\ 1.5\ 1.5)$  от  $D0_3$  фазы, TDS-пики при  $h, k, l = 0.67$  и  $1.33$ , пики (111), (222), (004), (333) и (444) от ГЦК-фазы и широкий пик вблизи (111) от кластеров  $B2$ -типа.



**Рис. 3.** Дифрактограммы, измеренные при  $\theta$ - $2\theta$ -сканировании обратного пространства вдоль осей (сверху вниз) [001], [111] и [110], для закаленных (слева) и отожженных (справа) образцов сплавов  $\text{Fe}_{0.96}\text{Ga}_{0.04}$  ( $\diamond$ ),  $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}$  ( $\bullet$ ),  $\text{Fe}_{0.82}\text{Ga}_{0.18}$  ( $\circ$ ) и  $\alpha$ -железа (сплошная линия). Интенсивности рассеяния от отожженных образцов, измеренные вдоль осей [001] и [111], приведены с использованием логарифмической шкалы. Здесь и далее вертикальными линиями и соответствующими обозначениями отмечены расчетные позиции пиков, брэгговских, сверхструктурных и термического диффузного рассеяния (TDS).

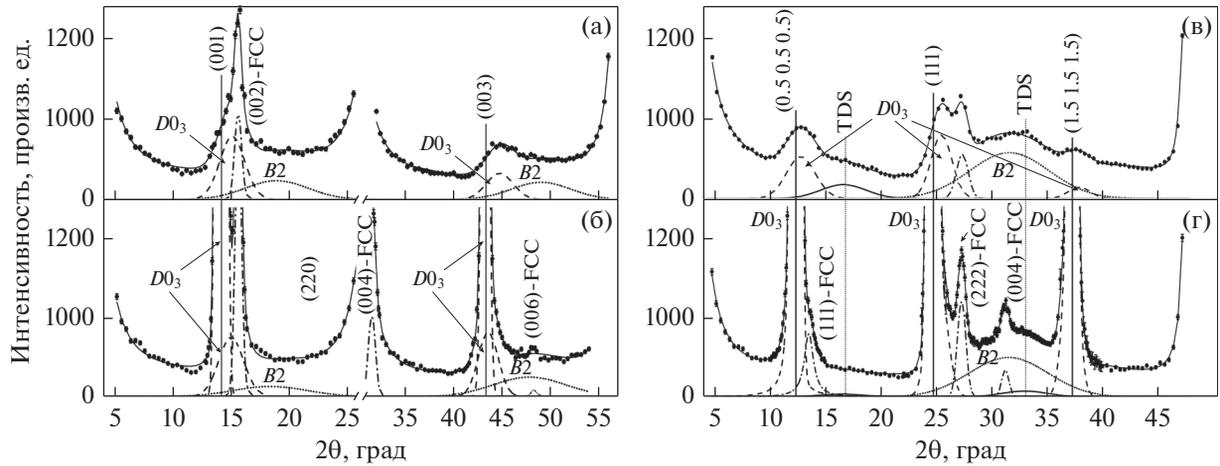
Значительное увеличение интенсивности пиков, соответствующих  $D0_3$ -фазе, после отжига является неудивительным, поскольку для сплава  $\text{Fe}_{0.82}\text{Ga}_{0.18}$  температура  $T_{\text{ан}} = 450^\circ\text{C}$  соответствует двухфазной области на фазовой диаграмме (рис. 1).

Как было показано в [35], наблюдаемая в скане [110] асимметрия диффузного рассеяния, а также сдвиги широких сверхструктурных пиков от кластеров  $B2$ -типа в направлении больших углов рассеяния объясняются смещениями атомов Ga и их локального окружения. Согласно анализу, проведенному в [35], средний размер  $B2$ -кластеров составляет  $\sim 0.6$  нм, т.е.  $B2$ -кластер состоит преимущественно из двух  $B2$ -ячеек. Это дает основание полагать, что  $B2$ -кластеры в сплаве Fe–Ga имеют происхождение, аналогичное с  $B2$  кластерами, наблюдавшимися ранее в богатых железом сплавах с кремнием или алюминием [33, 35, 36].

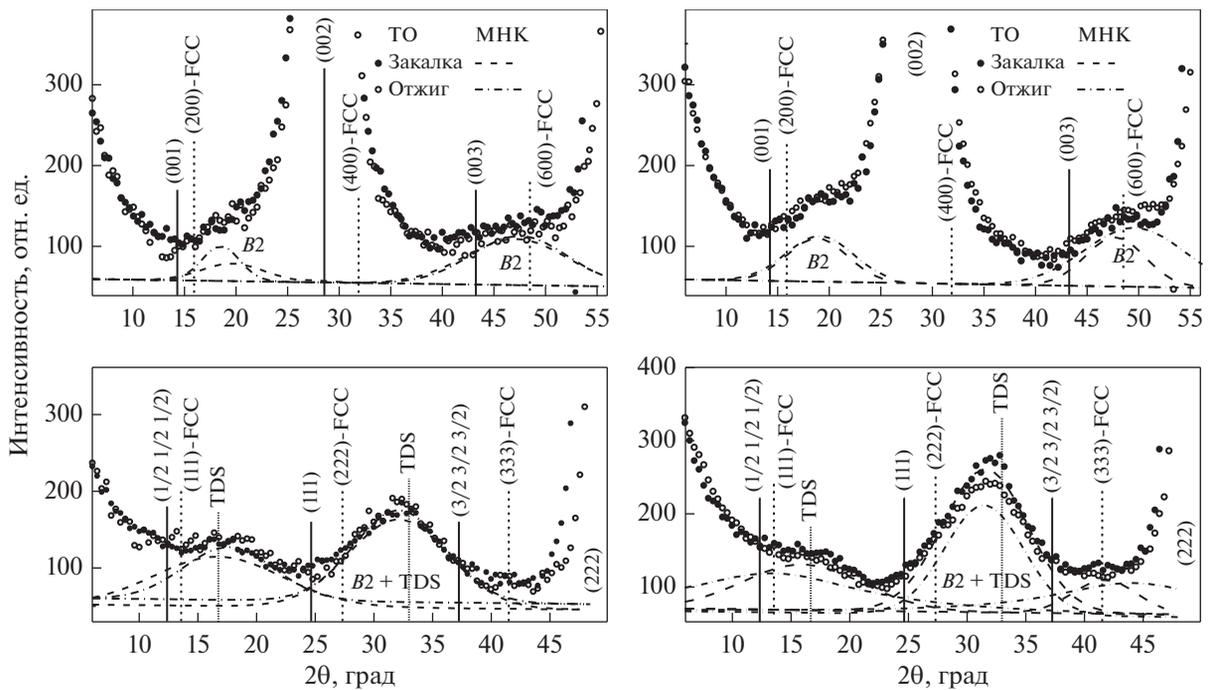
В дифрактограммах образцов сплава  $\text{Fe}_{0.82}\text{Ga}_{0.18}$ , измеренных при сканировании вдоль направления [110], приведенных только на рис. 3,

в отличие от дифрактограммы чистого  $\alpha$ -Fe имеет место асимметрия диффузного рассеяния у основания брэгговского пика (220), после отжига появляются пики (220) и (440) ГЦК-фазы. В дифрактограммах, приведенных на рис. 3 и 4, в случае закаленного образца преобладают рефлексы ГЦК-фазы, а после отжига сильные и узкие сверхструктурные пики от  $D0_3$ -фазы значительно их превосходят.

При низких концентрациях Ga (в сплавах  $\text{Fe}_{0.96}\text{Ga}_{0.04}$  и  $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}$ ) в дифрактограммах узкие сверхструктурные пики  $D0_3$  или ГЦК-фаз отсутствуют (рис. 5), наблюдаются только очень слабые широкие пики, смещенные вправо от расчетных положений сверхструктурных пиков (001), (003) и (111). Ширина и положения этих пиков указывают, что, как и в случае сплава  $\text{Fe}_{0.82}\text{Ga}_{0.18}$ , они являются результатом диффузного рассеяния на кластерах  $B2$ -типа, а их смещения обусловлены локальными деформациями.



**Рис. 4.** Дифрактограммы закаленного (а, в) и отожженного (б, г) образцов сплава  $Fe_{0.82}Ga_{0.18}$ , измеренные при  $\theta$ – $2\theta$  сканировании вдоль оси [001] (а, б) и вдоль оси [111] (в, г). Вклад от рассеяния на B2 кластерах (пунктир), областях с  $D0_3$  упорядочением (штрихи) и областях с ГЦК (FCC) фазой (штрихпунктир) выделен с помощью МНК аппроксимации в виде отдельных пиков.



**Рис. 5.** Дифрактограммы, полученные при  $\theta$ – $2\theta$ -сканировании обратного пространства вдоль осей (сверху вниз) [001] и [111] для закаленных (●) и отожженных (○) образцов сплавов 4 ат. % Ga (слева) и 9 ат. % Ga (справа). Результаты МНК разложения дифрактограмм показаны штриховыми линиями для закаленных и штрихпунктирными для отожженных образцов.

В дифрактограммах образцов Fe–Ga-сплава, измеренных при сканировании вдоль оси [111], в районе пересечения с второй плоскостью TDS (при  $h, k, l = 1.33$ ) имеется широкий пик с максимумом при  $2\theta = 31^\circ$ – $32^\circ$ . Имеется достаточно оснований полагать, что основной вклад в него дает не рассеяние на фонах или TDS, как в чистом

$\alpha$ -железе, а структурные неоднородности, которые представляют собой те же кластеры B2-типа. Следует отметить, что ширина и положения диффузных пиков практически не зависят от условий термической обработки (закалка или отжиг) образцов. Некоторое увеличение интенсивности диффузного рассеяния после отжига заметно в

скане [111] образца с 9 ат. % Ga (рис. 5). Таким образом, наряду с выраженным ближним порядком  $D0_3$  в дифрактограммах сплава Fe–Ga присутствует еще одна особенность, которая указывает на наличие кластеров  $B2$ -типа.

Оценка среднего размера областей  $D0_3$  и ГЦК-фаз в образцах сплава  $Fe_{0.82}Ga_{0.18}$  была сделана из ширины дифракционных пиков, используя формулу Шеррера [38] и учитывая инструментальное уширение пиков. В закаленном образце средний размер  $D0_3$  областей равен  $\sim 1.6$  нм, что соответствует длине примерно трех  $D0_3$  ячеек ( $a \approx 0.55$  нм), а областей ГЦК-фазы (FCC) – около 8.0 нм ( $a_{FCC} \approx 0.52$  нм). После отжига в ферромагнитном состоянии как интенсивность  $D0_3$  пиков, так и размер  $D0_3$ -областей увеличиваются многократно (размер достигает  $\sim 20$  нм), а параметр решетки становится больше на  $\sim 5\%$  ( $a \approx 0.58$  нм). В то же время интенсивность ГЦК-пиков на дифрактограмме растет (рис. 4), но не столь значительно, а средний размер ГЦК-областей остается примерно таким же ( $\sim 8$  нм). Следовательно, при отжиге происходит увеличение числа ГЦК-областей и, соответственно, растет их объем, но он остается значительно меньше по сравнению с объемом областей  $D0_3$ -фазы. Поскольку магнитоупругие свойства сплава  $Fe_{0.82}Ga_{0.18}$  в значительной степени зависят от условий термической обработки [3, 20, 40], то, по-видимому, роль ГЦК-фазы в их формировании невелика.

Из ширины диффузных  $B2$ -пиков можно получить грубую оценку среднего размера  $B2$ -кластеров, которая в образцах сплавов всех трех концентраций составила  $\sim 0.6$  нм. Приведенные в [35] результаты теоретических расчетов диффузных пиков показывают, что даже простая модель кластера  $B2$ -типа, т. е. пары  $B2$ -ячеек со смещенными из своих положений в ОЦК-ячейке атомами Fe и Ga, дает правильное качественное описание вкладов в диффузное рассеяние. Как видно из сравнения рис. 5 и 4, вклад в диффузное рассеяние от областей  $B2$ -фазы в закаленных и отожженных образцах с концентрацией 4 и 9 ат. % Ga в несколько раз меньше, чем у образцов с 18 ат. % Ga, что свидетельствует об увеличении числа кластеров  $B2$ -типа с ростом концентрации Ga.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С целью выяснения механизмов формирования необычного магнитоупругого поведения сплавов Fe–Ga, тонкие особенности их атомной структуры в зависимости от содержания Ga (4, 9 и 18 ат. %) исследованы методом рентгеновской дифракции. Образцы каждого состава были подвергнуты двум разным термическим обработкам: (1) отжиг в парамагнитном состоянии ( $T_{ан} = 850^\circ\text{C}$ ) с последующей закалкой в воде или (2) отжиг в

ферромагнитном состоянии ( $T_{ан} = 450^\circ\text{C}$ ) и медленное охлаждение до комнатной температуры. В сплавах с 4 и 9 ат. % Ga на дифрактограммах наблюдаются широкие слабые пики, смещенные вправо от расчетных положений сверхструктурных пиков (001), (003) и (111). При этом их интенсивность почти не зависит от режима термической обработки. Как показал проведенный анализ, эти пики являются результатом диффузного рассеяния на кластерах  $B2$ -типа. В сплаве  $Fe_{0.82}Ga_{0.18}$  кроме широких пиков от кластеров  $B2$ -типа, наблюдаются узкие пики (001) и (003) от  $D0_3$ -фазы, интенсивность которых значительно возрастает после отжига. Последнее является неудивительным, поскольку фигуративная точка для сплава  $Fe_{0.82}Ga_{0.18}$  при температуре отжига соответствует двухфазной области на фазовой диаграмме.

Из ширины диффузных пиков в  $\theta$ - $2\theta$  сканах вдоль направлений [100] и [111] мы получили грубую оценку среднего размера  $B2$ -кластеров, который составил  $\sim 0.6$  нм, в сплавах всех рассмотренных составов. Сравняя высоту пиков можно заключить, что при переходе от 4 к 9 ат. % Ga объемная доля  $B2$ -кластеров увеличивается примерно в четыре раза. Учитывая, что интенсивность в максимуме диффузных пиков для концентрации 9 ат. % Ga примерно в четыре раза меньше чем для концентраций 18 ат. % Ga, следует ожидать увеличения доли  $B2$ -кластеров при 18 ат. % Ga примерно в четыре раза по сравнению с 9 ат. % Ga.

Таким образом, число кластеров  $B2$ -типа монотонно растет при увеличении концентрации Ga, что должно способствовать усилению магнитоупругих взаимодействий и повышению величины тетрагональной магнитострикции [16, 26–28]. В то же время при концентрации Ga более 12.5 ат. % начинает появляться  $D0_3$ -фаза [16, 20], которая оказывает негативное влияние на магнитоупругие свойства сплава Fe–Ga. Ее вклад быстро растет с увеличением концентрации Ga и становится доминирующим при приближении к 18 ат. %. В этом случае мы наблюдали, что в закаленном из парамагнитного состояния образце объемная доля  $D0_3$ -фазы (области размером 1.6 нм) мала, но после отжига в ферромагнитном состоянии формируется дальний порядок  $D0_3$  типа и доля  $D0_3$ -фазы может достигать 70%. Изменением доли  $D0_3$ -фазы при отжиге объясняется разница, достигающая 25% величины, в коэффициенте наклона тетрагональной магнитострикции у закаленного и медленно охлажденного образцов сплава с 18 ат. % Ga [41].

Полученные данные согласуются с результатами первопринципного моделирования [16] атомной структуры и магнитоупругого поведения сплавов системы Fe–Ga. Как показано в [16], при увеличении концентрации Ga более 12.5 ат. % доля  $D0_3$ -фазы становится доминирующей, что со-

проводяется снижением величины магнитоупругого взаимодействия. В этом случае увеличение тетрагональной магнитоэластики с ростом концентрации Ga, обеспечивается снижением упругого модуля  $C'$ .

Кроме ожидаемого появления  $D0_3$ -фазы в образцах Fe–18 ат. % Ga возникают области новой, не наблюдавшейся ранее в работах других авторов, ГЦК (FCC)-фазы (параметр элементарной ячейки  $a = 0.52$  нм) с размером областей около 8 нм. Роль этой фазы в формировании магнитных свойств Fe–Ga сплавов не ясна, но можно предположить, что она не существенна, поскольку ее объем мал в сравнении с объемом  $D0_3$ -фазы, которая, как известно, ухудшает магнитоупругие свойства Fe–Ga [26–28].

### ВЫВОДЫ

Тонкие особенности атомной структуры сплавов Fe–Ga в зависимости от содержания Ga (4, 9 и 18 ат. %) и исследованы методом рентгеновской дифракции.

Установлено, что в сплавах с 4 и 9 ат. % Ga наблюдаются широкие диффузные пики, которые являются результатом рассеяния на кластерах со структурой  $B2$ -типа.

При увеличении концентрации Ga до 18 ат. % на дифрактограммах закаленных образцов дополнительно появляются узкие сверхструктурные пики, соответствующие кластерам  $D0_3$ ; при отжиге интенсивность сверхструктурных пиков увеличивается и формируется упорядоченная  $D0_3$ -фаза.

Сделанные выводы согласуются с недавними результатами первопринципного моделирования атомной структуры и магнитоупругого поведения сплавов Fe–Ga, согласно которым увеличение магнитоэластики с ростом концентрации Ga более 12.5 ат. %, когда доля  $D0_3$ -фазы становится доминирующей, обеспечивается снижением упругого модуля  $C'$ .

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (грант No 22-12-00179).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Clark A.E., Restorff J.B., Wun-Fogle M., Lograsso T.A., Schlagel D.L. Magnetostrictive properties of body-centered cubic Fe–Ga and Fe–Ga–Al alloys // IEEE Trans. Magn. 2000. V.36. № 5. P. 3238–3240.
2. Cullen J.R., Clark A.E., Wun-Fogle M., Restorff J.B., Lograsso T.A. Magnetoelasticity of Fe–Ga and Fe–Al alloys // J. Magn. Mater. 2001. V. 226–230. Part 1. P. 948–949.
3. Clark A.E., Hathaway K.B., Wun-Fogle M., Restorff J.B., Lograsso T.A., Keppens V.M., Petculescu G., Taylor R.A. Extraordinary magnetoelasticity and lattice softening in bcc Fe–Ga alloys // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. № 10. P. 8621–8623.
4. Clark A.E., Restorff J.B., Wun-Fogle M., Dennis K.W., Lograsso T.A., McCallum R.W. Temperature dependence of the magnetic anisotropy and magnetostriction of  $Fe_{100-x}Ga_x$  ( $x = 8.6, 16.6, 28.5$ ) // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. № 10. P. 10M316(1–3).
5. Summers E.M., Lograsso T.A., Wun-Fogle M. Magnetostriction of binary and ternary Fe–Ga alloys // J. Mat. Sci. 2007. V. 42. P. 9582–9594.
6. Clark A.E., Yoo J.-H., Cullen J.R., Wun-Fogle M., Petculescu G., Flatau A. Stress dependent magnetostriction in highly magnetostrictive  $Fe_{100-x}Ga_x$ ,  $20 < x < 30$  // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. № 7. P. 07A913(1–3).
7. Restorff J.B., Wun-Fogle M., Hathaway K.B., Clark A.E., Lograsso T.A., Petculescu G., Tetragonal magnetostriction and magnetoelastic coupling in Fe–Al, Fe–Ga, Fe–Ge, Fe–Si, Fe–Ga–Al and Fe–Ga–Ge alloys // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. P. 023905(1–12).
8. Головин И.С., Палачева В.В., Мохамед А.К., Балагуров А.М., Структура и свойства Fe–Ga-сплавов – перспективных материалов для электроники // ФММ. 2020. Т. 121. С. 937–980.
9. Atulasimha J., Flatau A.B. A review of magnetostrictive iron–gallium alloys // Smart Mater. Struct. 2011. V. 20. № 4. P. 043001(1–15).
10. Kubaschewski O. Iron-binary Phase Diagrams. Springer-Verlag, Berlin, 1982. 185 p.
11. Ikeda O., Kainuma R., Ohnuma I., Fukamichi K., Ishida K.J. Phase equilibria and stability of ordered b.c.c. phases in the Fe-rich portion of the Fe–Ga system // J. Alloys Compd. 2002. V. 347. № 1–2. P. 198–205.
12. Mohamed A.K., V.V. Cheverikin, S.V. Medvedeva, I.A. Bobrikov, A.M. Balagurov, I.S. Golovin. First- and second-order phase transitions in Fe–(17–19) at. % Ga alloys // Mater. Letters. 2020. V. 279. P. 128508(1–4).
13. Zhang M.C., Jiang H.L., Gao X.X., Zhu J., Zhou S.Z. Magnetostriction and microstructure of the melt-spun  $Fe_{83}Ga_{17}$  alloy // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. № 2. P. 023903(1–3).
14. Pascarelli S., Ruffoni M.P., Turtelli R.S., Kubel F., Grössinger R. Local structure in magnetostrictive melt-spun  $Fe_{80}Ga_{20}$  alloys // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 184406(1–8).
15. Petculescu G., Wu R., McQueeney R.J. Magnetoelasticity of bcc Fe–Ga Alloys // Handbook of Magnetic Materials, edited by K.H.J. Buschow (Elsevier, Oxford, UK) 2012. V. 20. P. 123–226.
16. Wang H., Zhang Y.N., Wu R.Q., Sun L.Z., Xu D.S., Zhang Z.D. Understanding strong magnetostriction in  $Fe_{100-x}Ga_x$  alloys // Sci. Rep. 2013. V. 3. № 1. P. 3521(1–5).
17. Viehland D., Li J.F., Lograsso T., Wuttig M. Structural studies of  $Fe_{0.81}Ga_{0.19}$  by reciprocal space mapping // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. № 17. P. 3185–3187.
18. Lograsso T.A., Summers E.M. Detection and quantification of  $D0_3$  chemical order in Fe–Ga alloys using high resolution X-ray diffraction // Mater. Sci. Eng. A. 2006. V. 416. № 1–2. P. 240–245.
19. Cao H., Gehring P.M., Devreugd C.P., Rodriguez-Rivera J.A., Li J., Viehland D. Role of Nanoscale Precipitates on the Enhanced Magnetostriction of Heat-Treated Galfenol ( $Fe_{1-x}Ga_x$ ) Alloys // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. P. 127201(1–4).

20. *Du Y., Huang M., Chang S., Schlagel D.L., Lograsso T.A., McQueeney R.J.* Relation between Ga ordering and magnetostriction of Fe–Ga alloys studied by X-ray diffuse scattering // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 81. № 5. P. 054432(1–9).
21. *Du Y., Huang M., Lograsso T.A., McQueeney R.J.* X-ray diffuse scattering measurements of chemical short-range order and lattice strains in a highly magnetostrictive  $\text{Fe}_{0.813}\text{Ga}_{0.187}$  alloy in an applied magnetic field // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 85. № 21. P. 214437(1–6).
22. *Ke Y., Jianga C., Tao J., Duan H.* Local inhomogeneous structural origin of giant magnetostriction in Fe–Ga alloys // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 725. № 1–2. P. 14–22.
23. *Rahman N., Li M., Ma T., Yan M.* Microstructural origin of the magnetostriction deterioration in slowly cooled  $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$  // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 786. P. 300–305.
24. *Lograsso T.A., Ross A.R., Schlagel D.L., Clark A.E., Wun-Fogled M.* Structural transformations in quenched Fe–Ga alloys // *J. Alloys Compd.* 2003. V. 350. № 1–2. P. 95–101.
25. *He Y.K., Ke X., Jiang C., Miao N., Wang H., Coey J.M.D., Wang Y., Xu H.* Interaction of trace rare-earth dopants and nanoheterogeneities induces giant magnetostriction in Fe–Ga alloys // *Adv. Funct. Mater.* 2018. V. 28. № 20. P. 1800858(1–9).
26. *Wu R.* Origin of large magnetostriction in FeGa alloys // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 91. P. 7358–7360.
27. *Zhang Y.N., Cao J. X., Wu R. Q.* Rigid band model for prediction of magnetostriction of iron–gallium alloys // *Appl. Phys. Letters.* 2010. V. 96. P. 062508.
28. *Zhang Y., Wu R.* Mechanism of Large Magnetostriction of Galfenol // *IEEE Trans Magn.* 2011. V. 47. P. 4044–4049.
29. *Zhang Y., Wang H., Wu R.* First-principles determination of the rhombohedral magnetostriction of  $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$  and  $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$  alloys // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 86. P. 224410(1–6).
30. *Marchant G.A., Patrick C.E., Staunton J.B.* Ab initio calculations of temperature-dependent magnetostriction of Fe and A2  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x$  within the disordered local moment picture // *Phys. Rev. B.* 2019. V. 99. P. 054415(1–12).
31. *Marchant G.A., Woodgate C.D., Patrick C.E., Staunton J.B.* Ab initio calculations of the phase behavior and subsequent magnetostriction of  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x$  within the disordered local moment picture // *Phys. Rev. B.* 2021. V. 103. P. 094414(1–14).
32. *Лесник А.Г.* Наведенная магнитная анизотропия. Киев: Наукова думка, 1976. 163 с.
33. *Chernenkov Yu.P., Ershov N.V., Lukshina V.A., Fedorov V.I., Sokolov B.K.* An X-ray diffraction study of the short-range ordering in the soft-magnetic Fe–Si alloys with induced magnetic anisotropy // *Physica B: Condensed Matter.* 2007. V. 396. № 1–2. P. 220–230.
34. *Ершов Н.В., Черненко Ю.П., Лукшина В.А., Федоров В.И.* Структура сплавов  $\alpha\text{-FeSi}$  с 8 и 10 ат. % кремния // *ФТТ.* 2012. Т. 54. № 9. С. 1813–1819.
35. *Черненко Ю.П., Ершов Н.В., Лукшина В.А.* Влияние отжига в ферромагнитном состоянии на структуру сплава железа с 18 ат. % галлия // *ФТТ.* 2019. Т. 61. № 1. С. 12–21.
36. *Ершов Н.В., Черненко Ю.П., Лукшина В.А., Смирнов О.П.* Ближний порядок в магнитомягком сплаве  $\alpha\text{-FeAl}$  // *ФТТ.* 2018. Т. 60. № 9. С. 1619–1631.
37. *Черненко Ю.П., Федоров В.И., Лукшина В.А., Соколов Б.К., Ершов Н.В.* Рентгеновское диффузное рассеяние от монокристаллов  $\alpha\text{-Fe}$  и  $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Si}_x$  // *ФММ.* 2005. Т. 100. № 3. С. 39–47.
38. *Cullity B.D., Stock S.R.* Elements of X-Ray Diffraction. Prentice–Hall Inc., N.Y., 2001. 531 p.
39. *Dasarathy C., Hume-Rothery W.* The System Iron–Gallium // *Proc. RSL Ser.A.* 1965. V. 286. P. 141–157.
40. *Лукшина В.А., Шишкин Д.А., Кузнецов А.Р., Ершов Н.В., Горностырев Ю.Н.* Влияние отжига в постоянном магнитном поле на магнитные свойства сплавов железо–галлий // *ФТТ.* 2020. Т. 62. № 10. С. 1578–1586.
41. *Xing Q., Du Y., McQueeney R.J., Lograsso T.A.* Structural investigations of Fe–Ga alloys: Phase relations and magnetostrictive behavior // *Acta Mater.* 2008. V. 56. P. 4536–4546.

---

---

**СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
И ДИФФУЗИЯ**

---

---

УДК 669.24'295:536.425:539.25

**ВЛИЯНИЕ МЕХАНО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ  
И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Ti<sub>49.5</sub>Ni<sub>50.5</sub>  
С ЭФФЕКТАМИ ПАМЯТИ ФОРМЫ**© 2022 г. Н. Н. Куранова<sup>а</sup>, В. В. Макаров<sup>а</sup>, В. Г. Пушин<sup>а</sup>, \*<sup>а</sup>Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

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

Поступила в редакцию 15.07.2022 г.

После доработки 12.08.2022 г.

Принята к публикации 15.08.2022 г.

Проведены исследования влияния механо-термической обработки на структуру и фазовые превращения сплава с эффектами памяти формы Ti–50.5 ат. % Ni. Используя испытания на растяжение в комплексе с методами оптической и электронной микроскопии и рентгеновского анализа, получены данные об особенностях механических свойств и характера разрушения в исходном ультрамелкозернистом (УМЗ) сплаве. УМЗ-структура сплава была создана методом многопроходной пластической деформации прокаткой. Установлено, что сплав отличается высоким уровнем механических свойств (предел прочности до 1400 МПа при относительном удлинении более 25%) благодаря обнаруженному эффекту комплексной реакции: рекристаллизации с образованием УМЗ структуры, сопровождаемой высокодисперсным гетерогенным распадом.

*Ключевые слова:* сплавы с эффектами памяти формы, старение, пластическая деформация, мартенситное превращение, механические свойства

**DOI:** 10.31857/S0015323022600903**ВВЕДЕНИЕ**

Как известно, температурные, механические и другие воздействия, обеспечивая термоупругие мартенситные превращения (ТМП), приводят к ряду необычных и практически важных физических явлений [1–5]. Индуцируемые ТМП циклически обратимые эффекты памяти формы (ЭПФ), гигантские сверхупругость, демпфирование, калорические эффекты [6–8], включая эластокалорические, барокалорические, электрокалорические, магнитокалорические, выделяют инновационно-привлекательные конструкционные полифункциональные металлические smart-сплавы в особый отдельный класс материалов, востребованных в эффективных наукоемких и экологических технологиях [9–12].

Разработка современной техники и технологий диктует создание таких smart-сплавов, которые могут быть применены в изделиях, устройствах и механизмах, эксплуатируемых в широком диапазоне термосиловых и иных условий. Критическим недостатком большинства поликристаллических smart-материалов (за исключением бинарных сплавов никелида титана) являются их низкая пластичность и хрупкость. Это не позволяет реализовать присущие им уникальные эффекты не только в циклическом многократном,

но и в однократном применении. Поэтому все более важной становится задача разработки методов получения, выбора оптимального легирования и термомеханической обработки различных объемных прочных и пластичных поликристаллических smart-материалов, ориентированных на последующее разнообразное промышленное применение.

В зависимости от химического состава и термомеханических обработок сплавы на основе Ti–Ni могут обладать достаточно высокими механическими характеристиками (пределом прочности и относительным удлинением) при благоприятных величинах предела фазовой текучести и обратной деформации. Они способны развивать значительные усилия при изменении формы, не разрушаются при многократном механическом воздействии (например, более 20 миллионов циклов при знакопеременной деформации на 6%). Поскольку данные сплавы имеют высокие антикоррозионную стойкость, износостойкость и вязкость, это ставит их в ряд наиболее перспективных для практического применения материалов с ТМП и связанными с ними ЭПФ [1–5].

Установлено, что заметное улучшение прочностных и пластических характеристик сплавов с ЭПФ на основе никелида титана может быть по-

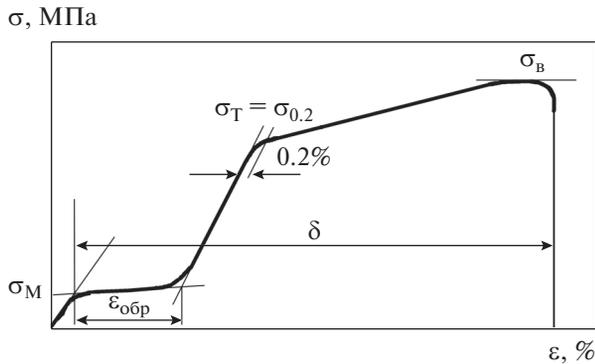


Рис. 1. Схема диаграммы растяжения с указанием механических характеристик.

лучено за счет формирования ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры [13]. При проведении научных исследований УМЗ-структура в данных сплавах обеспечивалась применением прогрессивных лабораторных термо-деформационных технологий на основе ряда методов мегапластической деформации (МПД), в том числе кручением под высоким давлением (КВД) или равноканальным угловым прессованием (РКУП), как правило, на образцах небольших габаритов [14–28]. В реальной же практике необходимы объемные крупногабаритные высокопрочные и пластичные сплавы с разнообразными ЭПФ. При этом целесообразно использовать традиционные термомеханические обработки, например, ковку, многопроходную прокатку или волочение в полосу, стержни и проволоку. Однако подобные исследования практически не проводились [13].

Поэтому в данной работе было выполнено изучение влияния прокатки и последующей термообработки на фазовый состав, структуру и механическое поведение сплава  $Ti_{49.5}Ni_{50.5}$  с ЭПФ с целью создания в нем УМЗ-структуры и высоких механических свойств.

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сплав номинального химического состава  $Ti_{49.5}Ni_{50.5}$ , находящийся в мартенситном состоянии при комнатной температуре (КТ), был выплавлен из высокочистых компонентов Ti и Ni (чистотой 99.99 мас. %). По данным спектрального анализа он содержал 50.52 ат. % Ni, ост. Ti. Количество кислорода и углерода не превышало 0.07 и 0.10 мас. % соответственно. Сплавы данного состава не являются дисперсионно-твердеющими и не обнаруживают эффекта упрочнения при термической обработке за счет старения. Слиток сплава был подвергнут при 1173–1273 К горячей ковке в прутки сечением 10x10 мм и закалке в воде

от 1173 К с выдержкой 10 минут. Для измельчения зеренной структуры сплава был применен метод многопроходной прокатки прутков (МПП) при КТ с суммарной накопленной степенью деформации обжатием на 30%. Постдеформационная термическая обработка (ПТО) выполнялась в режиме изохронного (в течение 1 ч) изотермического отжига при температурах в интервале (573–973) К с охлаждением на воздухе. Для механических испытаний на растяжение при КТ были вырезаны стандартные цилиндрические образцы с длиной рабочей части 20.0 мм и диаметром 3 мм. Поверхность образцов перед испытанием полировали алмазной пастой. Критические температуры начала ( $M_s, A_s$ ) и конца ( $M_f, A_f$ ) прямого ( $M_s, M_f$ ) и обратного ( $A_s, A_f$ ) ТМП определяли при циклических температурных измерениях электросопротивления  $\rho(T)$  со скоростью, близкой 5 К/мин. Структуру и фазовый состав изучали методами рентгеновской дифрактометрии (РД), оптической металлографии (ОМ), просвечивающей (ПЭМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ), энерго-дисперсионного микроанализа (ЭДМА). РД выполняли в монохроматизированном медном излучении  $K_\alpha$ . Использовали оптический микроскоп Альтами MET 2С, ПЭМ Tecnai G<sup>2</sup> 30 при ускоряющем напряжении 300 кВ и РЭМ Quanta 200, оснащенный системой Pegasus, при ускоряющем напряжении 30 кВ, испытательную машину Instron 5982.

На рис. 1 представлена схема диаграммы растяжения с указанием механических характеристик, определяемых на метастабильных сплавах с ТМП, на которой показаны методы определения предела фазовой текучести  $\sigma_M$  и обратимой деформации  $\epsilon_{обр}$ , связанной с фазовой текучестью за счет деформационно-индуцированной переориентации мартенситных кристаллов в направлении действующей силы, предела дислокационной текучести  $\sigma_T$ , оцениваемого по условному пределу  $\sigma_{0.2}$ , а также предела прочности  $\sigma_B$  и относительного удлинения до разрыва  $\delta$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Закаленный сплав испытывает прямое ТМП  $B2 \rightarrow B19'$  при температурах  $M_s = 290$  К и  $M_f = 260$  К и обратное  $B19' \rightarrow B2$  при  $A_s = 305$  К,  $A_f = 325$  К с шириной температурного гистерезиса  $\Delta T = 35$  К по данным  $\rho(T)$ . Образование именно  $B19'$ -мартенсита было подтверждено результатами РД.

По данным ОМ и РЭМ сплав имел полиэдрическую зеренную структуру со средним размером зерен, близким 45–50 мкм, унаследованную от высокотемпературной аустенитной  $B2$ -фазы (рис. 2а, 2б). Важной микроструктурной особенностью данного сплава, как и других сплавов нике-

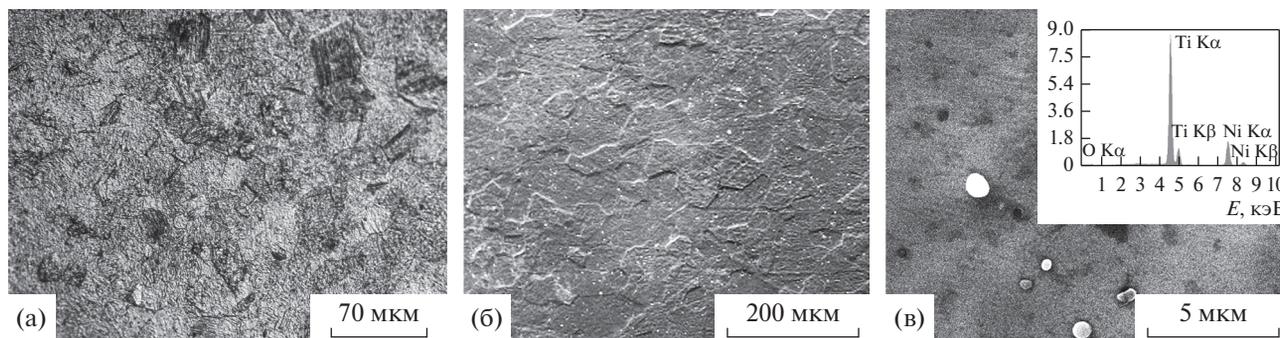


Рис. 2. Изображения структуры сплава  $Ti_{49.5}Ni_{50.5}$  в исходном состоянии: ОМ (а) и СЭМ (б, в), спектр ЭДМА (в, на вставке).

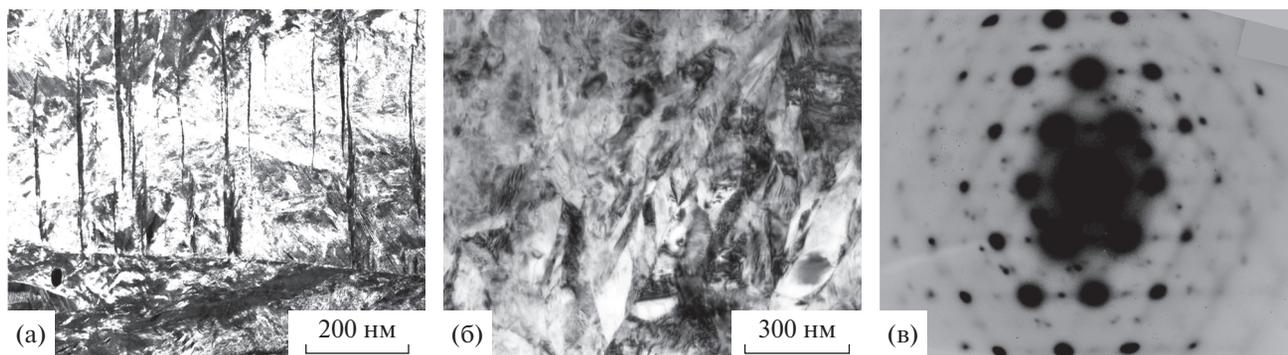


Рис. 3. Светлопольные (а, б) ПЭМ-изображения структуры и соответствующая микроэлектроннограмма (в, о.з. близка  $[110]_{B19'}$ ) сплава  $Ti_{49.5}Ni_{50.5}$  в исходном закаленном состоянии.

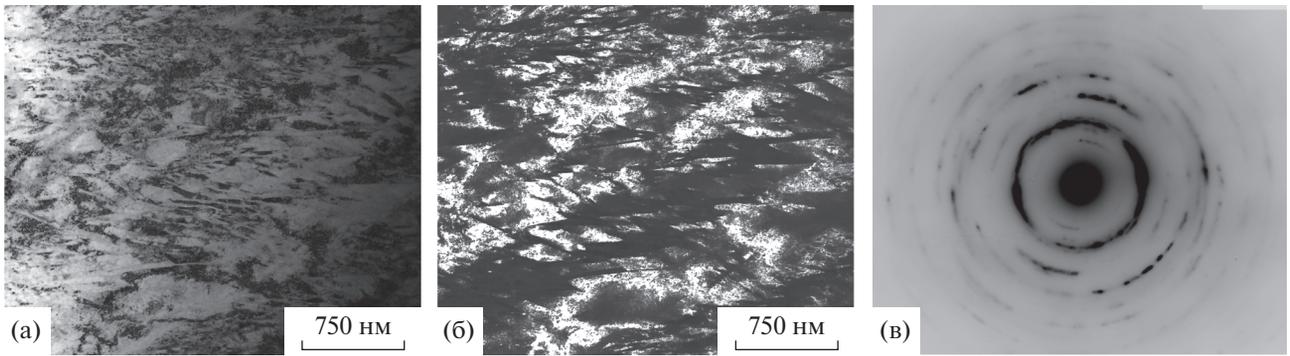
лида титана, является наличие некоторого количества глобулярных включений стабилизируемой кислородом интерметаллидной фазы  $Ti_4Ni_2O_x$  (структурный тип  $Fd\bar{3}m$ ,  $a = 1.132$  нм). Их размер варьирует в пределах 0.3–1.0 мкм (рис. 2в). Несколько меньшие размеры имеют, как известно, в данных сплавах первичные карбиды или карбонитриды  $Ti(C, N)$ .

ПЭМ-исследования показали, что в результате закалки в сплаве сформировалась пакетная тонко-двойникованная мартенситная структура, характеризующая типичным распределением рефлексов на микроэлектроннограммах (рис. 3). Из ПЭМ-изображений микроструктуры сплава следует, что толщина наиболее часто встречающихся закономерно ориентированных кристаллов мартенсита составляют десятки нанометров (рис. 3а). Видно, что присутствуют также вторичные пластинчатые нанодвойники (рис. 3а, 3б). Расшифровка микроэлектроннограмм показала, что полученная поликристаллическая структура сплава преимущественно содержит  $B19'$ -мартенсит. Распределение рефлексов указывает на наличие его различных кристаллографических вариантов, соответствующих ориентационным соотношениям

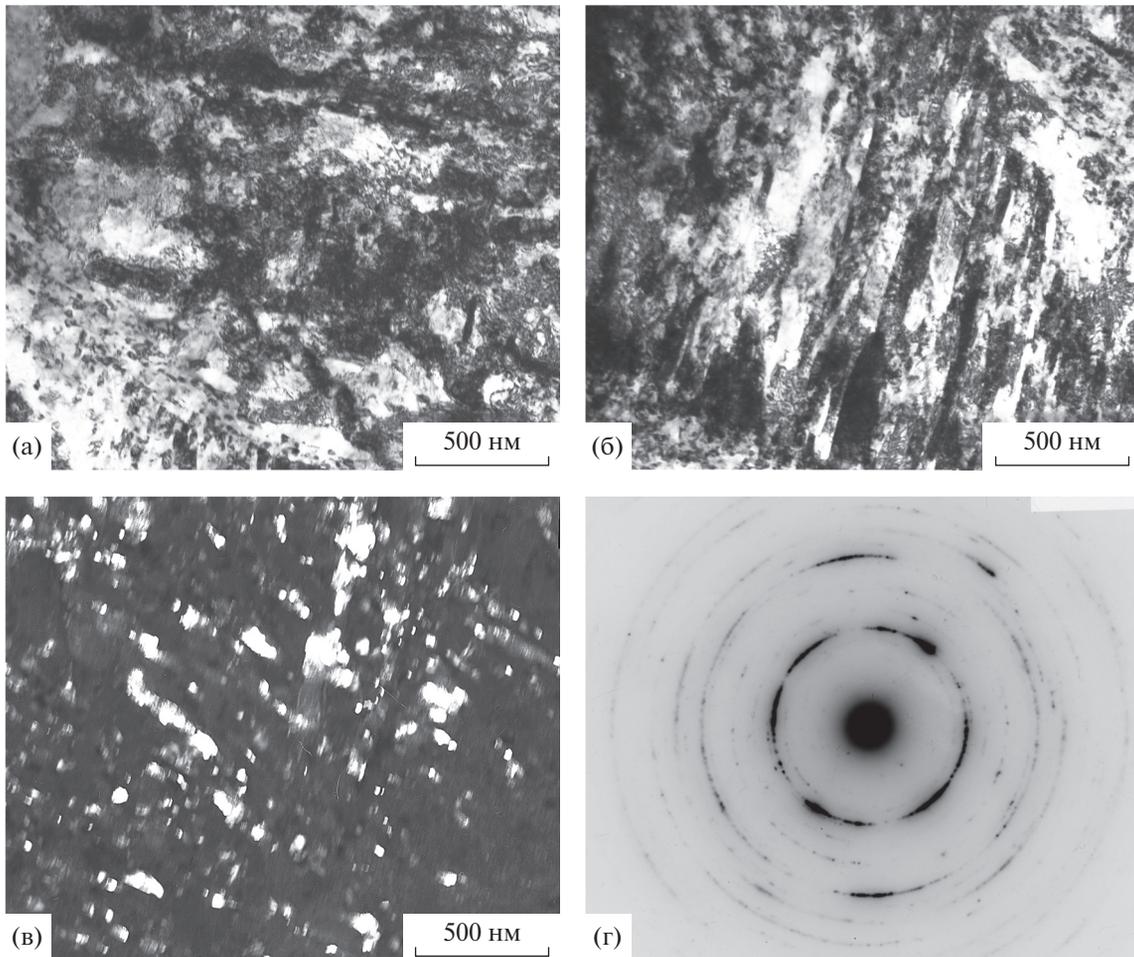
(о.с.), близким Бейновскому:  $\{100\}_{B2} \parallel (100)_{B19'}$ ;  $\langle 011 \rangle_{B2} \parallel [010]_{B19'}$ ;  $\langle 01-1 \rangle_{B2} \parallel [001]_{B19'}$ .

Холодная МПП на 30% привела к деформационно-индуцированному ТМП ( $B2 + B19'$ )  $\rightarrow B19'$  со сдвиговой переориентацией кристаллов произвольной-ориентированной пакетной структуры мартенсита и остаточного аустенита в зернах в полосовую субструктуру высокодефектного  $B19'$ -мартенсита. Из рис. 4 видно, что сплав имеет высокую плотность дислокаций и тонких нанодвойников, ориентированных в каждом зерне преимущественно в действующем направлении сдвиговой деформации при прокатке. Типичный пример кольцевой микроэлектроннограммы показывает наличие в деформированном сплаве элементов субструктуры с большеугловыми разориентациями (рис. 4в).

ПТО приводит к обратному ТМП  $B19' \rightarrow B2$ , а последующее охлаждение до КТ вновь к прямому ТМП в сплаве. Рисунок 5 иллюстрирует типичную микроструктуру сплава после МПП и ПТО при 673 К. Видно, что по сравнению с деформированным состоянием сплава субструктура мартенсита изменилась незначительно, сохранив по-прежнему высокую плотность дислокаций и нанодвойников, а также характерное кольцевое распре-



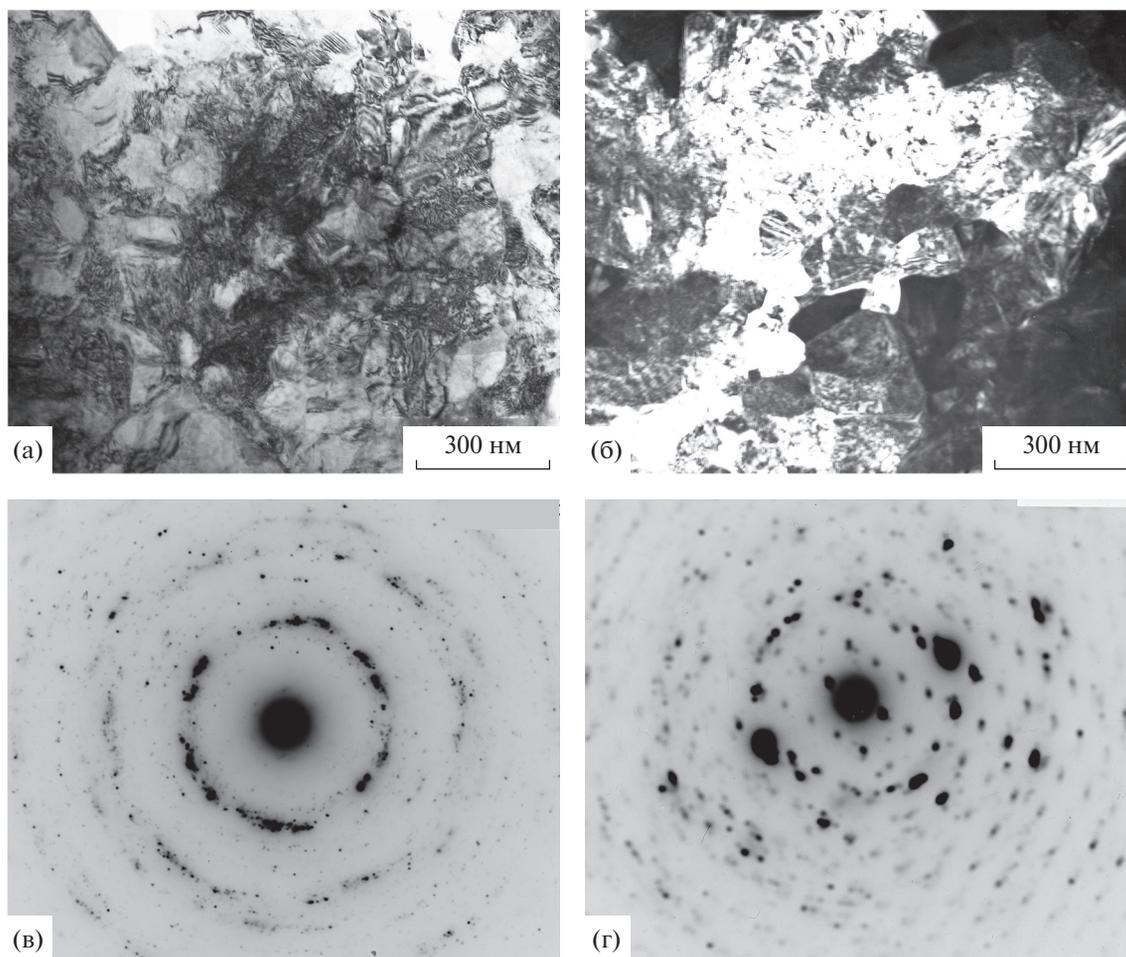
**Рис. 4.** Светло- (а) и темнопольное (б) ПЭМ-изображения структуры и соответствующая электронограмма (в) сплава  $Ti_{49,5}Ni_{50,5}$  после МПП 30%.



**Рис. 5.** Светло- (а) и темнопольные (б, в) ПЭМ-изображения структуры и соответствующая микроэлектронограмма (г) сплава  $Ti_{49,5}Ni_{50,5}$  после МПП 30% и ПТО 673 К, 1 ч.

деление рефлексов на микроэлектронограммах. Вместе с тем наблюдались высокодисперсные “светящиеся” наночастицы на темнопольных изображениях, являющиеся обогащёнными никелем нановыделениями на основе метастабильной фазы  $Ni_4Ti_3$ .

На рисунке 6 представлены ПЭМ-изображения микроструктуры сплава после МПП и ПТО при 773 К. Очевидно, что после охлаждения до КТ в сплаве произошло радикальное изменение фазового состава мартенситной субструктуры, о чем свидетельствует появление наряду с кольцевым



**Рис. 6.** Светло- (а) и темнопольное (б) ПЭМ-изображения структуры и микроэлектронogramмы (в – селекторная диафрагма  $\varnothing 1.0$  мкм; г –  $\varnothing 0.3$  мкм, о.з.  $[110]_R$ ) сплава  $Ti_{49.5}Ni_{50.5}$  после МПП 30% и ПТО при 773 К, 1 ч.

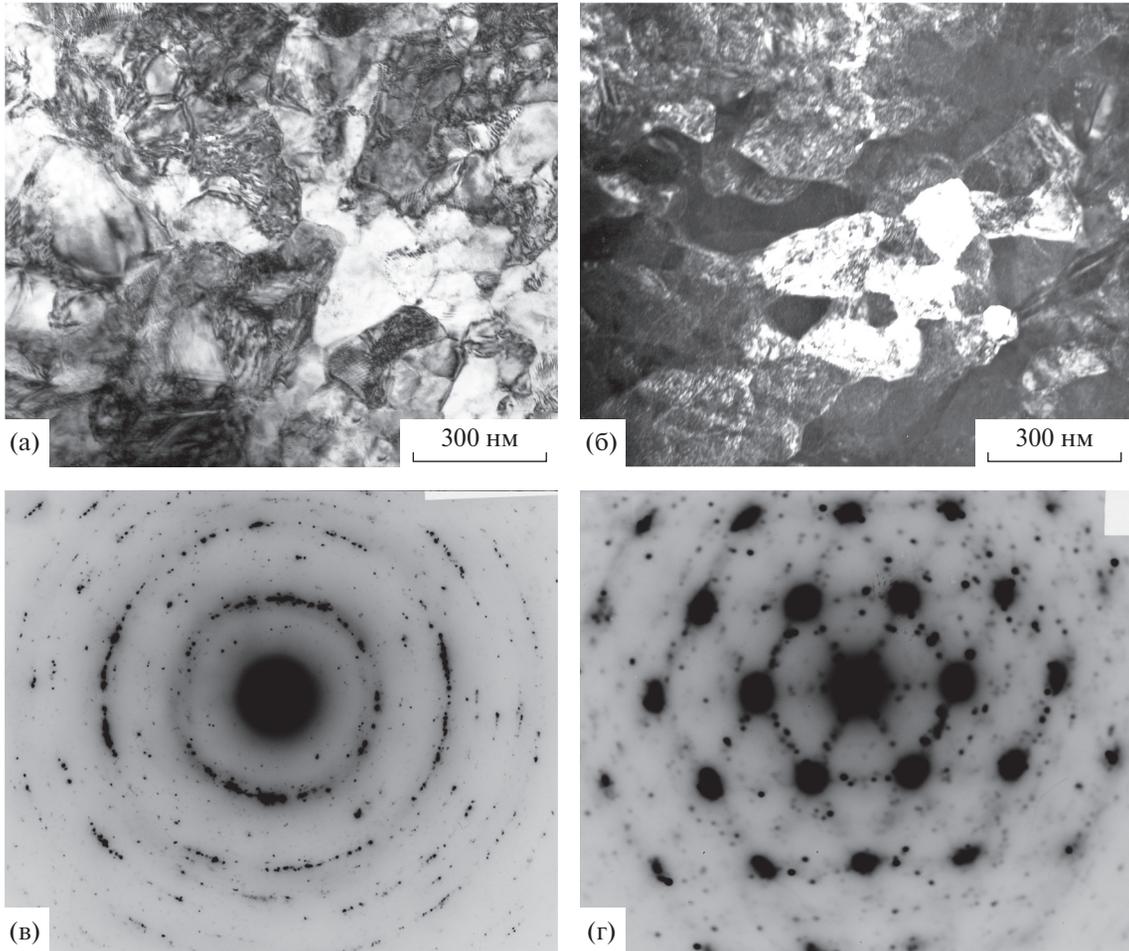
распределением рефлексов на микроэлектронogramмах (рис. 6в, селекторная диафрагма  $\varnothing 1.0$  мкм) их монокристаллических сеток, доказывающих наличие  $R$ - и  $B19'$ -мартенситных фаз. В частности, на рис. 6г при использовании меньшей селекторной диафрагмы ( $\varnothing 0.3$  мкм) представлена монокристаллическая микроэлектронogramма с осью зоны (о.з.) отражающих плоскостей  $[110]_R$ . Во-вторых, анализ светло- и темнопольных изображений показал, что сплав имеет УМЗ-структуру с интервалом преобладающих размеров зерен 100–150 нм.

Рисунок 7 представляет УМЗ-структуру сплава, подвергнутого МПП и ПТО при 873 К. В данном случае несколько крупнее стали зерна (преобладающие размеры изменяются в пределах 150–200 нм). В целом же видно, что в сплаве по-прежнему присутствуют тонкодвойникованные кристаллы  $R$ - и  $B19'$ -мартенсита наряду с некоторым меньшим количеством высокодисперсных частиц  $Ni_4Ti_3$  в соответствии с данными анализа микроэлектро-

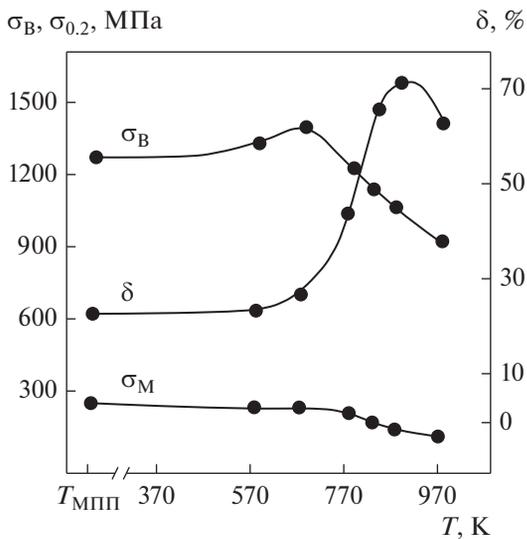
нограмм (в т. ч. на рис. 6г и 7г). Микроэлектронogramма на рис. 7г получена с использованием селекторной диафрагмы  $\varnothing 0.3$  мкм и содержит сетки рефлексов фаз  $R$ ,  $B19'$  и  $Ni_4Ti_3$ .

На рис. 8 и в табл. 1 приведены механические свойства сплава после закалки, МПП на 30% и ПТО. Видно, что МПП на 30% приводит к увеличению  $\sigma_B$  от 930 до 1270 МПа, некоторому росту  $\sigma_M$  от 180 до 250 МПа и соответствующему снижению  $\delta$  от 60 до 22%. Применение ПТО обусловило, начиная от 673 К вплоть до 873 К, плавное снижение  $\sigma_B$  и  $\sigma_M$ , но радикальный рост  $\delta$  (вплоть до 75%). Механические свойства сплава после ПТО при 973 К практически совпали со свойствами закаленного сплава.

Этапу разупрочнения сплава при повышении температуры ПТО предшествовал промежуточный этап некоторого роста величин  $\sigma_B$  и  $\delta$  в интервале температур 573–673 К при неизменности величины  $\sigma_M$ . С учетом фазового состава и микро-

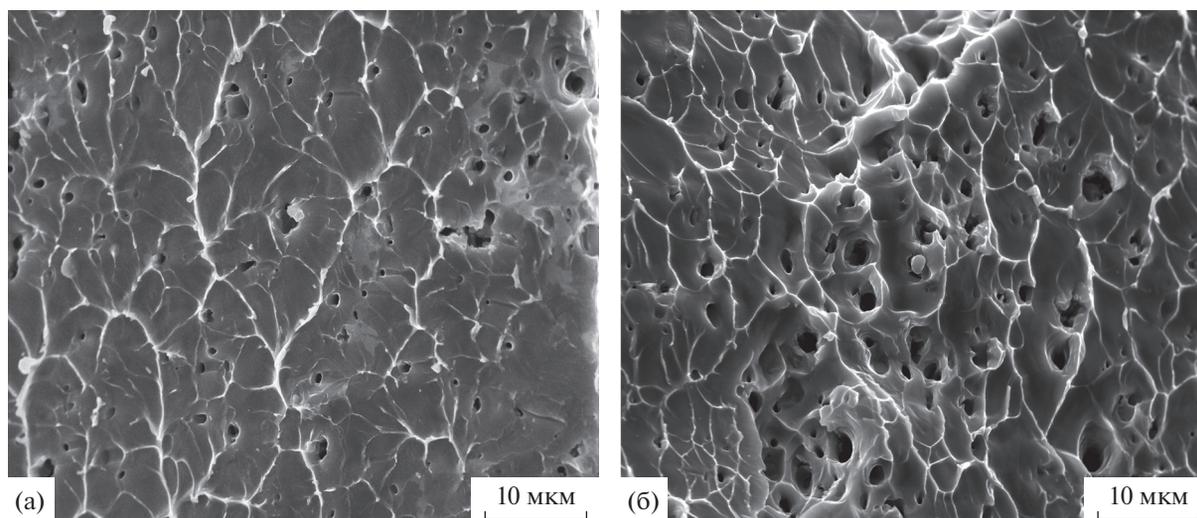


**Рис. 7.** Светло- (а) и темнопольное (б) ПЭМ-изображения структуры и микроэлектронogramмы (в – селекторная диафрагма  $\varnothing 1.0$  мкм; г –  $\varnothing 0.3$  мкм, о.з.  $[110]B19'$  и  $[111]R$ ) сплава  $Ti_{49.5}Ni_{50.5}$  после МПП 30% и ПТО при 873 К, 1 ч.



**Рис. 8.** Зависимости пределов фазовой текучести  $\sigma_M$  и прочности  $\sigma_B$  и относительного удлинения  $\delta$  от температуры старения сплава  $Ti_{49.5}Ni_{50.5}$ , подвергнутого МПП 30%.

структуры можно заключить, что данный эффект упрочнения связан с развитием комплексной реакции деформационно-индуцированных процессов распада и первичной рекристаллизации с образованием УМЗ-структуры при барьерном действии гетерогенно выделяющихся на дефектах структуры (прежде всего дислокациях и субграницах) высокодисперсных обогащенных никелем частиц. Тогда как второй этап общего разупрочнения обусловлен в основном продолжающимся при рекристаллизации огрублением УМЗ-структуры при повышенных температурах ПТО, в том числе вследствие ускорения кинетики рекристаллизации и уменьшения роли барьерного эффекта выделений, объемная доля которых при более высоких температурах существенно снижается, а размеры увеличиваются. ПТО при 973 К в условиях отсутствия распада привела к восстановлению исходной зеренной структуры сплава (размер зерна в интервале 45–50 мкм) вследствие завершения процесса первичной рекристаллиза-



**Рис. 9.** РЭМ-изображения поверхности разрушения сплава  $Ti_{49.5}Ni_{50.5}$ , после МПП 30% (а) и после МПП 30% и ПТО при 773 К, 1 ч (б).

ции и, как следствие, к возвращению механических свойств к исходным значениям закаленного сплава.

Анализ поверхности разрушения образцов после механических испытаний на растяжение при КТ показал, что характер разрушения по деформационному и микроструктурному признакам является вязким с высокой дисперсностью ячеек (или чашечек) отрыва (рис. 9). Фрактографические картины сплава после закалки, МПП с обжатием на 30%, а также после ПТО по всем режимам практически не отличаются. Размеры ячеек (или чашечек) составляют в среднем несколько

микрометров (ср. рис. 9а, 9б). Однако, если для сплава после закалки или МПП на 30% эти размеры на порядок меньше размеров зерен, то в случае УМЗ-сплава после МПП и ПТО они, напротив, более чем на порядок превышают средние размеры ультрамелких зерен. В данном случае, это обстоятельство указывает на особый интеркристаллитный, а не транскристаллитный тип вязкого разрушения, происходящего, очевидно, по большеугловым границам УМЗ структуры сплава. Следует также отметить, что, как правило, на дне чашечек разрушения были видны глобулярные первичные карбонитриды и оксиды титана размерами порядка одного микрометра.

**Таблица 1.** Механические свойства сплава  $Ti_{49.5}Ni_{50.5}$  после МПП и ПТО

Обработка	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_M$ , МПа	$\delta$ , %
Закалка	930	180	60
МПП 30%	1270	250	22
МПП 30% + ПТО 573К	1320	230	24
МПП 30% + ПТО 673К	1390	235	28
МПП 30% + ПТО 773К	1214	210	46
МПП 30% + ПТО 823К	1130	170	68
МПП 30% + ПТО 873К	1045	140	75
МПП 30% + ПТО 973К	910	120	66

## ВЫВОДЫ

1. Обнаружено, что сплав  $Ti_{49.5}Ni_{50.5}$ , полученный МПП с обжатием на 30% в мартенситном состоянии, в процессе механических испытаний на растяжение при КТ обладает высокими прочностью ( $\sigma_B$  до 1300 МПа) и коэффициентом упрочнения, а также умеренным равномерным относительным удлинением (до 25%).

2. Установлено, что мартенситный сплав, nasledующий от аустенита УМЗ-структуру, полученную благодаря ПТО при повышенных температурах 573–873 К, характеризуется наряду с заметным упрочнением ( $\sigma_B$  вплоть до 1400 МПа) способностью к повышенной пластической деформации ( $\delta$  до 75%).

3. УМЗ-структура сплава обусловлена одновременным развитием при ПТО в аустените первичной рекристаллизации и гетерогенного распа-

да с выделением высокодисперсных частиц метастабильной фазы  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  преимущественно на границах зерен.

4. По данным фрактографических исследований сплав в мартенситном состоянии отличается вязким мелкоячеичным разрушением внутриверного типа, а в УМЗ-состоянии – по большеугловым границам ультрамелких зерен.

Работа выполнена в рамках Госзадания (шифр “Структура”) Г.р. № 122021000033-2 ИФМ УрО РАН с использованием научного оборудования ЦКП ИФМ УрО РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Perkins J. (Ed.) Shape Memory Effects in Alloys. Plenum. London: UK, 1975. 583 p.
- Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю., Сэкигучи Ю., Тадаки Ц., Хомма Т., Миядзаки С. Сплавы с эффектом памяти формы. М.: Металлургия, 1990. 224 с.
- Duering T.W., Melton K.L., Stockel D., Wayman C.M. (Eds.) Engineering Aspects of Shape Memory Alloys. Butterworth-Heinemann: London, UK, 1990.
- Хачин В.Н., Пушин В.Г. Кондратьев В.В. Никелид титана: Структура и свойства. Москва: Наука, 1992. 160 с.
- Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н. Предпереходные явления и мартенситные превращения. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 368 с.
- Bonnot E., Romero R., Mañosa L., Vives E., Planes A. Elastocaloric effect associated with the martensitic transition in shape-memory alloys // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 125901.
- Cui J., Wu Y., Muehlbauer J., Hwang Y., Radermacher R., Fackler S., Wuttig M., Takeuchi I. Demonstration of high efficiency elastocaloric cooling with large  $\delta T$  using NiTi wires // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. P. 073904.
- Cui J. Shape memory alloys and their applications in power generation and refrigeration / In Mesoscopic phenomena in multifunctional materials. Eds. A. Saxena, A. Planes; Springer, Germany. 2014. P. 289–307.
- Prokoshkin S.D., Pushin V.G., Ryklina E.P., Khmelevskaya I.Yu. Application of Titanium Nickelide-based Alloys in Medicine // Phys. Met. Metallogr. 2004. V. 97. P. 56–96.
- Wilson J., Weselowsky M. Shape Memory Alloys for Seismic Response Modification: A State-of-the-Art Review // Earth. Spectra. 2005. V. 21. P. 569–601.
- Yoneyama T., Miyazaki S. Shape Memory Alloys for Medical Applications. Wordhead Publishing: Cambridge, UK, 2009.
- Dong J., Cai C., O’Keil A. Overview of Potential and Existing Applications of Shape Memory Alloys in Bridges // J. Bridg. Eng. 2011. V. 16. P. 305–315.
- Pushin V.G. Alloys with a Thermomechanical Memory: Structure, Properties, and Application // Phys. Met. Metal. 2000. V. 90. Suppl. 1. P. S68–S95.
- Pushin V.G., Stolyarov V.V., Valiev R.Z., Kourov N.I., Kuranova N.N., Prokofiev E.A., Yurchenko L.I. Features of Structure and Phase Transformations in Shape Memory TiNi-Based Alloys after Severe Plastic Deformation // Ann. Chim. Sci. Mat. 2002. V. 27. P. 77–88.
- Valiev R.Z., Pushin V.G. Bulk Nanostructured Metallic Materials: Production, Structure, Properties and Functioning // Phys. Met. Metal. 2002. V. 94. P. S1–S4.
- Pushin V.G., Stolyarov V.V., Valiev R.Z., Kourov N.I., Kuranova N.N., Prokofiev E.A., Yurchenko L.I. Development of Methods of Severe Plastic Deformation for the Production of High-Strength Alloys Based on Titanium Nickelide with a Shape Memory Effect // Phys. Met. Metal. 2002. V. 94. P. S54–S68.
- Pushin V.G., Valiev R.Z. The Nanostructured TiNi Shape-Memory Alloys: New Properties and Applications // Sol. St. Phenom. 2003. V. 94. P. 13–24.
- Pushin V.G., Valiev R.Z., Yurchenko L.I. Processing of Nanostructured TiNi-Shape Memory Alloys: Methods, Structures, Properties, Application // J. Phys. IV Fr. 2003. V. 112. P. 659–662.
- Pushin V.G. Structure, Properties, and Application of Nanostructures Shape Memory TiNi-Based Alloys / In book Nanomaterials by severe plastic deformation, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim. 2004. P. 822–828.
- Brailovski V., Khmelevskaya I.Yu., Prokoshkin S.D., Pushin V.G., Ryklina E.P., Valiev R.Z. Foundation of Heat and Thermomechanical Treatments and Their on the Structure and Properties of Titanium Nickelide-Based Alloys // Phys. Met. Metal. 2004. V. 97. P. S3–S55.
- Pushin V.G., Valiev R.Z., Zhu Y.T., Gunderov D.V., Kourov N.I., Kuntsevich T.E., Uksusnikov A.N., Yurchenko L.I. Effect of Severe Plastic Deformation on the Behavior of Ti–Ni Shape Memory Alloys. // Mater. Trans. 2006. V. 47. P. 694–697.
- Valiev R.Z., Gunderov D.V., Pushin V.G. The New SPD Processing Routes to Fabricate Bulk Nanostructured Materials. /in Ultrafine Grained Materials IV. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society). Ed. Zhu Y.T., Langdon T.G., Semiatin S.L., Horita Z., Zehetbauer M.J. and Lowe T.C. Warrendale, PA. 2006. P. 105–112.
- Pushin V.G., Valiev R.Z., Zhu Y.T., Prokoshkin S., Gunderov D.V., Yurchenko L.I. Effect of Equal Channel Angular Pressing and Repeated Rolling on Structure, Phase Transformation and Properties of TiNi Shape Memory Alloys // Mater. Sci. Forum. 2006. V. 503–504. P. 539–544.
- Valiev R., Gunderov D., Prokofiev E., Pushin V., Zhu Yu. Nanostructuring of TiNi alloy by SPD processing for advanced properties // Mater. Trans. 2008. V. 49. P. 97–101.
- Kuranova N.N., Gunderov D.V., Uksusnikov A.N., Luk’yanov A.V., Yurchenko L.I., Prokofiev E.A., Pushin V.G., Valiev R.Z. Effect of heat treatment on the structural and phase transformations and mechanical properties of TiNi alloy subjected to severe plastic de-

- formation by Torsion // *Phys Met Metal*. 2009. V. 108. P. 556–568.
26. *Prokoshkin S., Brailivski V., Korotitskiy A., Inaekyan K., Dubinsky S., Filonov M., Petzhhic M.* Formation of Nanostructures in Thermo-Mechanically-Treated Ti–Ni and Ti–Nb–(Zr, Ta) SMAs and Their Roles in Martensite Crystal Lattice Changes and Mechanical Behavior // *J. Alloy. Comp.* 2011. V. 509. P. 2066–2075.
27. *Tsuchiya K., Hada Y., Koyano T., Nakajima K., Ohnuma M., Koike T., Todaka Y., Umimoto M.* Production of TiNi Amorphous/Nanocrystalline Wires with High-Strength and Elastic Modulus by Severe Cold Drawing // *Scr. Mater.* 2009. V. 60. P. 749–752.
28. *Lotkov A.I., Grishkov V.N., Baturin A.A., Dudarev E.F., Zhapova D.Yu., Timkin V.N.* The Effect of Warm Deformation by abc-Pressing on the Mechanical Properties of Titanium Nickelide // *Letters Mater.* 2015. V. 5(2). P. 170–174.
29. *Pushin V., Kuranova N., Marchenkova E., Pushin A.* Design and Development of Ti–Ni, Ni–Mn–Ga and Cu–Al–Ni-based Alloys with High and Low Temperature Shape Memory Effects // *Materials*. 2019. V. 12. P. 2616–2640.

---

---

**СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
И ДИФФУЗИЯ**

---

---

УДК 544.344.015.2, 548.53, 544.022.344.2

**ВЛИЯНИЕ ПОДВИЖНОСТИ ГРАНИЦ ЗЕРЕН НА ФОРМИРОВАНИЕ  
ВТОРЫХ ФАЗ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ БИНАРНЫХ СПЛАВАХ**© 2022 г. П. Е. Львов<sup>a, b, \*</sup>, В. В. Светухин<sup>c</sup><sup>a</sup>Ульяновский государственный университет, ул. Л. Толстого, 42, Ульяновск, 432970 Россия<sup>b</sup>Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН, Ленинский просп., 32А, Москва, 119991 Россия<sup>c</sup>НПК “Технологический центр”, пл. Шокина, 1, Зеленоград, Москва, 124498 Россия

\*e-mail: LvovPE@sv.uven.ru

Поступила в редакцию 19.07.2022 г.

После доработки 01.08.2022 г.

Принята к публикации 09.08.2022 г.

На основе теории фазового поля изучены особенности формирования выделений вторых фаз в поликристаллических бинарных сплавах с учетом подвижности границ зерен, анизотропной диффузии примеси вблизи границ, а также термических флуктуаций. Различие параметров взаимодействия на границах зерен и в их объеме, а также ускоренная зернограницная диффузия могут приводить к гетерогенному формированию вторых фаз, распределение которых может соответствовать несмачиванию, полному или частичному смачиванию границ. Наличие подвижности границ зерен приводит к увеличению объемной доли вторых фаз. В случае полного или частичного смачивания образующаяся вторая фаза может перемещаться вместе с границей зерен. В случае несмачивания вторая фаза формируется вблизи границ зерен и является практически неподвижной, при этом рост выделений может иметь преимущественное направление вдоль направления движения границы. При несмачивании также наблюдается отрыв выделений от границы.

**Ключевые слова:** поликристаллические сплавы, границы зерен, фазовые превращения, подвижность границ, флуктуации

**DOI:** 10.31857/S0015323022600939**ВВЕДЕНИЕ**

Большинство металлов и сплавов являются поликристаллами, т.е. состоят из зерен, границы которых могут существенно влиять на свойства материалов [1–4]. Известно, что границы зерен (ГЗ) характеризуются высоким значением коэффициента диффузии примесей и точечных дефектов, который может на несколько порядков превышать его значение в объеме зерна [1, 5]. Перенос примесей и дефектов по ГЗ может быть анизотропным, т.к. коэффициенты диффузии в продольном и поперечном направлениях могут отличаться на порядок [1, 5, 6].

ГЗ являются дефектами структуры, вблизи которых изменяется энергия взаимодействия атомов и точечных дефектов, что может стать причиной зернограницной сегрегации примесей [4, 6, 7], а также уменьшения барьера нуклеации и перехода к гетерогенному механизму зарождения второй фазы [8]. Также особый характер взаимодействия между атомами вблизи ГЗ может приводить к реализации полного или частичного смачивания границ [2, 9, 10], которые обычно рассматриваются на основе теории Кана [2]. Изменение парамет-

ров взаимодействия вблизи ГЗ обуславливает различие равновесных составов фаз [11–13], а также формирование различных распределений фаз между зернограницной областью и объемом зерна [10, 12, 14]. Значительная часть исследований посвящена изучению неподвижных ГЗ, что в первую очередь относится к изучению различных режимов зернограницной диффузии [1, 5, 6], смачивания границ [2, 9], расчета их энергии, а также энергии формирования и диффузии точечных дефектов [15, 16]. Такие задачи относятся к сплавам, не подвергнутым деформации и находящимся при сравнительно низких температурах, при которых рост зерен отсутствует. Однако в процессе термической обработки материала температуры могут быть достаточно высокими для обеспечения роста зерен, в результате которого происходит уменьшение общей протяженности границ. Влияние подвижности ГЗ, обусловленной пластической деформацией, на фазовые превращения подробно рассмотрено в работах [4, 17].

Анализ фазовых превращений в процессе кристаллизации может быть выполнен на основе феноменологических моделей теории фазового по-

ля [18, 19], описывающих процесс формирования и роста зерен с помощью множественных параметров порядка. На основе этого подхода решались различные задачи по анализу формирования краевых углов вторых фаз на ГЗ в случае частичного смачивания [10], влияния упругих напряжений на образование выделений и вакансионных пор на ГЗ [20, 21]. Изучены различные аспекты влияния зернограничной сегрегации на процесс спинодального распада в наноструктурированных материалах [4, 17, 22]. Анизотропия диффузии примеси по ГЗ в данных работах, как правило, не учитывается.

Также на основе теории фазового поля рассматривалась задача о движении ГЗ через выделение вторых фаз [4, 10, 17], которая имеет важное значение для анализа изменения микроструктуры и прочностных свойств материала.

Все рассмотренные модели являются детерминированными, так как в них не учитываются флуктуации концентрации примеси и параметров порядка. Именно флуктуации обеспечивают зарождение вторых фаз в области стабильных и метастабильных состояний [8], где для образования устойчивых зародышей требуется преодоление барьера [23–26]. В отличие от однородных систем флуктуации концентрационного поля точечных дефектов и примесей в поликристаллических материалах характеризуются большой интенсивностью и анизотропией вблизи ГЗ, что обусловлено особенностями зернограничной диффузии [1, 5, 6].

Таким образом, в данной работе ставится задача по изучению влияния подвижности ГЗ на процесс формирования вторых фаз в бинарном сплаве, находящемся в области стабильных и метастабильных состояний, с учетом различия параметров взаимодействия, коэффициентов диффузии, анизотропии транспорта растворенного компонента, а также термических флуктуаций.

## МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ ВТОРЫХ ФАЗ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ МАТЕРИАЛЕ

Рассмотрим двумерную модель процесса образования вторых фаз в поликристаллическом материале, который будем анализировать в терминах теории множественных параметров порядка [18, 19]. Для этого введем параметры порядка  $\eta_i(\mathbf{r}, t)$ ,  $i = 1 \dots P$ , зависящие от координат  $\mathbf{r}$  и времени  $t$ . Каждый из параметров  $\eta_i$  соответствует некоторой ориентации зерна относительно выбранного направления. Распределение растворенного компонента в сплаве будем характеризовать концентрационным полем  $c(\mathbf{r}, t)$ . Энергия

Гиббса рассматриваемого поликристаллического сплава имеет вид функционала Гинзбурга–Ландау:

$$G = n_0 \int_V \left[ g(c, \{\eta_i\}) + \frac{\kappa_c}{2} (\nabla c)^2 + \sum_i \frac{\kappa_i}{2} (\nabla \eta_i)^2 \right] dV, \quad (1)$$

где  $n_0$  – количество атомов, приходящихся на единицу площади двумерной системы,  $g(c, \{\eta_i\})$  – плотность свободной энергии,  $\kappa_c$  и  $\kappa_i$  – коэффициенты градиентной энергии. Плотность свободной энергии  $g(c, \{\eta_i\})$  строится таким образом, чтобы она имела  $P$  минимумов, соответствующих ненулевому значению одного из параметров порядка ( $\eta_k = \pm 1$ ) и равенству нулю всех остальных параметров ( $\eta_i = 0, i \neq k$ ).

Будем считать, что энергия парного взаимодействия между частицами в объеме зерна и на его границе отличается друг от друга, тогда функция  $g(c, \{\eta_i\})$  может быть записана в виде:

$$g(c, \{\eta_i\}) = g^V h(\varphi) + g^{GB} (1 - h(\varphi)) + \sum_i \left( -\frac{\alpha_i}{2} \eta_i^2 + \frac{\beta_i}{4} \eta_i^4 \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \gamma_{ij} \eta_i^2 \eta_j^2. \quad (2)$$

Здесь  $g^V \equiv g^V(c)$  и  $g^{GB} \equiv g^{GB}(c)$  – плотности свободной энергии для фаз, находящихся в объеме и на ГЗ,  $h(\varphi) = \varphi^2(3 - 2\varphi)$  – функция, аппроксимирующая изменение энергии системы при переходе между границей и объемом зерна,  $\varphi = \sum_{i=1}^P \eta_i^2$ ,  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$  и  $\gamma_{ij}$  – феноменологические параметры взаимодействия зерен [18, 19]. Будем полагать, что образующиеся выделения вторых фаз имеют малый размер и не формируют собственной кристаллической решетки. В противном случае необходимо рассматривать образование зерен двух типов, относящихся к фазам, обедненным и обогащенным атомами примеси [19].

Для зернограничной области и объема зерна примем приближение регулярных растворов, что соответствует плотности свободной энергии:

$$g^m(c) = g_0^m + g_1^m c + \Omega^m c(1 - c) + k_B T [c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)], \quad (3)$$

где индекс  $m$  указывает на соответствие объему ( $m = V$ ) или ГЗ ( $m = GB$ ),  $k_B$  – постоянная Больцмана. Коэффициент  $\kappa_c$  связан с параметром взаимодействия  $\kappa_c \sim \Omega$  [12, 26], поэтому для него также следует использовать зависимость  $\kappa = \kappa_c^V h(\varphi) + \kappa_c^{GB} (1 - h(\varphi))$ .

Для описания динамики концентрационного поля было выполнено обобщение стохастическо-

**Таблица 1.** Параметры моделирования

Сплав	$\langle c \rangle$	$g_1^{V*}$	$g_1^{GB*}$	$L^*$
1	0.16	-0.4	-0.5	$10^{-2}$
2	0.16	-0.4	-0.5	$10^{-4}$
3	0.16	-0.5	-0.5	$10^{-4}$
4	0.16	-0.5	-0.4	$10^{-2}$
5	0.16	-0.5	-0.4	$10^{-4}$
6	0.12	-0.5	-0.4	$10^{-2}$
7	0.12	-0.4	-0.5	$10^{-4}$

го уравнения Кана–Хилларда на случай анизотропной диффузии вблизи ГЗ, которое имеет вид:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \sum_{lk} \nabla_l \left[ M_{lk} \nabla_k \frac{\delta G}{\delta c} \right] + \sum_l \nabla_l \xi_l. \quad (4)$$

Здесь  $t$  – время,  $\nabla_l$  – частные производные по координате ( $l, k = \{x, y, z\}$ ),  $M_{lk} \equiv M_{lk}(\varphi)$  – тензор подвижности атомов,  $\xi_l$  – случайные поля, отражающие тепловые флуктуации. Тензор подвижности  $\mathbf{M} \equiv \{M_{lk}\}$  учитывает наличие анизотропии процессов переноса вблизи ГЗ и определяется с помощью нормали  $\mathbf{n} = \nabla\varphi/|\nabla\varphi|$  к границе:

$$\mathbf{M} = M_\tau \mathbf{I} + (M_n - M_\tau) \mathbf{n} \otimes \mathbf{n}. \quad (5)$$

Здесь  $\mathbf{I}$  – единичный тензор, а подвижности  $M_\tau \equiv M_\tau(\varphi)$  и  $M_n \equiv M_n(\varphi)$  соответствуют продольному и поперечному направлениям по отношению к ГЗ и выражаются с помощью формул:

$$M_m(\varphi) = M_m^V h(\varphi) + M_m^{GB} (1 - h(\varphi)), \quad m = \{n, \tau\}.$$

Динамика неконсервативных параметров порядка  $\eta_i$  описывается с помощью уравнений Гинзбурга–Ландау:

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial t} = -L_i \frac{\delta G}{\delta \eta_i} + \zeta_i. \quad (6)$$

где  $L_i$  – подвижность ГЗ,  $\zeta_i$  – случайное поле, отражающее тепловые флуктуации.

Выделения вторых фаз могут изменять условия движения ГЗ [4, 10, 17], что в общем случае может быть учтено введением зависимости подвижности  $L$  от концентрации  $c$  и параметров порядка  $\eta_i$ .

Выражения для вариационных производных в уравнениях (4) и (6) могут быть получены из определения свободной энергии (1) в виде:

$$\frac{\delta G}{\delta c} = \frac{\partial g}{\partial c} - \nabla [k_c(\varphi) \nabla c], \quad \frac{\delta G}{\delta \eta_i} = \frac{\partial g}{\partial \eta_i} - \kappa_\eta \nabla^2 \eta_i. \quad (7)$$

Стохастические переменные  $\xi_i$  и  $\zeta_j$  в уравнениях (4) и (6) могут быть описаны как случайные

Гауссовы поля, характеризующие корреляционными функциями:

$$\begin{aligned} \langle \xi_i(\mathbf{r}, t) \xi_j(\mathbf{r}', t') \rangle &= 2M_{ii} k_B T w_\xi(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') \delta_{ij}, \\ \langle \zeta_i(\mathbf{r}, t) \zeta_j(\mathbf{r}', t') \rangle &= 2L_i k_B T w_\zeta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') \delta_{ij}. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь  $M_{ii}$  – диагональные компоненты тензора подвижности (5),  $w_\xi$  и  $w_\zeta$  – функции, определяющие пространственную корреляцию флуктуаций,  $\delta_{ij}$  – символ Кронекера. В качестве функций  $w_{\xi, \zeta}$  используем функцию Гаусса [23]:

$$w_m(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = (2\pi\lambda_m^2)^{-3/2} \exp\left(-\frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2}{2\lambda_m^2}\right), \quad (9)$$

которая позволяет непосредственно вводить корреляционную длину флуктуаций,  $m = \{\xi, \zeta\}$ .

Для последующего моделирования будем использовать безразмерные переменные:

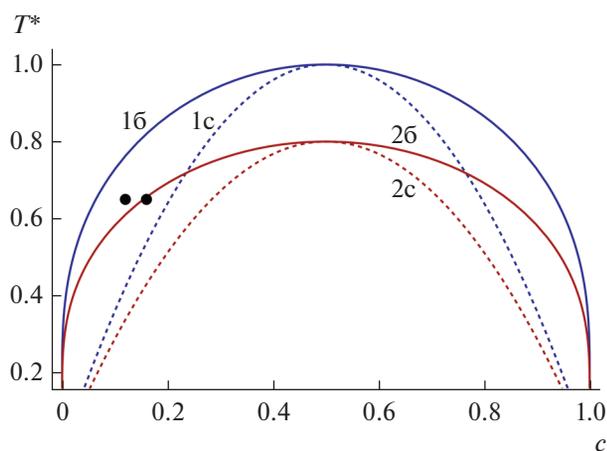
$$\begin{aligned} t^* &= t \frac{n_0 M_\tau^{GB} \Omega^V}{l^2}, \quad \mathbf{r}^* = \mathbf{r}/l, \quad g^* = g/\Omega^V, \\ T^* &= 2T/\Omega^V, \\ \kappa^* &= \kappa/(\Omega^V l^2), \quad M^* = M/M_\tau^{GB}, \quad L^* = Ll^2/M_\tau^{GB}, \end{aligned} \quad (10)$$

где  $l$  – период решетки.

Моделирование фазовых превращений выполняли на двумерной сетке  $512 \times 512$  с периодическими граничными условиями. Численное решение уравнений (4) и (6) проводили с помощью явной конечно-разностной схемы [27], генерацию флуктуаций выполняли в фурье-пространстве [23]. Шаг по времени составлял  $\Delta t^* = 5 \times 10^{-3}$ .

Для анализа динамики средних характеристик проводили идентификацию отдельных зародышей с помощью метода ближайшего соседа [24, 25, 28]. В качестве размера зародыша выбирали эквивалентный радиус.

Параметры взаимодействия между зернами считали равными  $\alpha_i^* = \alpha^* = 1.0$ ,  $\beta_i^* = \beta^* = 1.0$ ,  $\gamma_{ij}^* = \gamma^* = 10$  и  $\kappa_i^* = \kappa_\eta^* = 2.0$ . Параметры взаимодействия и подвижности атомов растворенного компонента принимали равными  $g_0^{V*} = g_0^{GB*} = 0$ ,  $\Omega^{GB*} = 0.8$  и  $M^V = 10^{-5}$ ,  $M_\tau^{GB*} = 1.0$ ,  $M_n^{GB*} = 0.1$ . Коэффициенты градиентной энергии рассчитывали как  $\kappa_c^{*m} = \kappa_{c0}^* \Omega^{m*}$  ( $m = \{GB, V\}$ ,  $\kappa_{c0}^* = 0.25$ ), а температура была принята равной  $T^* = 0.65$ . Корреляционные длины равны  $\lambda_\xi^* = \lambda_\zeta^* = 1.2$ , а остальные параметры и составы сплавов  $\langle c \rangle$  приведены в табл. 1. Рассматриваемые составы показаны также на фазовых диаграммах бинарных сплавов с выбранными параметрами взаимодействия  $\Omega^{V*}$  и  $\Omega^{GB*}$  (рис. 1).



**Рис. 1.** Фазовые диаграммы бинарных сплавов, характеризующихся параметрами взаимодействия  $\Omega^{V*} = 1.0$  (1б, 1с) и  $\Omega^{GB*} = 0.8$  (2б, 2с). 1б и 2б – линии бинадали, 1с и 2с – линии спинодали. Точки соответствуют составам 0.12 и 0.16 при температуре  $T^* = 0.65$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ИХ АНАЛИЗ

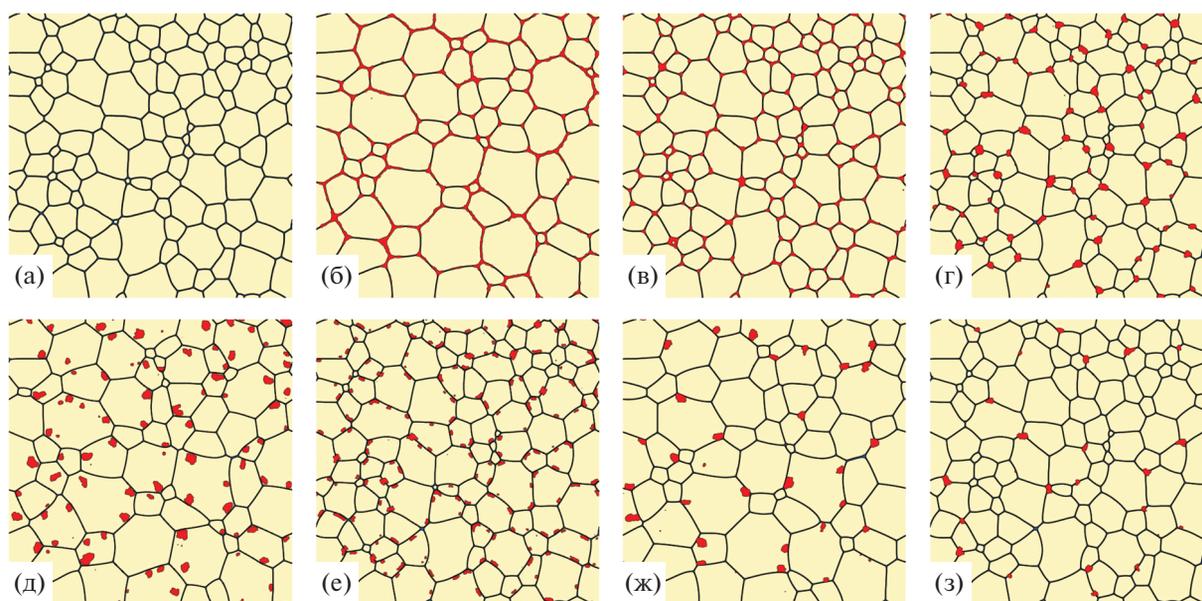
На рис. 2 приведены результаты моделирования фазовых превращений в бинарных наноструктурированных сплавах с различными параметрами взаимодействия и подвижностями ГЗ (табл. 1). На рис. 2а показана исходная микроструктура сплава, которая была получена при моделировании отжига при температуре выше кри-

тической ( $T^* = 1.0$ ). В зависимости от параметров взаимодействия и подвижности ГЗ могут наблюдаться различные типы распределения зернограницных фаз (рис. 2б–2з).

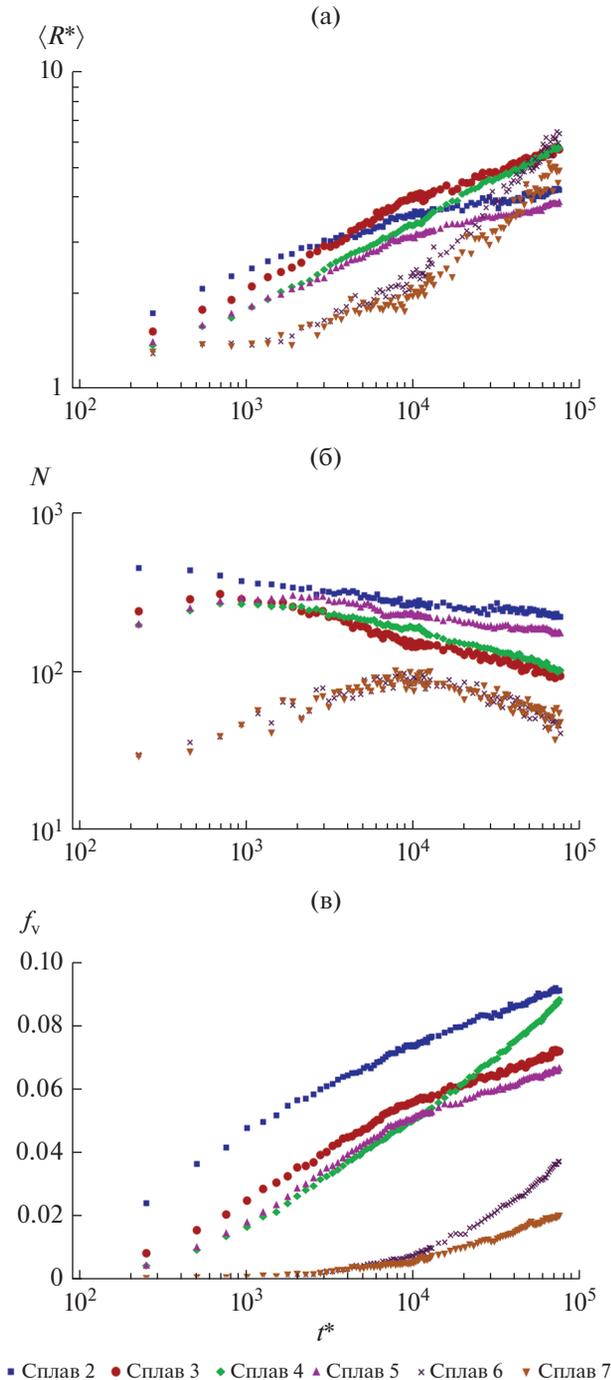
На рис. 2б показан результат расчета для параметров, соответствующих сплаву 1 (табл. 1). Из рисунка следует, что снижение параметра взаимодействия на границе  $g_1^{V*} > g_1^{GB*}$  и значительная подвижность границ приводят к сильному обогащению зернограницной области (рис. 2б). При этом формируется фаза с составом, близким к равновесному (рис. 1), которая полностью смачивает большинство границ. Быстрое движение ГЗ способствует обогащению зернограницной области, т.к. в процессе роста зерен может происходить перемещение границы в области с более высокой концентрацией примеси. При этом вторая фаза перемещается вместе с границами. Для меньшей подвижности ГЗ (сплав 2, табл. 1) происходит меньшее обогащение зернограницной области, и вторая фаза находится на стыках зерен (рис. 2в), образуя выделения с острыми двугранными углами. Полное смачивание границ для этого случая не наблюдалось из-за медленного притока вещества из объема зерна.

Для близких значений  $g_1^{V*} \approx g_1^{GB*}$  (сплав 3, табл. 1) на границах и стыках зерен формируются зародыши в виде частиц с острыми краевыми углами (рис. 2г), что соответствует частичному смачиванию границы.

Смена знака  $g_1^{V*} < g_1^{GB*}$  (сплав 4, табл. 1) приводит к формированию зародышей и выделений



**Рис. 2.** Микроструктура сплавов и распределение второй фазы в конце моделирования ( $t^* = 75000$ ,  $P = 54$ ). (а) Соответствует начальной микроструктуре сплава. (б–з) Соответствуют сплавам 1–7 из табл. 1. Черные линии показывают ГЗ; участки, выделенные цветом, относятся ко второй фазе. Размеры показанных областей составляют  $512 \times 512$ .



**Рис. 3.** Кинетика изменения среднего радиуса (а), количества выделений (б) и объемной доли выделений второй фазы (в). Серии точек соответствуют сплавам из табл. 1.

вблизи ГЗ, что соответствует тупому краевому углу (рис. 2д, 2е) или несмачиваемости ГЗ. Высокая подвижность границ приводит к искажению формы выделений, которые вытягиваются в направлении движения границ благодаря наиболее быстрому притоку вещества в области контакта с границей. Данная особенность сходна с форми-

рованием слоистых структур, ориентированных поперек границы зерна в процессе спинодального распада в наноструктурированных сплавах [22].

Также при высокой подвижности границ может происходить отрыв выделений от ГЗ. При этом выделения оказываются внутри зерна (рис. 2д). При уменьшении подвижности ГЗ (сплав 5, табл. 1) средний размер выделений и объемная доля второй фазы существенно снижаются, что связано с медленным притоком растворенных атомов из объема зерна (рис. 2е). Сами выделения при этом оказываются вытянутыми вдоль границы (рис. 2е). Для данного случая также наблюдались отдельные акты слияния выделений через границу зерна (рис. 2е). Поскольку краевой угол для данных параметров взаимодействия является тупым, то выделения, сформированные в результате слияния, имеют форму двуглава, расположенного симметрично относительно границы.

Следует отметить, что форма выделений, а также значения краевых углов могут испытывать заметные изменения в окрестности среднего значения, что обусловлено влиянием флуктуаций концентрационного поля и параметра порядка.

Таким образом, на основе результатов моделирования (рис. 2) можно заключить, что переход полное смачивание–несмачивание может наблюдаться при температурах, обеспечивающих смену знака разности  $(g_1^{V*} - g_1^{GB*})$ .

Необходимо отметить, что влияние знака  $(g_1^{V*} - g_1^{GB*})$  на обогащение или обеднение зернограницной области в целом согласуется с выводами теории зернограницной сегрегации [7]. Вместе с тем значения параметра  $g_1$ , наряду с  $\Omega$  и  $\kappa_c$ , влияют на поверхностное натяжение [26] на границах раздела фаз, значения которого определяют краевые углы [2]. В связи с этим можно ожидать, что изменение любого из параметров  $g_1$ ,  $\Omega$  или  $\kappa_c$  вблизи ГЗ также могут приводить к изменению значений краевых углов и распределения фаз между зернограницной областью и объемом зерна (см. также [12]).

Отличие параметров взаимодействия между атомами приводит к перераспределению вещества между объемом и границей зерна [7]. Поэтому образование вторых фаз становится возможным вне области сосуществования бинарного сплава, соответствующего параметрам взаимодействия в зернограницной области (рис. 1). Например, для состава сплава  $\langle c \rangle = 0.12$  (сплавы 6 и 7, табл. 1) происходит образование второй фазы, не смачивающей (рис. 2ж) и частичного смачивающей (рис. 2з) границу.

На рис. 3 показана кинетика изменения среднего радиуса и количества выделений, а также объемной доли второй фазы. Из рис. 3а–3в (сплавы 4 и 5) следует, что при увеличении подвижно-

сти ГЗ увеличивается объемная доля и средний радиус выделений, а концентрация снижается (рис. 2д, 2е). Это обусловлено влиянием подвижности ГЗ, повышение которой приводит к увеличению скорости переноса атомов примеси, что обеспечивает более раннее зарождение, быстрый рост и переход к режиму коалесценции. Для механизма коалесценции характерен рост среднего размера выделений при уменьшении их количества и слабом изменении объемной доли [29]. Однако в рассматриваемом случае процесс роста выделений обусловлен не только быстрой диффузией по ГЗ, но и ростом зерен, который может приводить к слиянию зародышей (см. также [10]).

При смене знака разности  $(g_1^{V*} - g_1^{GB*})$ , наряду с изменением краевого угла, происходит увеличение объемной доли вторых фаз (сплавы 5, 3, 2 на рис. 3). При этом радиус и количество выделений ведут себя немонотонно. Радиус достигает наибольшего, а количество выделений – наименьшего значения для  $(g_1^{V*} - g_1^{GB*}) = 0$ , соответствующего сплаву 3.

Результаты расчета формирования выделений для сплавов с меньшей концентрацией  $\langle c \rangle = 0.12$ , при равных параметрах взаимодействия и подвижности границ (сплавы 6 и 4, 7 и 2, рис. 3), характеризуются меньшей объемной долей второй фазы (рис. 3в). В конце моделирования средние размеры выделений оказываются близкими (рис. 3а), а концентрация существенно ниже (рис. 3б), чем для сплавов с составом  $\langle c \rangle = 0.16$ . Это обусловлено более длительной инкубационной стадией, меньшей скоростью зародышеобразования и более длительной стадией диффузионного роста, которая, как правило, характеризуется более быстрым ростом среднего размера выделений, чем коалесценция [24, 25, 29].

## ВЫВОДЫ

На основе теории фазового поля разработана модель образования вторых фаз в наноструктурированных бинарных сплавах с учетом подвижности ГЗ, изменения параметров взаимодействия, анизотропии зернограничного транспорта примесей, а также тепловых флуктуаций.

Наличие ускоренного транспорта примесей по подвижным границам зерен, а также различие параметров взаимодействия может приводить к реализации полного и частичного смачивания, а также несмачивания границ второй фазой. Сплавы с более высокой подвижностью границ характеризуются большей объемной долей второй фазы.

Выполненное моделирование в области стабильных и метастабильных состояний показывает, что при реализации полного или частичного

смачивания вторая фаза может перемещаться вместе с ГЗ, что обусловлено высоким значением коэффициента зернограничной диффузии и меньшей энергией границы, обогащенной атомами примеси.

При несмачивании зародыши и выделения формируются вблизи границ, что, главным образом, связано с высоким значением коэффициента зернограничной диффузии и высокой интенсивностью флуктуаций. Движение границ может привести к возникновению преимущественного направления роста таких выделений, которые могут вытягиваться по направлению движения границы. При значительной подвижности границ может произойти отрыв выделения от границы, выделения при этом оказываются в объеме зерна, где их формирование без участия ГЗ затруднено медленной диффузией и низкой интенсивностью флуктуаций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 22-11-00036, <https://rscf.ru/project/22-11-00036/>).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kaur I., Mishin Y., Gust W.* Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion. John Wiley & Sons LTD, Chichester, 1995. 536 p.
2. *Страумал Б.Б.* Фазовые переходы на границах зерен. М.: Наука, 2003. 327с.
3. *Чувильдеев В.Н.* Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. М.: Физматлит, 2004. 304 с.
4. *Разумов И.К., Ермаков А.Е., Горностырев Ю.Н., Страумал Б.Б.* Неравновесные фазовые превращения в сплавах при интенсивной пластической деформации // УФН. 2020. Т. 190. № 8. С. 785–810.
5. *Herzig C., Mishin Y.* Grain boundary diffusion in metals / in book Diffusion in Condensed Matter eds. P. Heitjans, J.Kärger (Eds.) Springer-Verlag, Berlin. 2005. P. 337–366.
6. *Koju R.K., Mishin Y.* Atomistic study of grain-boundary segregation and grain-boundary diffusion in Al–Mg alloys // Acta Mater. 2020. V. 201. P. 596–603.
7. *Lejček P.* Grain boundary segregation in metals. Springer. Berlin, 2010. 250 p.
8. *Kelton K.F. Greer A.L.* Nucleation in condensed matter. Elsevier, Oxford, 2010. 735 p.
9. *Straumal B.B., Kogtenkova O.A., Murashkin M.Yu., Bulatov M.F., Czepe T., Zięba P.* Grain boundary wetting transition in Al–Mg alloys // Materials Letters. 2017. V. 186. P. 82–85.
10. *Kundin J., Sohaib H., Scheidung R., Steinbach I.* Phase-field modeling of pores and precipitates in polycrystalline systems // Modell. Sim. Mater. Sci. Eng. 2018. V. 26. P. 065003.
11. *Федосеев В.Б.* Расщепление фазовой диаграммы расслаивающегося твердого раствора в микро- и наноразмерных системах // ФТТ. 2015. Т. 57. № 3. С. 585–589.

12. Львов П.Е., Светухин В.В. Влияние границ зерен на распределение компонентов в бинарных сплавах // ФТТ. 2017. Т. 59. № 12. С. 2425–2434.
13. Wang L., Kamachali R.D. Density-based grain boundary phase diagrams: Application to Fe–Mn–Cr, Fe–Mn–Ni, Fe–Mn–Co, Fe–Cr–Ni and Fe–Cr–Co alloy systems // Acta Mater. 2021. V. 207. P. 116668.
14. Карькин И.Н., Карькина Л.Е., Коржавый П.А., Горностырев Ю.Н. Моделирование методом Монте-Карло кинетики распада и образования выделений на границах зерен общего типа в разбавленных ОЦК-сплавах Fe–Cu // ФТТ. 2017. Т. 59. С. 103–109.
15. Zhang J., Liu W., Chen P., He H., He C., Yun D. Molecular dynamics study of the interaction between symmetric tilt  $\Sigma 5(210)$   $\langle 001 \rangle$  grain boundary and radiation-induced point defects in Fe–9Cr alloy // Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B 2019. V. 451. P. 99–103.
16. Tikhonchev M., Muralev A., Svetukhin V. MD simulation of atomic displacement cascades in random Fe–9 at. % Cr binary alloy with twin grain boundaries // Fusion Sci. Tech. 2014. V. 66. P. 91–99.
17. Разумов И.К., Горностырев Ю.Н., Ермаков А.Е. Неравновесные диффузионные фазовые превращения в сплавах, обусловленные миграцией границ зерен и дислокаций // ФТТ. 2019. Т. 61. № 2. С. 346–356.
18. Fan D., Chen L.-Q. Computer simulation of grain growth using a continuum field model // Acta Mater. 1997. V. 45. P. 611–622.
19. Fan D., Chen L.-Q. Diffusion-controlled grain growth in two-phase solids // Acta Mater. 1997. V. 45. P. 3297–3310.
20. Bhattacharyya S., Wook T., Chang H. K., Chen L.-Q. A phase-field model of stress effect on grain boundary migration // Modell. Sim. Mater. Sci. Eng. 2011. V. 19. P. 035002.
21. Kundin J., Farhandi H., Ganesan K.P., Almeida R.S.M., Tushtev K., Rezwani K. Phase-field modeling of grain growth in presence of grain boundary diffusion and segregation in ceramic matrix mini-composites // Comp. Mater. Sci. 2021. V. 190. P. 110295.
22. Ramanarayan H., Abinandanan T. Grain boundary effects on spinodal decomposition // Acta Mater. 2004. V. 52. P. 921–930.
23. Garcia-Ojalvo J., Sancho J.M. Noise in Spatially Extended Systems. Springer, N.Y., 1999. 307p.
24. L'vov P.E., Svetukhin V.V. Stochastic simulation of nucleation in binary alloys // Modell. Simul. Mater. Sci. Eng. 2018. V. 26. P. 045001.
25. L'vov P.E., Svetukhin V.V. Generalized non-classical nucleation model in binary alloys // Modell. Simul. Mater. Sci. Eng. 2019. V. 27. P. 25002.
26. Cahn J.W., Hilliard J.E. Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. № 2. P. 258–267.
27. Biner S.B. Programming Phase-Field Modeling. Springer, Cham, 2017. 400 p.
28. Miller M.K., Forbes R.G. Atom-Probe Tomography: The Local Electrode Atom Probe. Springer, N.Y., 2014. 423 p.
29. Slezov V.V. Kinetics of First-order Phase Transitions. Wiley-VCH, Weinheim, 2009. 429 p.

---

---

**СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
И ДИФФУЗИЯ**

---

---

УДК 669.71.54:539.89

**ОБРАЗОВАНИЕ СЕГРЕГАЦИЙ И НАНОФАСЕТИРОВАНИЕ  
АСИММЕТРИЧНЫХ СПЕЦИАЛЬНЫХ ГРАНИЦ ЗЕРЕН В Al**© 2022 г. Л. Е. Карькина<sup>а</sup>, \*, И. Н. Карькин<sup>а</sup>, Ю. Н. Горностырев<sup>а</sup><sup>а</sup>Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

\*e-mail: lidiakarkina@gmail.com

Поступила в редакцию 21.07.2022 г.

После доработки 18.08.2022 г.

Принята к публикации 18.08.2022 г.

Методами атомистического моделирования исследовано образование сегрегаций Mg и Ni на асимметричных специальных границах зерен  $\Sigma 5\{010\}/\{340\}\langle 001 \rangle$  и  $\Sigma 5\{110\}/\{710\}\langle 001 \rangle$  в Al. Показано, что образование сегрегаций может существенно модифицировать структуру асимметричных границ зерен (ГЗ). Хотя сегрегация Mg сопровождается локальными искажениями ГЗ, ее плоскость мало отклоняется от исходного положения. В то же время сегрегация Ni приводит к нанофасетированию ГЗ. Обсуждаются роль особенностей химической связи в инициированной сегрегациями реконструкции ГЗ.

*Ключевые слова:* границы зерен, сегрегации, атомистическое моделирование

DOI: 10.31857/S0015323022600952

**ВВЕДЕНИЕ**

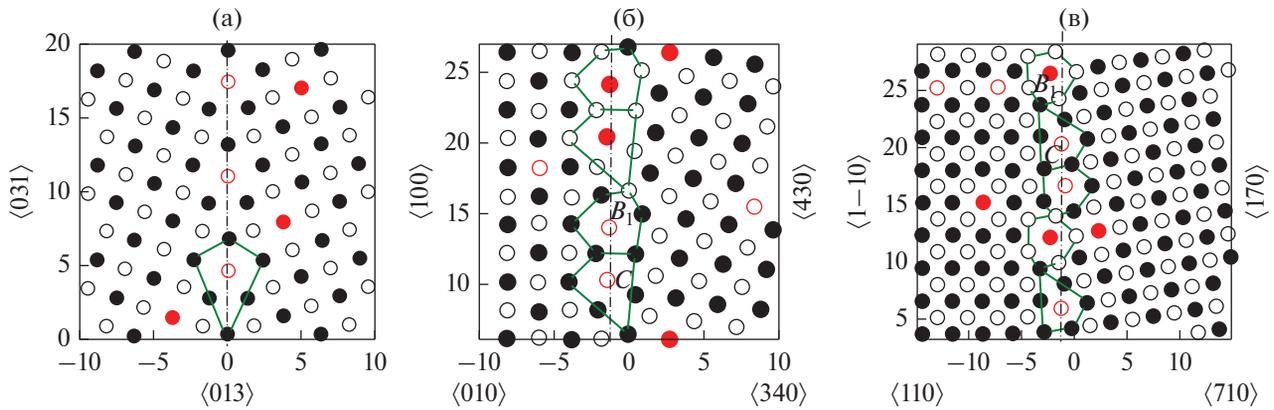
Границы зерен (ГЗ) оказывают существенное влияние на физические и механические свойства поликристаллических материалов. Структура ГЗ и их влияние на прочностные характеристики сплавов, образование сегрегаций, фазовые превращения интенсивно изучались в последние десятилетия как экспериментально, так и теоретически, с привлечением методов моделирования различного масштабного уровня [1–6]. При этом основное внимание уделялось исследованию специальных симметричных ГЗ, разделяющих два зерна по плоскости с низкими индексами Миллера. В то же время свойства ГЗ общего типа или границ, отклоняющихся от специальных симметричных ГЗ, остаются мало изученными.

Так в системах, для которых свободная энергия границы зависит от ее ориентации, ГЗ часто приобретают фасетированную форму [2, 5, 7–9], что может существенно влиять на прочностные свойства поликристаллических материалов. В общем случае изначально плоской границе может быть выгодно диссоциировать в фасетированную морфологию, увеличивая общую площадь ГЗ за счет образования граней с меньшей поверхностной энергией. Хотя термодинамические причины морфологической эволюции ГЗ хорошо известны [7, 10], влияние дефектов, таких как дислокации или примесные атомы на изменение структуры ГЗ изучено недостаточно. Как было показано в [11], фасетирование  $\{310\}/\{210\}$  асимметричной

ГЗ  $\Sigma 5$  в ОЦК-Fe сопровождается образованием зернограницных дислокаций, необходимых для аккомодации малого отклонения от точного ориентационного соотношения, соответствующего ГЗ  $\Sigma 5$ . Недавно было установлено [12–14], что нано-фасетирование асимметричной ГЗ может быть инициировано образованием сегрегаций легирующих элементов. Так, склонность Al к обогащению фасеток  $\{210\}$ , в большей степени чем  $\{310\}$  определяет геометрию фасетирования асимметричной ГЗ  $\Sigma 5$  в Cu [11, 13]. Это наблюдение показывает, что решеточные дефекты должны играть существенную роль в процессах фасетирования ГЗ.

Следует отметить, что перестройка ГЗ при образовании сегрегаций активно обсуждается в последние годы в связи с формированием так называемых комплексонов [6, 15, 16] – особого структурного состояния на ГЗ. Более того, как показано в [15], даже образование тонких (однослойных) сегрегаций может приводить к значительной реконструкции ГЗ. При этом изменение структуры ГЗ зависит от особенностей химической связи между атомами легирующего элемента и матрицы.

С целью выяснить влияние особенностей межатомного взаимодействия на формирование сегрегаций и образование фасетированных ГЗ в настоящей работе методами атомистического моделирования исследованы сплавы Al–3 ат. % Mg и Al–3 ат. % Ni, содержащие специальные асимметричные ГЗ



**Рис. 1.** Сегрегации Mg на симметричной ГЗ  $\Sigma 5 \{013\}\langle 100 \rangle$  (а) и асимметричных ГЗ  $\Sigma 5 \{010\}\langle 340 \rangle / \Sigma 5 \{001\}$  (б) и  $\Sigma 5 \{110\}\langle 710 \rangle / \Sigma 5 \{001\}$  (в). Здесь и на других рисунках открытые и заштрихованные кружки соответствуют атомам в соседних  $\{001\}$  плоскостях. Красным обозначены атомы примеси. Зеленым цветом выделены структурные элементы. Вертикальная штриховая линия соответствует стартовому положению ГЗ (до проведения процедуры МД + МК).

$\Sigma 5 \{010\}\langle 340 \rangle$  или  $\Sigma 5 \{110\}\langle 710 \rangle$ . Мы демонстрируем, что сегрегации Ni приводят к существенной реконструкции границ зерен, которая сопровождается фасетированием в случае асимметричных ГЗ. В то же время сегрегации Mg вызывают только локальные искажения решетки, сохраняя структуру асимметричной ГЗ в Al.

### МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ

Как и в предыдущих работах [17–19], моделирование структуры ГЗ проводили с использованием комбинированного МД + МК подхода [18], сочетающего релаксацию кристаллита методом молекулярной динамики (МД) и обмен атомов, реализованный в схеме Монте-Карло (МК). Как и в [19], мы использовали схему МД + МК, которая на каждом шаге МК дополнительно включала МД релаксацию с атомом легирующего элемента в новой пробной позиции, и вероятность атомного скачка определялась, учитывая изменение энергии при релаксации.

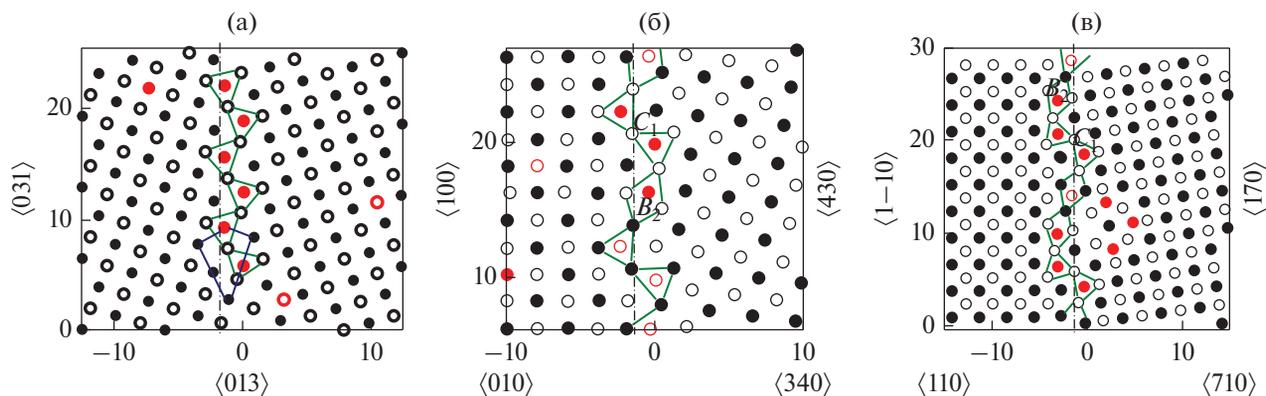
Для расчетов использовался пакет LAMMPS [20] и многочастичные EAM межатомные потенциалы; для сплава Al–Mg – EAM/FS потенциал [21], а для сплава Al–Ni – EAM/alloy потенциал [22]. Модельный кристаллит сплавов ГЦК Al–Mg или Al–Ni содержал два зерна, разделенные специальной асимметричной границей  $\Sigma 5 \{010\}\langle 340 \rangle$  или  $\Sigma 5 \{110\}\langle 710 \rangle$  (ось наклона  $\langle 001 \rangle$ ), расположенной в его центре. Обе границы сконструированы из двух типов плоскостей, параллельных оси наклона: низкоиндексные плотно упакованные в ГЦК-решетке плоскости  $\{100\}$  и  $\{110\}$  с одной стороны ГЗ; и высокоиндексные плоскости  $\{340\}$  и  $\{710\}$  с другой стороны. Размер зерен вдоль направления  $OX$ , перпендикулярного плоскости ГЗ составлял  $\sim 20$  нм. В двух взаимно перпендикулярных направлениях  $OY$  и  $OZ$  в плоскости ГЗ ис-

пользовали периодические граничные условия. Размер кристаллита вдоль этих направлений был кратен трансляции вдоль выбранного кристаллографического направления ( $6a$ ,  $5a$  и  $5\sqrt{2}a$  вдоль направлений  $\langle 001 \rangle$  – ось  $OZ$ ,  $\langle 430 \rangle$  или  $\langle 170 \rangle$  – ось  $OY$ ,  $a$  – параметр решетки). Число атомов в кристаллите было около  $8 \times 10^4$ . МД + МК моделирование проводилось при температуре 450 К, что обеспечивало достаточно быстрое формирование сегрегаций и позволяло избежать существенного влияния на них термических флуктуаций.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Перед началом МД + МК моделирования в кристаллите Al, содержащем релаксированную ГЗ  $\Sigma 5 \{010\}\langle 340 \rangle$  или  $\Sigma 5 \{110\}\langle 710 \rangle$ , часть атомов Al, в соответствии с выбранной концентрацией, случайно замещались атомами Mg или Ni. Полученная после  $10^6$  МД + МК шагов структура симметричной ГЗ  $\Sigma 5 \{013\}\langle 100 \rangle$  и асимметричных ГЗ  $\Sigma 5 \{010\}\langle 340 \rangle$ ,  $\Sigma 5 \{110\}\langle 710 \rangle$  в сплавах Al–3 ат. % Mg и Al–3 ат. % Ni показана на рис. 1 и 2 соответственно.

На рис. 1а и 2а для сравнения приведена исследованная ранее [17] структура симметричной ГЗ  $\Sigma 5 \{013\}\langle 100 \rangle$ . Для этой ГЗ в сплаве Al–3 ат. % Mg атомы Mg занимают энергетически выгодные позиции в центре структурных единиц  $C$ , которые определяют ее локальную атомную конфигурацию. В то же время, в сплаве Al–3 ат. % Ni происходит структурная реконструкция ГЗ; положение ГЗ смещается и изменяется форма ее структурного элемента  $C \rightarrow C_1$  (рис. 2а); при этом граница перестает быть плоской. Как обсуждалось в [17, 23], различие в образовании сегрегаций атомами Mg от атомов переходных металлов (Ti, Zn, Ni) обусловлено особенностями химической свя-



**Рис. 2.** Сегрегации Ni на симметричной ГЗ  $\Sigma 5 \{013\}\langle 100 \rangle$  (а) и асимметричных ГЗ  $\Sigma 5\{010\}/\langle 340 \rangle\langle 001 \rangle$  (б) и  $\Sigma 5\{110\}/\langle 710 \rangle\langle 001 \rangle$  (в).

зи между легирующим элементом и атомом матрицы. Так если в случае Mg взаимодействие легирующего элемента с ГЗ имеет в основном деформационный характер, то в случае Ni существенную роль играет образование направленных (квазиковалентных) связей.

Структура рассматриваемых асимметричных ГЗ в сплавах Al–3 ат. % Mg и Al–3 ат. % Ni после завершения МД + МК моделирования показана на рис. 1б, 1в и 2б, 2в соответственно. Штриховой линией отмечено стартовое положение ГЗ до проведения процедуры МД + МК. В обоих случаях геометрия границ может быть описана на языке искаженных структурных единиц  $B$  и  $C$ , характерных для симметричных ГЗ  $\Sigma 5\{210\}$  и  $\Sigma 5\{310\}$ , а атомы легирующего элемента располагаются в центре структурных единиц.

В сплаве Al–3 ат. % Mg сегрегация Mg на ГЗ  $\Sigma 5\{010\}/\langle 340 \rangle\langle 001 \rangle$  сопровождается формированием чередующихся структурных единиц  $B_1$ ,  $C$ , каждая из которых смещена на  $1/2\langle 001 \rangle$  вдоль оси наклона (рис. 1б). Для ГЗ  $\Sigma 5\{110\}/\langle 710 \rangle\langle 001 \rangle$  структурные единицы  $B_1$ ,  $C$  чередуются в последовательности  $C, B_1, B_1$  (рис. 1в). В обоих случаях граница мало отклоняется от плоской, а после завершения МД + МК релаксации и реконструкции ГЗ образуется близкий к одноатомному слой атомов Mg.

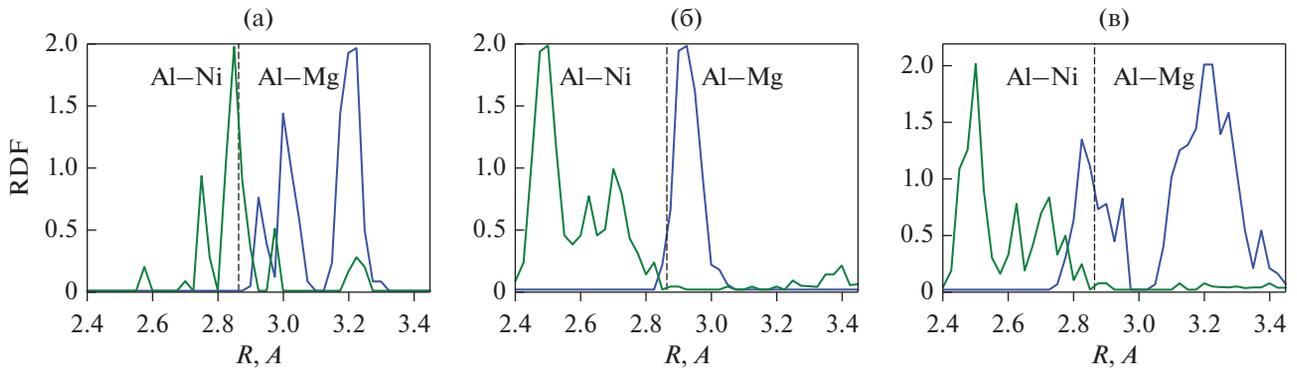
В сплаве Al–ат. % Ni перестройка асимметричной ГЗ при образовании сегрегаций происходит по-другому, и образуются структурные единицы ромбической формы (структурный элемент  $B_2$  на рис. 2б, в), которые не наблюдались для симметричных границ [17]. Для ГЗ  $\Sigma 5\{010\}/\langle 340 \rangle\langle 001 \rangle$  чередование структурных единиц происходит в последовательности  $B_2, C_1, C_1$  (рис. 2б), а в случае ГЗ  $\Sigma 5\{110\}/\langle 710 \rangle\langle 001 \rangle$  – в последовательности  $B_2, B_2, C_1, C_1$  (рис. 2в). В результате, после завершения МД + МК релаксации ГЗ приобретает ступенчатую форму и состоит из нано-фасеток.

Следует отметить, что показанное на рис. 2б, в фасетирование асимметричной ГЗ  $\Sigma 5$  в целом подобно тому, которое наблюдалось ранее в [12–14], но имеет качественные отличия. Во-первых, плоскости залегания фасеток отклоняются от низкоэнергетических плоскостей  $\{120\}$ ,  $\{310\}$ , обеспечивающих симметричное сопряжение зерен. Во-вторых, на рассматриваемой в [12] ГЗ образование фасеток наблюдалось и в отсутствие сегрегаций, а обогащение ГЗ легирующим элементом приводило к увеличению доли  $\{120\}$  сегментов.

Кроме того, из сравнения рис. 1 и 2 видно, что реконструкция ГЗ существенно зависит от особенностей химической связи между легирующим элементом и матрицей. Этот вывод согласуется с результатами [13], где было показано, что локальный химический состав строго коррелирует с особенностями фасетирования ГЗ.

Чтобы охарактеризовать структурные особенности перестройки ГЗ при образовании сегрегаций Mg или Ni, мы рассчитали радиальную функцию распределения (RDF) атомов Al около атома легирующего элемента для симметричной ГЗ  $\Sigma 5\{013\}\langle 100 \rangle$  и двух типов рассматриваемых асимметричных ГЗ (рис. 3). Как видно из представленных результатов, в случае симметричной границы сегрегации Ni почти не меняют расстояние до первых соседей (положение основного пика RDF почти совпадает с расстоянием до ближайших соседей в ГЦК решетке Al). В то же время сегрегации Mg приводят к значительному увеличению расстояния до ближайших соседей.

Однако для асимметричных границ картина существенно изменяется. В случае сегрегации Ni основной пик RDF смещается влево, что соответствует сокращению Ni–Al расстояний между ближайшими соседями (рис. 3б, 3в). В то же время при образовании сегрегаций Mg, расстояния Mg–Al до ближайших соседей увеличиваются;



**Рис. 3.** Радиальная функция распределения атомов Al вблизи атомов легирующего элемента для (а) симметричной ГЗ  $\Sigma 5 \{013\}\langle 100 \rangle$  и асимметричных ГЗ  $\Sigma 5 \{010\}\langle 340 \rangle\langle 001 \rangle$  (б) и  $\Sigma 5 \{110\}\langle 710 \rangle\langle 001 \rangle$  (в). Пунктирная линия – расстояние до ближайших соседей в ЦК решетке Al.

это особенно выражено в случае специальной асимметричной ГЗ  $\Sigma 5 \{010\}\langle 340 \rangle\langle 001 \rangle$ . В результате, можно заключить, что сегрегации Ni на асимметричных ГЗ приводят к локальному сжатию решетки, в то время как сегрегации Mg – наоборот, к ее расширению. Можно отметить, что в пределах длины трансляции вдоль ГЗ каждый из атомов на ширине границы имеет индивидуальное химическое окружение и, соответственно, условия для релаксации при образовании равновесной структуры. Это приводит к изменению межплоскостных расстояний и наличию, кроме основного, нескольких пиков на кривой зависимости  $RDF(R)$ . Заметим, что ионный радиус как Mg, так и Ni превосходит ионный радиус Al, но лишь в случае Mg деформационный вклад во взаимодействие с атомами матрицы и ГЗ является доминирующим [23].

Чтобы проиллюстрировать роль особенностей взаимодействия в образовании сегрегации на ГЗ мы рассчитали изменение энергии при перемещении атомов Mg или Ni из объема зерна в заданное положение в окрестности фрагмента ГЗ  $\Sigma 5 \{010\}\langle 340 \rangle$ . Результаты приведены на рис. 4б, 4в, а для сравнения на рис. 4а показано распределение локальных деформаций, определяемых через изменение длин связей в решетке (см. пояснение в [23]).

Как видно из рис. 4б, атомам Mg энергетически выгодно располагаться в позициях вблизи центров структурных единиц, где наблюдаются наибольшие деформации (рис. 4а). В то же время распределение энергий в случае Ni не следует такой закономерности (рис. 4в); наиболее энергетически выгодные положения находятся вблизи узлов структурных единиц, где деформации минимальны. Как отмечалось выше, взаимодействие Ni с атомами матрицы носит квази-ковалентный характер, так что локальная атомная координация (число соседей) играет более существенную роль, чем плотность упаковки. Эта особенность приводит к деформации структурных единиц и рекон-

струкции ГЗ. Заметим, что хотя используемые при моделировании ЕАМ межатомные потенциалы не учитывают квази-ковалентный характер связи, они позволяют правильно воспроизвести особенности взаимодействия в рассматриваемых сплавах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образование сегрегаций в сплавах Al с Mg или Ni, содержащих специальные асимметричные границы зерен, исследовано методами атомистического моделирования. Использование комбинированного МД + МК подхода, сочетающего релаксацию кристаллита методом молекулярной динамики и диффузионный обмен атомов в схеме Монте-Карло, позволило последовательно описать сложный процесс образования сегрегаций на асимметричных ГЗ, сопровождающийся перестройкой их структуры. При этом характер перестройки ГЗ существенно зависит от особенностей химического взаимодействия между атомом легирующего элемента и атомами матрицы.

Мы нашли, что в сплаве Al–Mg, в котором взаимодействие атомов Mg с ГЗ контролируется деформационным механизмом, образование сегрегаций сопровождается локальными искажениями и образованием структурных элементов, характерных для симметричных ГЗ  $\Sigma 5$ ; при этом плоскость ГЗ мало отклоняется от исходного положения.

В то же время в сплаве Al–Ni, в котором взаимодействие Ni с атомами матрицы носит квази-ковалентный характер, локальная атомная координация играет более существенную роль, чем плотность упаковки. Эта особенность приводит к деформации структурных единиц и существенной реконструкции ГЗ. В результате происходит нанофасетирование специальных асимметричных ГЗ, подобно тому, как это наблюдалось в [11–14]. Таким образом, можно заключить, что факторами, определяющими развитие процесса фасетирова-

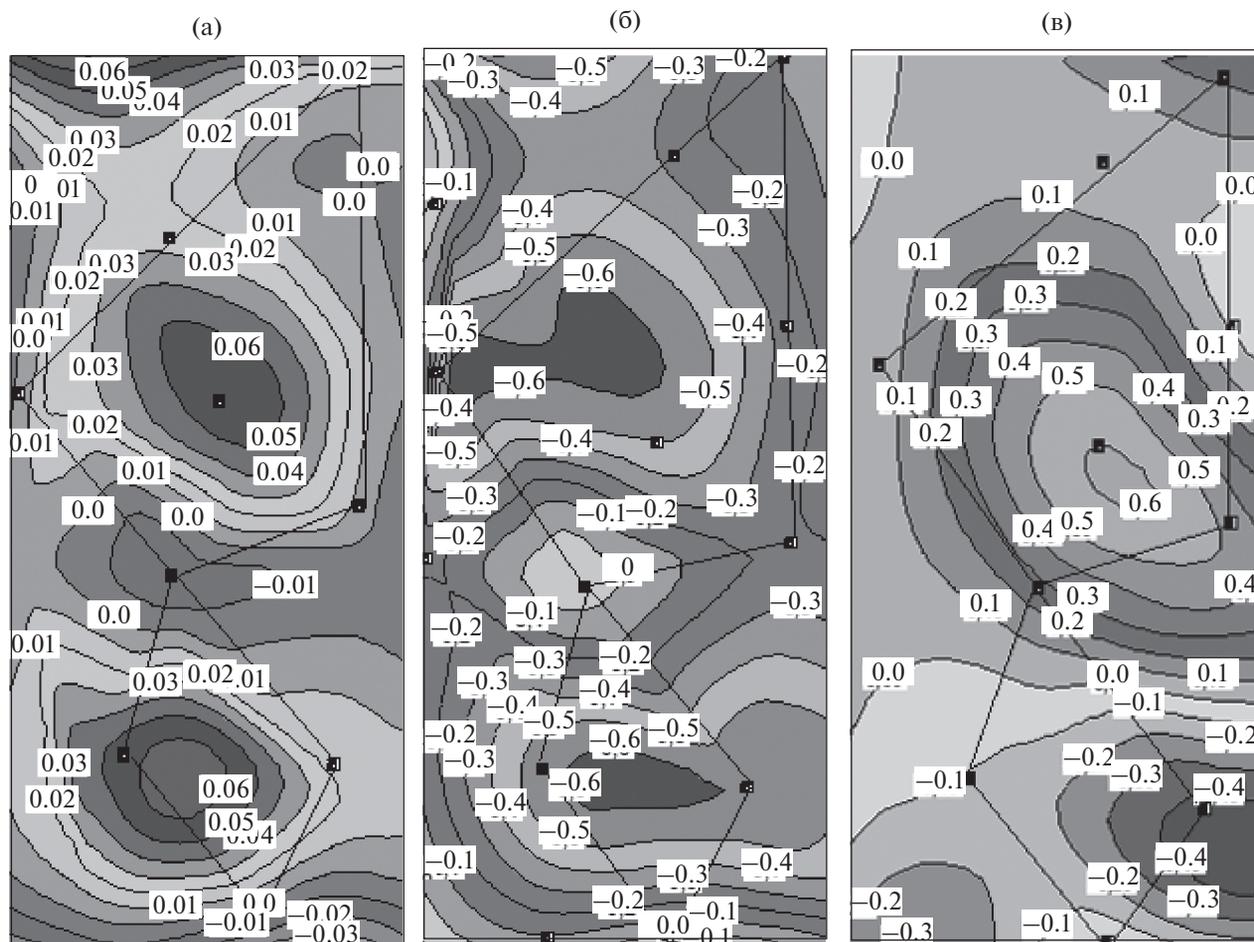


Рис. 4. Контурная карта, показывающая распределение деформаций (а) и значений энергий сегрегаций (эВ) атомов Mg (б) и Ni (в) вблизи структурного элемента асимметричной ГЗ  $\Sigma 5\{010\}/\{340\}\langle 001\rangle$ .

ния, является не только выигрыш в поверхностной энергии ГЗ, но и особенности химической связи между легирующим элементом и атомами матрицы.

Заметим, что длина сегментов, формирующихся на асимметричной ГЗ в сплаве Al–Ni будет, вообще говоря, зависеть от размера кристаллита моделирования. Кроме того, используемые ЕАМ потенциалы не учитывают в полной мере квази-ковалентный характер связи в системе Al–Ni. Тем не менее, мы полагаем, что полученные результаты правильно передают основные особенности формирования сегрегаций и реконструкции ГЗ в рассматриваемых сплавах.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ по темам “Давление” 122021000032-5, “Структура” 122021000033-2.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bollmann W.* Crystal Defects and Crystalline Interfaces // Springer-Verlag, N.Y., Heidelberg, Berlin, 1970.
2. *Sutton A.P., Balluffi R.W.* Interfaces in Crystalline Materials // Clarendon Press, Oxford, 1995.
3. *Lejček P.* Grain boundary segregation in metals // Springer Series Mater. Sci., N.Y., 2010.
4. *Priester L.* Grain Boundaries: From Theory to Engineering // Springer Series in Mater. Sci. N.Y., 2014.
5. *Straumal B.B., Kogtenkova O.A., Gornakova A.S., Sur-saeva V.G., Baretzky B.* Review: grain boundary faceting–roughening phenomena // J. Mater. Sci. 2016. V. 51. P. 382–404.
6. *Cantwell P.R., Frolov T., Rupert T.J., Krause A.R., Marvel C.J., Rohrer G.S., Rickman J.M., Harmer M.P.* Grain Boundary Complexion Transitions // Annual Rev. of Mater. Research. 2020. V. 50. P. 465–492.
7. *Cahn J.W.* Transitions and phase equilibria among grain boundary structures // J. de Physique Colloque. 1982. V. 43. № C6. P. C6-199–C6-213.
8. *Hamilton J.C., Siegel D.J., Daruka I., Léonard F.* Why do grain boundaries exhibit finite facet lengths // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 90. P. 246102.
9. *Wu Z.X., Zhang Y.W., Srolovitz D.J.*, Grain boundary finite length faceting // Acta Mater. 2009. V. 57. P. 4278–4287.

10. Frank F.C. The Geometrical Thermodynamics of Surfaces. Metal Surfaces: Structure, Energetics and Kinetics // Amer. Soc. Metals, Metal Park, OH, 1963. P. 1–15.
11. Medlin D.L., Hattar K., Zimmerman J.A., Abdeljawad F., Foiles S.M. Defect character at grain boundary facet junctions: Analysis of an asymmetric  $\Sigma = 5$  grain boundary in Fe // Acta Mater. 2017. V. 124. P. 383–396.
12. Peter N.J., Frolov T., Duarte M.J., Hadian R., Ophus C., Kirchlechner C., Liebscher C.H., Dehm G. Segregation-Induced Nanofaceting Transition at an Asymmetric Tilt Grain Boundary in Copper // Phys. Rev. Letters. 2018. V. 121. P. 255502.
13. Zhao H., Huber L., Lu W., Peter N.J., An D., De Geuser F., Dehm G., Ponge D., Neugebauer J., Gault B., Raabe D. Interplay of Chemistry and Faceting at Grain Boundaries in a Model Al Alloy // Phys. Rev. Letters. 2020. V. 124. P. 106102.
14. Peter N.J., Duarte M.J., Kirchlechner C., Liebscher C.H., Dehm G. Faceting diagram for Ag segregation induced nanofaceting at an asymmetric Cu tilt grain boundary // Acta Mater. 2021. V. 214. P. 116960.
15. Creuze J., Berthier F., Tétot R., Legrand B. Wetting and Structural Transition Induced by Segregation at Grain Boundaries: A Monte Carlo Study // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. P. 5735.
16. Karkina L., Karkin I., Kuznetsov A., Gornostyrev Y. Alloying Element Segregation and Grain Boundary Reconstruction, Atomistic Modeling // Metals. 2019. V. 9. P. 1319.
17. Карькина Л.Е., Карькин И.Н., Горностырев Ю.Н. Влияние сегрегаций легирующих элементов на зернограничное проскальзывание в бикристаллах сплавов Al–Mg и Al–Ni. Атомистическое моделирование // ФММ. 2020. Т. 121. № 9. С. 901–906.
18. Kuznetsov A., Karkina L., Gornostyrev Yu., Korzhavyi P. Effects of Zn and Mg Segregations on the Grain Boundary Sliding and Cohesion in Al: Ab Initio Modeling // Metals. 2021. V. 11. P. 631.
19. Карькина Л.Е., Карькин И.Н., Горностырев Ю.Н. Зернограничное проскальзывание по специальным асимметричным границам зерен в бикристаллах Al. Атомистическое молекулярно-динамическое моделирование // ФММ. 2021. Т. 122. № 11. С. 1187–1195.
20. <http://lammmps.sandia.gov/index.html>.
21. Mendelev M.I., Asta M., Rahman M.J., Hoyt J.J. Development of interatomic potentials appropriate for simulation of solid–liquid interface properties in Al–Mg alloys. // Phil. Mag. 2009. V. 89. P. 3269.
22. Pun G.P.P., Mishin Y. Development of an interatomic potential for the Ni–Al system. // Phil. Mag. 2009. V. 89(34–36). P. 3245–3267.
23. Karkina L.E., Karkin I.N., Kuznetsov A.R., Razumov I.K., Korzhavyi P.A., Gornostyrev Y.N. Solute-grain boundary interaction and segregation formation in Al: First principles calculations and molecular dynamics modeling // Comput. Mater. Sci. 2016. V. 112. P. 18–26.

---

---

**ПРОЧНОСТЬ  
И ПЛАСТИЧНОСТЬ**

---

---

УДК 539.5

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМИРОВАНИЯ  
АЛЮМИНИЕВО-ЛИТИЕВОГО СПЛАВА ПОНИЖЕННОЙ ПЛОТНОСТИ  
ПРИ УДАРНОМ СЖАТИИ И ЛОКАЛИЗОВАННОМ СДВИГЕ****© 2022 г. В. А. Кузьмин<sup>a, b, \*</sup>, Ф. Ф. Галиев<sup>a, c</sup>, В. А. Пушков<sup>b</sup>, Е. С. Шерстобитов<sup>a</sup>,  
Е. В. Кошатова<sup>a</sup>, С. И. Герасимов<sup>a, b, c</sup>, А. Т. Мишустин<sup>a</sup>**<sup>a</sup>Российский федеральный ядерный центр – Научно-исследовательский институт экспериментальной физики,  
пр. Мира, 39, Саров, 607187 Россия<sup>b</sup>Саровский физико-технический институт. Филиал Национального исследовательского ядерного университета  
“МИФИ”, ул. Духова, 6, Саров, 607186 Россия<sup>c</sup>Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,  
ул. Минина, 24, корп. 1, Нижний Новгород, 603950 Россия

\*e-mail: v\_a\_kuzmin@mail.ru

Поступила в редакцию 06.04.2022 г.

После доработки 06.07.2022 г.

Принята к публикации 12.07.2022 г.

Приведены результаты исследования модели деформирования среднепрочного свариваемого коррозионностойкого алюминиево-литиевого сплава пониженной плотности при ударном нагружении, идентификация и верификация параметров модели деформирования Джонсона–Кука по результатам экспериментов. Также приведены результаты исследования деформационного критерия разрушения при сдвиговом ударном деформировании.

*Ключевые слова:* алюминиево-литиевый сплав 1420, ударное нагружение, скорость деформации, предел текучести, сжатие, составной стержень Гопкинсона, модель деформирования, численное моделирование, критерий разрушения

**DOI:** 10.31857/S001532302210031X**ВВЕДЕНИЕ**

Методы численного моделирования, входящие в состав комплексов программ, в настоящее время являются основным рабочим инструментом при проектировании новых конструкций, оценки их стойкости к различным внешним воздействующим факторам. Данные методы – неотъемлемая часть проектирования новых и модернизации уже существующих конструкций изделий.

Необходимо отметить, что результаты, полученные в ходе расчетов, зависят непосредственно от математических моделей, их параметров, которые описывают тот или иной физический процесс. В частности, если речь идет о процессе пластического деформирования, то результаты моделирования зависят от параметров модели пластического деформирования и критериев разрушения.

Воздействия на конструкции характеризуются интенсивностью нагрузки (амплитудой и скоростью). Поэтому важно, чтобы модель деформиро-

вания по возможности учитывала интенсивность нагрузки.

Цель настоящей статьи состоит в установлении параметров модели пластического деформирования Джонсона–Кука для алюминиево-литиевого сплава 1420. Этот сплав широко применяется в авиационном и космическом машиностроении. Полученные параметры модели пластического деформирования могут быть использованы при моделировании высокоинтенсивных ударных воздействий на конструкции, выполненные из указанного сплава.

**ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛИ  
ДЕФОРМИРОВАНИЯ ДЖОНСОНА–КУКА  
СПЛАВА 1420**

В настоящее время в практике численного моделирования для решения задач динамических ударов и анализа отклика конструкции на высокоинтенсивное воздействие применяется модель Джонсона–Кука [1–5]. Она представляет собой эмпирическую формулу, которая учитывает упрочнение, влияние скорости деформирования.

В упругой области компоненты девиатора тензора напряжений  $s_{ij}$  рассчитываются согласно закону Гука:

$$s_{ij} = 2G\varepsilon_{ij}, \quad (1)$$

где  $G$  – модуль сдвига;  $\varepsilon_{ij}$  – компоненты девиатора тензора деформации.

При пластическом деформировании поверхность текучести описывается поверхностью текучести Мизеса:

$$\frac{3}{2}s_{ij}s_{ij} - \sigma_Y^2 \leq 0, \quad (2)$$

где  $\sigma_Y$  – напряжение пластического деформирования материала.

Напряжение текучести является функцией двух переменных: пластической деформации  $\varepsilon_p$  и скорости пластических деформаций  $\dot{\varepsilon}_p$ .

Таким образом, напряжение текучести в модели Джонсона–Кука определяется следующим уравнением:

$$\sigma_Y = (A + B\varepsilon_p^n)(1 + C \ln(\dot{\varepsilon}^*)), \quad (3)$$

где  $\varepsilon_p$  – пластическая деформация,  $\dot{\varepsilon}^* = \dot{\varepsilon}/\dot{\varepsilon}_0$  – безразмерная скорость пластической деформации,  $\dot{\varepsilon}_0 = 1 \text{ с}^{-1}$ ,  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $n$  – параметры, которые определяются эмпирическим путем.

Определение параметров модели (3) выполняется на основе информации о пластических деформациях материала при разных интенсивностях деформирования.

Методика определения параметров модели (3) показана ниже.

В качестве исходных данных для определения параметров  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $n$  используют динамические диаграммы деформирования, полученные при различных скоростях.

Так как проводится расчет при больших деформациях, кривая деформирования должна быть построена в истинных напряжениях и деформациях.

Параметры  $B$  и  $n$  характеризуют деформационное упрочнение при пластическом деформировании.

Значение параметра  $A$  модели (3) является величиной, близкой пределу текучести при статическом нагружении.

Задавшись параметром  $A$ , определяют  $B$  и  $n$  из данных о пластическом напряженно-деформированном состоянии в логарифмических координатах:

$$\sigma_Y = A + B\varepsilon_p^n, \\ \lg(\sigma_Y - A) = \lg B + n \lg(\varepsilon_p).$$

В этом случае массив точек с координатами  $(\lg(\sigma_{Yi} - A)_i, \lg(\varepsilon_{pi})_i)$  аппроксимируется линейной функцией  $y = kx + b$  методом наименьших квад-

ратов. При этом параметры модели Джонсона–Кука определяются как  $k = n$ ,  $B = e^{lg b}$ .

Оставшийся параметр  $C$  модели Джонсона–Кука оценивается по данным о влиянии скорости деформирования на напряжение текучести. Данный параметр определяется аппроксимацией линейной зависимостью массива точек  $\left( \left( \frac{\sigma_{Yi}^{\text{дин}}}{\sigma_Y^{\text{стат}}} \right)_i; \ln(\dot{\varepsilon}_i) \right)$ , причем точке с абсциссой 0 соответствует ордината 1. Массив выше указанных точек аппроксимируется линейной функцией вида  $y = qx + 1$ , где коэффициент  $q = C$  в модели Джонсона–Кука.

В общем случае для определения параметров модели решается задача параметрической оптимизации.

Параметры  $B$  и  $n$  определяются из минимума функционала:

$$f(B, n) = \sum_{i=1}^M \left[ (\sigma_{Yi} - A) - B\varepsilon_{pi}^n \right]^2 \xrightarrow{B, n} \min, \quad (4)$$

где  $M$  – экспериментальные точки.

Для определения параметра  $C$  находится минимум функционала:

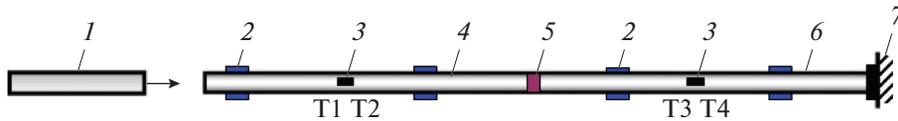
$$g(C) = \sum_{j=1}^K \left[ \sigma_{Yj} - (A + B\varepsilon_{pj}^n) \left( 1 + C \ln \varepsilon_j^* \right) \right]^2 \xrightarrow{C} \min, \quad (5)$$

где  $K$  – количество скоростных режимов нагружения (скоростей деформаций).

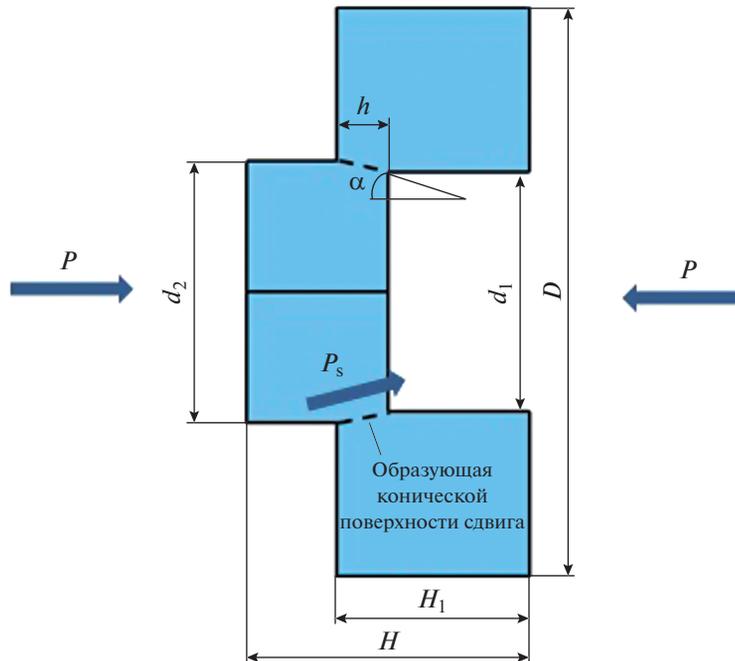
## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И МОДЕЛИРОВАНИЕ

В экспериментах использовали алюминиево-литиевый сплав 1420, имеющий химический состав согласно ОСТ 1 90048-90: Al – основа, Mg 4.5–6%, Li 1.8–2.3%, Zr 0.08–0.15%, Be 0.0002–0.005%, Fe 0.2%, Si 0.15%, Cu 0.05%, Ti 0.1%, Ca 0.04%, прочие примеси 0.15%. Вид полуфабриката в состоянии поставки – поковка. Средние механические свойства при статическом нагружении – предел текучести  $\sigma_{0.2} = 274 \text{ МПа}$ ,  $\sigma_b = 451 \text{ МПа}$ . Структура сплава 1420 характеризуется преобладанием равноосных зерен средним размером  $66.9 \pm 32.8 \text{ мкм}$ .

На основе экспериментальных и справочных данных [6] по описанному выше способу были получены следующие параметры модели Джонсона–Кука для алюминиево-литиевого сплава 1420:  $A = 284 \text{ МПа}$ ,  $B = 427 \text{ МПа}$ ,  $n = 0.4$ ,  $C = 0.031$ . Испытания на динамическое сжатие и сдвиг образцов из сплава 1420 проводили по методу составного стержня Гопкинсона (ССГ) [7–17] с использованием пневматического нагружающего устройства для разгона ударника. На рис. 1 приведена схема проведения опытов.



**Рис. 1.** Схема проведения опыта: 1 – ударник, 2 – втулки скольжения, 3 – тензодатчики (Т1–Т4), 4 – нагружающий стержень, 5 – образец, 6 – опорный стержень, 7 – упор.



**Рис. 2.** Сечение образца для исследования локального сдвига и его параметры:  $d_1 = 4.2$  мм,  $d_2 = 4.6$  мм,  $D = 10$  мм,  $H = 5$  мм,  $H_1 = 3.4$  мм,  $h = 0.9$  мм,  $\alpha = 12.5^\circ$ .

Стальной ударник 1 длиной от 300 до 500 мм разгоняется с помощью сжатого воздуха в пневматической нагружающей установке и воздействует по нагружающему стержню 4. Создаваемая при этом волна напряжения (длительностью от 120 до 200 мкс) деформирует образец 5, установленный между нагружающим 4 и опорным 6 стержнями. Стержни расположены соосно друг другу с помощью втулок скольжения 2. Импульсы деформации стержней в проходящих и отраженных волнах напряжений регистрируются с помощью наклеенных на стержни тензодатчиков 3. По зарегистрированным деформациям определяют зависимости напряжения от деформации  $\sigma(\epsilon)$  и скорости деформации ( $\dot{\epsilon} = d\epsilon/dt$ ) от деформации  $\epsilon(\epsilon)$ . В экспериментах использовали стержни и ударник диаметром 20 мм, изготовленные из высокопрочной мартенситно-старееющей стали 005Н18К12М4Т1-ВИ (предел текучести  $\sigma_{0.2} \sim 2400$  МПа). Длина стержней – 1000 мм, ударника – 400 мм (длительность импульса  $t = 160$  мкс). Размеры цилиндрических образцов при испытаниях на сжатие:  $\varnothing 5.5 \times 2$  мм. Вид образца при ис-

пытаниях на локальный сдвиг имел другую форму, его размеры приведены на рис. 2.

При однородном напряженном состоянии образца формулы для напряжения, деформации и скорости деформации имеют вид [7]:

$$\sigma(t) = \frac{ES}{S_0} \epsilon_T(t),$$

$$\epsilon(t) = \frac{2C}{L_0} \int_0^t [\epsilon_I(t) - \epsilon_T(t)], \quad (6)$$

$$\dot{\epsilon}(t) = \frac{2C}{L_0} [\dot{\epsilon}_I(t) - \dot{\epsilon}_T(t)],$$

где  $S$  – площадь поперечного сечения стержней,  $S_0$  – исходная площадь поперечного сечения образца,  $E$  – модуль упругости материала мерных стержней,  $L_0$  – начальная длина образца,  $C$  – скорость продольных волн напряжения в стержнях,  $\epsilon_I$ ,  $\epsilon_T$  – упругие импульсы деформации в нагружающем и прошедшем через образец импульсах напряжений соответственно. Исключая время из

**Таблица 1.** Пределы текучести сплава 1420 при  $\dot{\epsilon} = 1350\text{--}6000$  1/с

№ оп.	$V_{\text{уд}}, \text{ м/с}$	$\dot{\epsilon}, \text{ с}^{-1}$	$\sigma_{0,2}, \text{ МПа}$
1	11.7	4400	352
2	15.3	6000	360
3	4.3	1350	350
4	4.2	1380	345
5	4.3	1360	356
6	4.7	1680	356
7	4.9	1720	355

первых двух формул (6), строится диаграмма деформирования ( $\sigma\text{--}\epsilon$ ).

Проведено 7 опытов с образцами сплава 1420. Скорость ударника  $V_{\text{уд}}$  составила 4.2–15.3 м/с, скорость деформации  $\dot{\epsilon}$  – 1350–6000 1/с.

Определены экспериментальные значения предела текучести, соответствующие заданным скоростям ударника и скоростям деформирования. Соответствующие данные приведены в табл. 1.

Для исследования локального сдвига в качестве критерия разрушения было принято достижение значением интенсивности деформации величины, определяемой формулой:

$$\epsilon^f = -\ln(1 - \psi), \quad (7)$$

где  $\psi = 0.186$  [6] – сужение образца после разрыва.

Согласно (7),  $\epsilon^f \approx 0.21$ . Такой критерий принят из соображения, что интенсивность деформации разрушения при сдвиге равна интенсивности деформации при растяжении.

На рис. 3 показана модель задачи численного моделирования, повторяющего нагружение об-

разцов сплава 1420 на установке ССГ при сжатии. Задача решена в двумерной осесимметричной постановке [18]. В конечно-элементной сетке использовали четырехузловые элементы. Модель содержит 400520 элементов и 407357 узлов. Характерный размер элемента модели образца составляет 0.1 мм.

Также на рис. 4 приведена модель для моделирования сдвига.

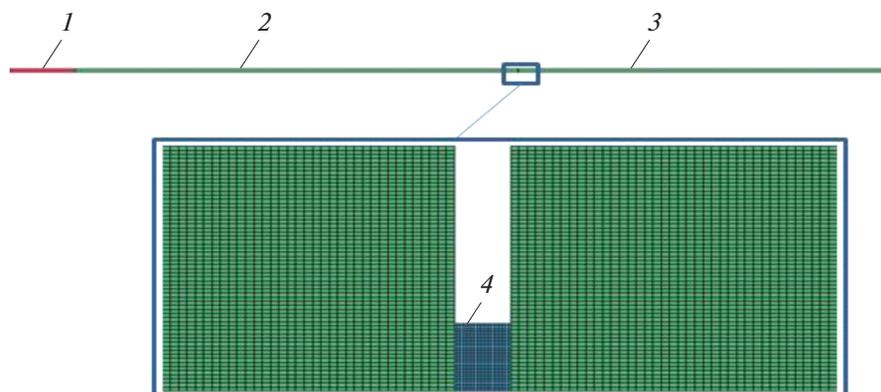
Для образцов из сплава 1420 задавалась упруго-пластическая модель Джонсона–Кука. Для ударника (сталь ХВГ), нагружающего и опорного стержней (сталь 005Н18К12М4Т1-ВИ) – упругая модель. Параметры модели материалов приведены в табл. 2.

В области пластических деформаций поверхность текучести описывается поверхностью текучести Мизеса с уравнением Джонсона–Кука (3).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

На рис. 5 приведены расчетные и экспериментальные зависимости  $\sigma(\epsilon)$  при разных скоростях нагружения. Верификация показала хорошее согласование расчетных и экспериментальных диаграмм деформирования.

Максимальная погрешность на участке развитого пластического деформирования не превышает 10%. Несовпадение начальных участков кривых можно объяснить влиянием вязкости материала, что отражается на более плавном переходе от участка упругого деформирования к участку пластического деформирования на зависимостях  $\sigma(\epsilon)$  (см. рис. 5).



**Рис. 3.** Расчетная модель при моделировании сжатия: 1 – ударник, 2 – нагружающий стержень, 3 – опорный стержень, 4 – образец.

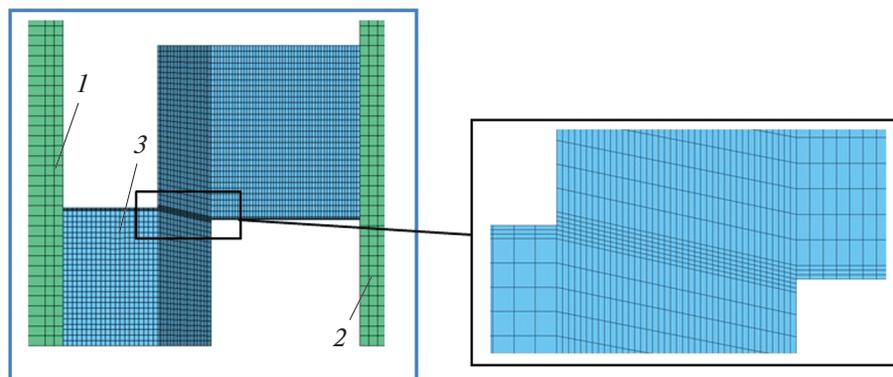


Рис. 4. Расчетная модель при моделировании сдвига: 1 – нагружающий стержень, 2 – опорный стержень, 3 – образец.

#### МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОГО СДВИГА В ОБРАЗЦАХ ИЗ СПЛАВА 1420

Проведено 7 опытов. Скорость ударника в экспериментах составила 3.9–4.3 м/с.

Амплитуды нагружающих импульсов составили  $\sigma_A = 93.0\text{--}99.5$  МПа. Постопытное смещение образцов составило  $\Delta_{\text{кон}} = 1.0\text{--}1.6$  мм.

Для расчета был выбран опыт, в котором нагружение осуществлялось при ударе по торцу нагружающего стержня ударником длиной 400 мм со скоростью 4.3 м/с.

Среднее значение полученного из эксперимента критического напряжения сдвига  $\sigma_c$ , соответствующего началу локализованного сдвига, составляет 369.5 МПа.

Напряжение сдвига в образце (см. также рис. 2) рассчитывается по следующим формулам:

$$\sigma_c = P_S/S, \quad P_S = P \cos(\alpha); \quad (8)$$

$$S = \pi \left( \frac{d_1}{2} + \frac{d_2}{2} \right) \sqrt{h^2 + \left( \frac{d_2}{2} - \frac{d_1}{2} \right)^2}, \quad (9)$$

где  $S$  – рабочая площадь образца;  $P_S$  – сдвиговая компонента нагружающей силы (см. рис. 2);  $P$  – осевая компонента нагружающей силы (см. рис. 2)

(определяется из импульса деформации на нагружающем стержне).

В результате численного расчета получено, что напряжение сдвига составляет  $\hat{\sigma}_c = 354$  МПа. Напряжение сдвига рассчитывалось по формулам:

$$\hat{\sigma}_c = \max(\hat{\sigma}_{cP}(t)) = \max\left(\frac{ES\varepsilon_T(t) \cos \alpha}{\tilde{S}_0}\right), \quad (10)$$

где  $E$  – модуль упругости материала опорного стержня,  $S$  – площадь поперечного сечения опорного стержня,  $\varepsilon_T$  – упругий импульс деформации, прошедший через образец,  $\alpha = 12.5^\circ$  – угол полураствора конической поверхности сдвига,  $\tilde{S}_0 = 12.744$  мм<sup>2</sup> – площадь конической поверхности сдвига (см. рис. 2).

Относительное отличие по напряжению сдвига составляет 4.2%. Это не выше погрешности, определяемой полученными параметрами модели деформирования Джонсона–Кука.

На рис. 6 показаны формы образца после нагружения, полученные в эксперименте и численном расчете.

Средние значения ширины полосы сдвига  $\ell$ , полученные в опытах на основе металлографиче-

Таблица 2. Параметры моделей материалов

Материал	Плотность $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	Модуль упругости $E$ , МПа	Модуль сдвига $G$ , МПа	Коэффициент Пуассона, $\nu$	$A$ , МПа	$B$ , МПа	$n$	$C$
ХВГ	7850	$2.1 \times 10^5$	–	0.3	–	–	–	–
005Н18К12М4Т1-ВИ	7850	$2.1 \times 10^5$	–	0.3	–	–	–	–
1420	2470	–	$2.885 \times 10^4$	–	284	427	0.4	0.031

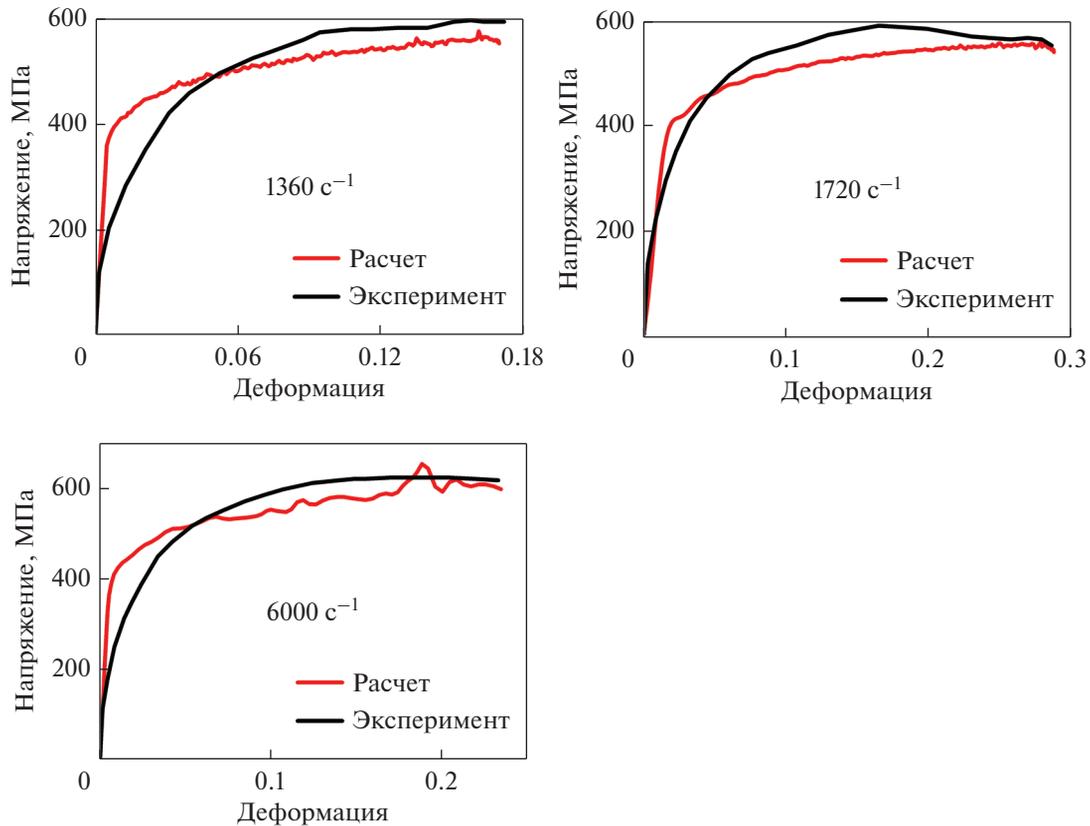


Рис. 5. Расчетные и экспериментальные зависимости  $\sigma(\epsilon)$  при разных скоростях нагружения.

ского анализа, составили от 58.8 до 106.3 мкм. Авторы полагают, что такое отличие, возможно, также связано с вязкостью материала, которая увеличивает сопротивление сдвиговым напряжениям, и при более длительном процессе деформирования оказывает большее влияние на развитие полосы локализованного сдвига.

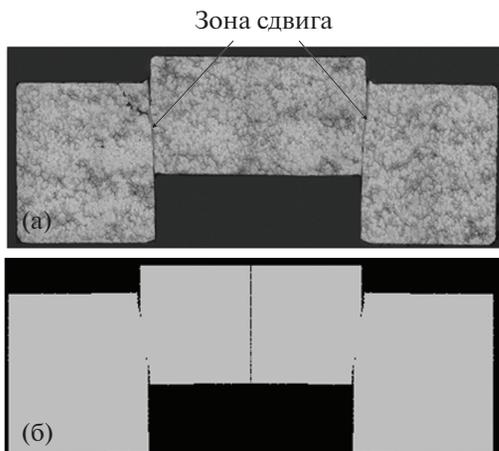


Рис. 6. Форма образца после нагружения в эксперименте (а) и расчете (б).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей статье представлены результаты исследования параметров модели деформирования Джонсона–Кука для сплава 1420. На основе экспериментальных и справочных данных были получены следующие параметры модели Джонсона–Кука для алюминиево-литиевого сплава 1420:  $A = 284$  МПа,  $B = 427$  МПа,  $n = 0.4$ ,  $C = 0.031$ . Идентификацию параметров модели осуществляли по экспериментальным диаграммам деформирования образцов из указанного сплава при ударном нагружении по методу составного стержня Гопкинсона.

Проведенная верификация показала хорошее согласование расчетных и экспериментальных диаграмм деформирования. Максимальная погрешность на участке развитого пластического деформирования не превышает 10%. Несовпадение начальных участков кривых можно объяснить влиянием вязко-пластических свойств материала, что отражается в наиболее плавном переходе от участка упругого деформирования к участку пластического деформирования на зависимостях  $\sigma(\epsilon)$ .

Также в настоящей работе приведены результаты исследования локализованного сдвига при ударном нагружении. Напряжение сдвига, полу-

ченное в эксперименте и численном расчете, отличаются не более, чем на 4.2%.

Приведенные параметры модели деформирования сплава 1420 могут быть использованы для уточнения результатов численного моделирования поведения авиационных конструкций в условиях высокоинтенсивных механических воздействий пластического деформирования при скоростях деформирования до 6000 1/с.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Johnson G.R., Cook W.H.* A constitutive model and data for metals subjected to large strains, high strain rates and high temperatures. Proceedings of the Seventh International Symposium on Ballistic. The Hague, The Netherlands, 1983. P. 541–547.
2. *Johnson G.R., Cook W.H.* Fracture characteristics of three metals subjected to various strain rates, temperatures and pressures // *Eng. Fracture Mechanics*. 1985. V. 21. № 1. P. 31–48.
3. *Кузькин В.А., Михалюк Д.С.* Применение численного моделирования для идентификации параметров модели Джонсона–Кука при высокоскоростном деформировании // *Вычислительная механика сплошных сред*. 2010. Т. 3. № 1. С. 32–43.
4. *Брагов А.М., Игумнов Л.А., Кайдалов В.Б., Константинов А.Ю., Лапшин Д.А., Ломунов А.К., Митенков Ф.М.* Экспериментальное исследование и математическое моделирование поведения сталей марок ст.3, 20х13 и 08х18н10т в широких диапазонах скоростей деформаций и температур // *ПМТФ*. 2015. Т. 56. № 6. С. 51–58.
5. *Лапшин Д.А.* Расчетно-экспериментальный анализ прочности внутриобъектовых транспортных контейнеров реакторов типа БН в авариях с падением: Дис. канд. тех. наук, АО “ОКБМ Африкантов”. Нижний Новгород, 2015.
6. *Авиационные материалы. Справочник. Том 4. Часть 1. Книга 2. Деформируемые алюминиевые сплавы* / Под ред. докт. техн. наук Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2009. 170 с.
7. *Kolsky H.* An investigation of the mechanical properties of material at very high rates of loading // *Proc. Phys. Soc.* 1949. V. 62 B. P. 676–700.
8. *Lindholm V.S., Yeakley L.M.* High-strain rate testing: tension and compression // *Experimental Mechanics*. 1968. V. 8. № 1. P. 1–9.
9. *Большаков А.П., Новиков С.А., Синецын В.А.* Исследование динамических диаграмм одноосного растяжения и сжатия меди и сплава АМг6 // *Проблемы прочности*. 1979. № 10. С. 87–89.
10. *Делле В.А., Носкин А.В.* Влияние скорости нагружения на пластичность некоторых металлов // *Инженерно-физический журн.* 1959. Т. 2. № 6. С. 36–41.
11. *Брагов А.М., Ломунов А.К.* Использование метода Кольского для исследования процессов высокоскоростного деформирования материалов различной физической природы: монография. Н. Новгород: Изд-во ННГУ, 2017. 148 с.
12. *Davies E.D.H., Hunter S.C.* The dynamic compression testing of solids by the method of the split Hopkinson pressure bar // *J. Mech. Phys. Sol.* 1963. V. 11. P. 155–179.
13. *Музыченко В.М., Пащенко С.И., Гуськов В.А.* Применение метода составного стержня Гопкинсона при исследовании динамических свойств материалов (обзор) // *Заводская лаборатория*. 1986. № 1. С. 58–66.
14. *Большаков А.П., Новиков С.А., Пылева В.П., Синецын В.А., Филиппов К.И.* О получении динамических диаграмм растяжения при взрывном нагружении // *ПМТФ*. 1975. № 1. С. 184–186.
15. *Большаков А.П., Коротких Ю.Г., Новиков С.А., Пуртов Ю.Б., Синецын В.А.* Сравнение результатов численного эксперимента на ЭВМ и динамических испытаний сплава АМг6 методом Кольского // *Проблемы прочности*. 1982. № 1. С. 54–57.
16. *Pushkov V.A., Novikov S.A., Sinitsyn V.A., Govorunov I.N.* Deformation of aluminum alloys AD-1, AMg-6 and D-16 at dynamic compression and temperatures of 25–250°C // *J. Phys. IV. France*. 2003. V. 110. P. 135–140.
17. *Xue Q., Gray G.T. III.* Development of adiabatic shear bands in annealed 316L stainless steel: Part I. Correlation between evolving microstructure and mechanical behavior // *Metal. Mater. Trans. A*. 2006. V. 37A. P. 2435–2446.
18. *Дьянов Д.Ю., Корсакова Е.И., Симонов Г.П., Циберев К.В., Шувалова Е.В.* Результаты верификации моделей упругопластического деформирования и разрушения, реализованных в пакете программ ЛЭГАК-ДК / *Сборник докладов 9-ой научно-технической конференции*. Саров, 2011.

---

---

**ПРОЧНОСТЬ  
И ПЛАСТИЧНОСТЬ**

---

---

УДК 669.15-194.56:539.89

**УПРОЧНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ  
ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ  
ИНТЕНСИВНОЙ ДЕФОРМАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ**© 2022 г. Н. А. Наркевич<sup>а</sup>, \* , М. Н. Волочаев<sup>б</sup>, И. А. Шулепов<sup>а</sup>, Ю. Ф. Гоморова<sup>а</sup><sup>а</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, пр-т Академический, 2/4, Томск, 634055 Россия<sup>б</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Академгородок, 50, стр. 38, Красноярск, 660036 Россия

\*e-mail: natnark@list.ru

Поступила в редакцию 14.04.2022 г.

После доработки 12.07.2022 г.

Принята к публикации 15.07.2022 г.

Исследованы структура и механические свойства аустенитной высокоазотистой стали (Cr16.5, Mn18.8, C<sub>0.07</sub>, N<sub>0.53</sub>, Si<sub>0.52</sub> мас. %, остальное Fe) после интенсивной деформационно-термической обработки, включающей последовательно проведенные ударную обработку поверхности с ультразвуковой частотой (УЗК) и термическую обработку электронным лучом (ЭЛО). Показано, что деформационно-термическая обработка способствует формированию в приповерхностном слое субзеренной структуры, упрочненной нанодисперсными частицами CrN. При этом прерывистый распад аустенита с образованием нитридов Cr<sub>2</sub>N не идет. Такая модификация структуры приповерхностного слоя способствует повышению прочностных свойств стали:  $\sigma_{0.2}$  увеличивается до 712 МПа,  $\sigma_b$  до 923 МПа при пластичности 25%. В сравнении с состоянием после закалки предел текучести повышается на 50%.

*Ключевые слова:* высокоазотистая сталь, аустенит, ультразвуковая ковка, электронно-лучевая обработка, старение, CrN, прочность, пластичность

DOI: 10.31857/S0015323022100333

**ВВЕДЕНИЕ**

Аустенитные нержавеющие Cr–Mn–N стали с низкой энергией дефекта упаковки (ЭДУ) наиболее эффективно упрочняются при холодной пластической деформации. В связи с этим закономерен большой интерес к исследованию механизмов деформации, механических свойств и структурных превращений, происходящих в этих сталях при различных видах деформационного воздействия [1–12]. Эффективность деформационного упрочнения выше, в сравнении с упрочнением дисперсионным твердением [12–14]. При старении высокоазотистых сталей после закалки так же, как и холоднодеформированных, происходит распад аустенита с образованием нитридов хрома CrN и Cr<sub>2</sub>N. Свойства нитридов, их морфологические особенности, объемная доля, размеры, распределение в аустените и характер связи с матрицей определяют величину упрочнения. При этом старение не оказывает существенного влияния на прочностные свойства сталей [13]. Однако, как показано в работе [1], аддитивный вклад деформационного и дисперсного упрочнения в процессе теплой прокатки позволяет повысить

прочностные характеристики при удовлетворительной пластичности.

Нитриды CrN и Cr<sub>2</sub>N имеют ГЦК- и ГПУ-решетки соответственно. Микротвердость CrN меньше, чем у Cr<sub>2</sub>N: по одним данным 10.8 и 15.7 ГПа [15, 16], по другим 18.0 и 29.5 ГПа [17] соответственно, при близких значениях модулей упругости (319.8 и 310 ГПа) [15, 16]. Это предопределяет более высокую хрупкость Cr<sub>2</sub>N, поэтому старение с образованием CrN является более предпочтительным, чем при выделении нитридов Cr<sub>2</sub>N. Морфология образующихся при старении нитридов также различна.

Пластины Cr<sub>2</sub>N образуются в процессе прерывистого распада аустенита, главным образом, на границах зерен [13, 18]. Их образование контролируется диффузией легирующих элементов по границам зерен [14]. Авторы работы [14] также отмечают, что в дефектной структуре, содержащей деформационные двойники и полосы скольжения, распад аустенита с образованием нитридов Cr<sub>2</sub>N может реализоваться по непрерывному механизму.

Частицы CrN имеют форму, близкую к глобулярной, и образуются только по непрерывному механизму. Отмечено также, что нитрид CrN не стабилен и при увеличении длительности старения трансформируется в нитрид Cr<sub>2</sub>N [19].

Управление механизмами дисперсионного твердения и типом образующихся нитридов открывает пути совершенствования структуры и повышения механических свойств. Решение этой задачи традиционными методами термической или термомеханической обработки затруднено. Это связано, во-первых, с технологической сложностью проведения холодной или теплой прокатки, особенно крупногабаритных заготовок. Во-вторых, низкая скорость нагрева при теплой прокатке или нагрев в печи после холодной прокатки не способны предотвратить трансформирование нитридов CrN → Cr<sub>2</sub>N, снижающее как прочностные свойства, так и пластичность.

По нашему мнению, более перспективна упрочняющая обработка, сочетающая интенсивную холодную деформацию только поверхностного слоя высокоазотистой стали с последующим высокоскоростным термическим воздействием. Исследованию механических свойств и структуры, формирующейся деформационно-термической обработкой, при которой упрочнение достигается аддитивным влиянием механизмов деформационного и дисперсионного упрочнения, посвящена настоящая работа.

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Химический состав исследованной Cr–Mn–N стали показан в табл. 1. Сталь была выплавлена в равновесных условиях в лабораторной 50-ти килограммовой индукционной печи с хромомagneзитовой футеровкой. После закалки от 1100°C в воде сталь имела однофазную аустенитную структуру со средним размером зерен 40 мкм и не содержала нерастворившихся нитридных фаз. Предварительно поверхность стальной пластины толщиной 10 мм, шириной 20 мм и длиной 100 мм шлифовали и полировали алмазными пастами. Затем эту поверхность подвергали интенсивному деформированию ковкой ударниками с ультразвуковой частотой — ультразвуковой ковке (УЗК). УЗК поверхности проводили при комнатной температуре на воздухе рабочим инструментом с использованием ультразвукового генератора УЗГ 06/27 (выходная мощность 550 Вт, частота генератора 25 кГц, амплитуда преобразователя 15 мкм). Три подвижных в осевом направлении ударника (детали рабочего инструмента), работающие асинхронно, прижимали к обрабатываемой поверхности с нагрузкой 70 Н. Нагрузку и вертикальное перемещение ударников обеспечивала

**Таблица 1.** Химический состав исследованной стали

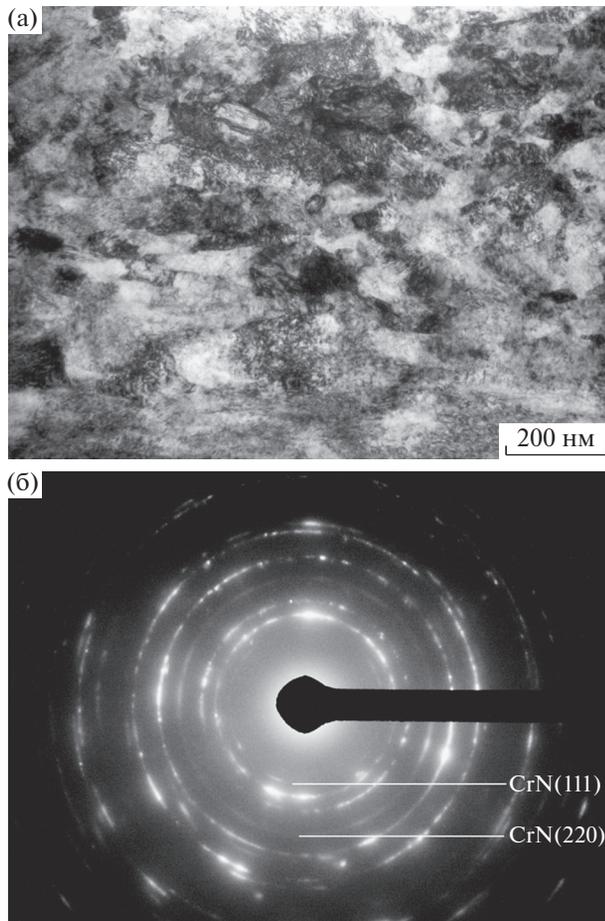
Состав	Cr	Mn	Si	Ni	C	N	P	S	Fe
Вес, %	16.50	18.81	0.52	0.24	0.07	0.53	0.01	0.001	Ост.

пружина, которая является частью рабочего инструмента. Скорость перемещения обрабатываемой поверхности относительно рабочего инструмента 20 мм/с. Образец в ходе деформационной обработки нагревался не более чем до 50°C. Более подробно УЗК описана в [20].

После деформационной обработки проводили электронно-лучевую обработку (ЭЛО) поверхности стальной пластины на модернизированной в ИФПМ СО РАН Россия установке ЭЛУ-5 при остаточном давлении 0.1 Па [21]. При этом электронный луч разворачивали в линию длиной 20 мм и шириной 0.5 мм перпендикулярно направлению перемещения обрабатываемой пластины. ЭЛО проводили, перемещая пластину из высокоазотистой стали относительно электронного пучка со скоростью 15 мм/с. Параметры ЭЛО были следующие: частота развертки электронного луча 200 Гц, ток электронного луча  $I = 0.02$  А, максимальная энергия электронов 27 кэВ. Длительность максимального термического воздействия на каждую точку поверхности составляла порядка  $3.3 \times 10^{-2}$  с. После обработки сталь охлаждали в вакуумной камере установки.

При выборе режима ЭЛО учитывали результаты предварительных пробных экспериментов. ЭЛО с большей плотностью мощности электронного луча приводила к оплавлению поверхности и формированию бездефектной структуры со средним размером зерен микронного масштаба (1–2 мкм), т. е. нивелировалась структура, сформированная УЗК. Аналогичное влияние на структуру приповерхностного слоя оказывало уменьшение скорости перемещения обрабатываемой пластины относительно электронного луча. В случае использования параметров обработки с меньшей плотностью мощности электронного луча толщина обработанного слоя с модифицированной структурой уменьшалась. Это ограничивало возможность экспериментального исследования влияния деформационно-термической обработки на структуру и механические свойства (помимо нанотвердости). Кроме того, формирование слишком тонкого слоя уменьшает перспективы промышленного использования такой обработки для упрочнения поверхности высокоазотистых сталей.

Образцы для механических испытаний вырезали из пластины электроискровым способом так, что только одна поверхность была подвергнута деформационно-термической обработке. Длина рабочей части образцов была 15 мм, сече-



**Рис. 1.** Структура Cr–Mn–N стали после УЗК обработки: (а) светлопольное изображение, (б) электрограмма.

ние  $2.5 \times 1$  мм. Свойства определяли по результатам испытаний трех образцов на одну точку. Механические испытания при растяжении проводили на испытательной машине INSTRON 5582 (USA) при комнатной температуре со скоростью деформирования  $1.87 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  до разрушения. Для сравнения в аналогичных условиях испытывали образцы после закалки и после обработки УЗК.

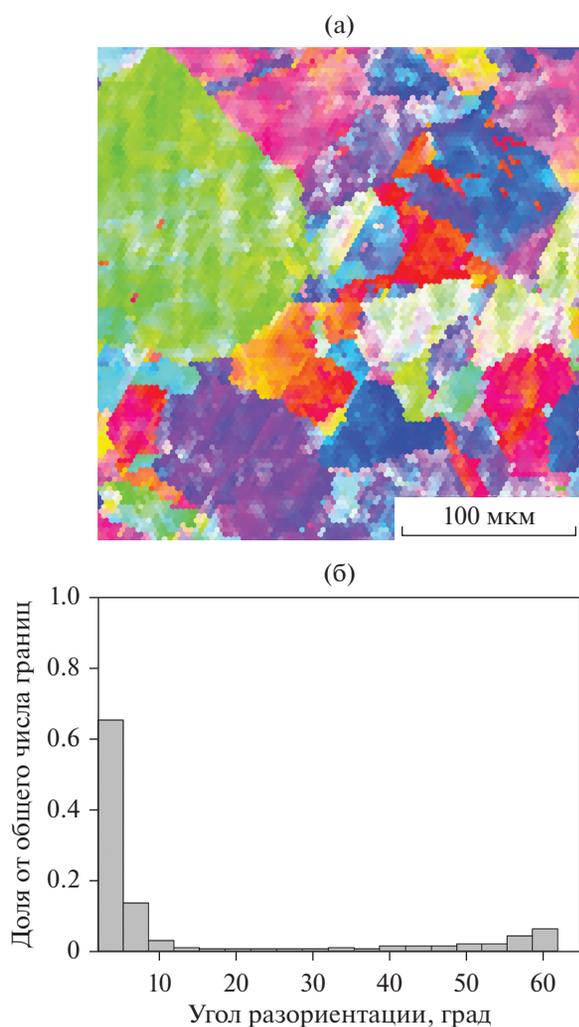
Структуру приповерхностного слоя стали исследовали методом дифракции отраженных электронов (EBSD) на приборе Quanta 200 3D. Этот же прибор использовали для исследования фрактотграмм изломов. Для электронно-микроскопических исследований вырезали фольги в геометрии “cross-section” с использованием системы фокусируемого ионного пучка FB-2100 (Hitachi, Japan). Затем исследовали структуру на трансмиссионном электронном микроскопе HT-7700 (TEM; Hitachi, Japan) с ускоряющим напряжением 120 кВ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Исследование структуры

Структура приповерхностного слоя после УЗК обработки сильно диспергирована, рис. 1а. Наноразмерные фрагменты аустенита разориентированы друг относительно друга и на электронограмме образуют кольца, рис. 1б. Наряду с измельчением структуры в процессе УЗК идет деформационное старение, при котором образуется нитрид CrN с ГЦК-решеткой. Таким образом, деформационное старение является одним из факторов, влияющих на уменьшение параметра решетки аустенита, описанное в [19]. В работе [22] было показано, что интенсивная пластическая деформация УЗК способствует образованию и другого нитрида –  $\text{Fe}_2\text{N}$  с большим, как и у CrN, параметром решетки в сравнении с параметром решетки аустенита. Деформационному старению способствует увеличение локальных статических смещений атомов из равновесных положений в ГЦК-решетке. После УЗК в направлениях  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$  статические смещения достигают величин  $4.6 \times 10^{-3}$  и  $2.7 \times 10^{-3}$  нм соответственно [23]. Эти смещения формируют как области локального растяжения, так и области локального сжатия. Напряженное состояние [23], высокие концентрации и подвижность деформационно-индуцированных вакансий [24] в сочетании с локальным деформационным нагревом способствуют увеличению диффузионной подвижности атомов азота и образованию химических связей с атомами Cr и Fe. В областях локального растяжения образуются фазы с большим, чем у аустенита удельным объемом кристаллической решетки ( $V_{\text{CrN}} = 70.855 \text{ \AA}^3$ ,  $V_{\text{Fe}_2\text{N}} = 135.13 \text{ \AA}^3$ ,  $V_\gamma = 47.7 \text{ \AA}^3$ ). Релаксационный процесс в виде деформационного старения, по данным [25], сохраняется вплоть до низких температур. О локально высоком деформационном нагреве свидетельствуют работы [11, 22], где показано, что после интенсивной пластической деформации в приповерхностном слое вследствие протекания прямого и обратного  $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \gamma$ -превращений отсутствует  $\epsilon$ -мартенсит с ГПУ-решеткой, в то время как его образование зафиксировано при других условиях деформирования: при растяжении при комнатной температуре [6].

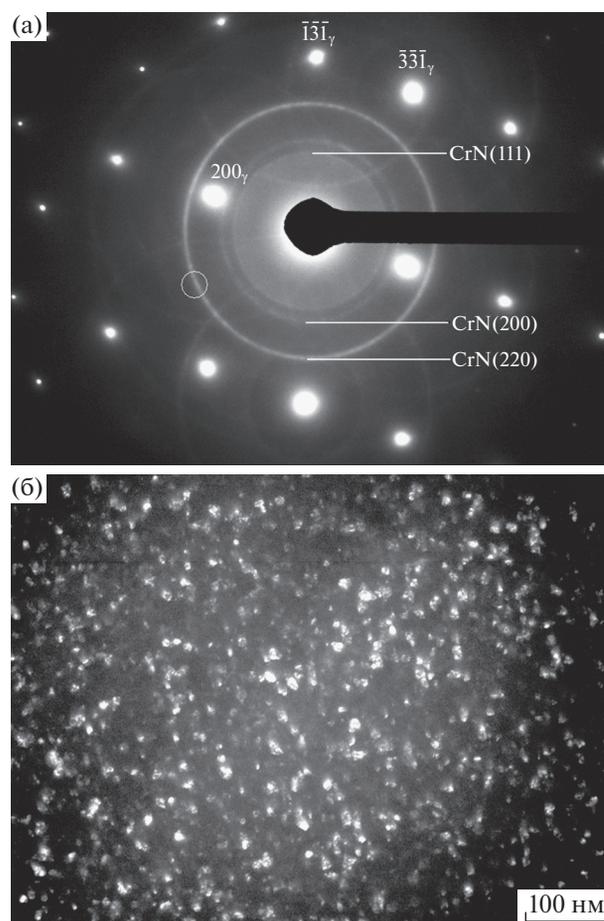
После деформационно-термической обработки наноструктура аустенита трансформируется преимущественно в субзеренную, в которой преобладают малоугловые границы с разориентировками менее  $5^\circ$ , рис. 2. Отмечено уменьшение статических смещений атомов из равновесных положений в ГЦК-решетке в сравнении с состоянием после УЗК до  $4.4 \times 10^{-3}$  и  $2.0 \times 10^{-3}$  нм в направлениях  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$  соответственно [23]. Формирование более равновесной структуры связано с



**Рис. 2.** IBSD-карта структуры Cr–Mn–N стали после деформационно-термической (УЗК + ЭЛО) обработки (а); распределение границ по углам разориентации (б).

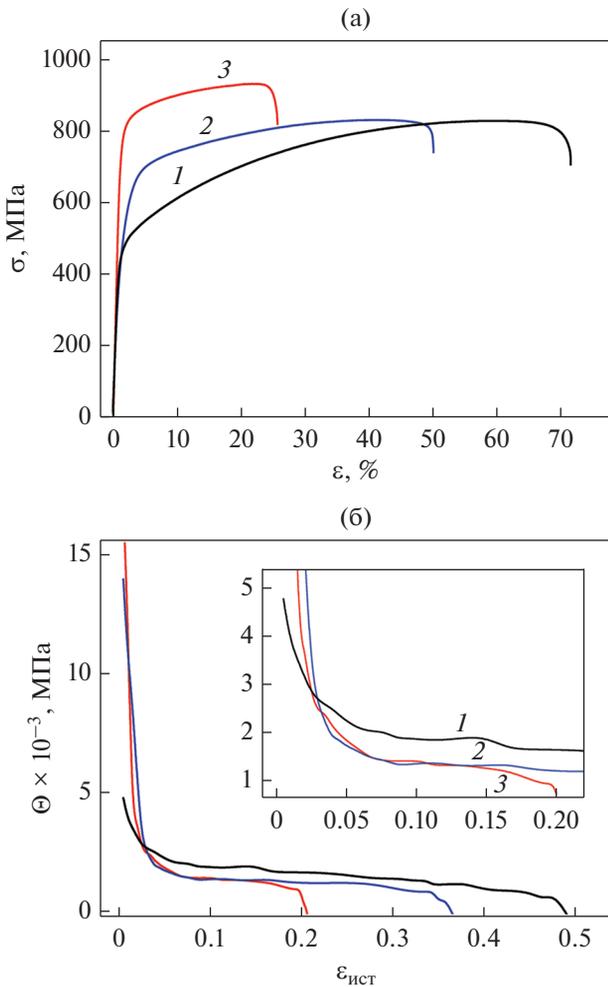
уменьшением ее дефектности, а также с распадом пересыщенного твердого раствора. Дисперсионное твердение в такой структуре идет по непрерывному механизму с образованием нитридов CrN с ГЦК решеткой, при отсутствии Cr<sub>2</sub>N, рис. 3. Размер частиц CrN варьируется от 1 до 10 нм.

В присутствии в составе сталей других нитридообразующих элементов помимо хрома затруднительно дифференцировать частицы CrN от нитридов с ГЦК-решетками и близкими межплоскостными расстояниями [1, 26, 27]. Для сравнения: CrN, VN и Mo<sub>2</sub>N имеют ГЦК-решетки и близкие по величине межплоскостные расстояния (соответственно, 2.395, 2.382, 2.406 для плоскости (111); 2.074, 2.063, 2.084 для плоскости (200) и т.д.). Вероятность образования того или иного нитрида при старении сложнoleгированных, с несколькими нитридообразующими элементами сталей можно оценить по энергии их об-



**Рис. 3.** Структура Cr–Mn–N стали после деформационно-термической (УЗК + ЭЛО) обработки: а – электронограмма, ось зоны  $[01\bar{1}]_{\gamma}$ ; б – темнопольное изображение в выделенном фрагменте кольца  $(220)_{\text{CrN}}$ .

разования и с учетом концентрации нитридообразующих элементов в составе стали. Более надежными результатами исследования факторов, определяющих образование частиц CrN, но не Cr<sub>2</sub>N в высокоазотистых сталях, являются работы [19, 22, 28]. Так, в работе [19] исследования стали, содержащей 17% Cr, 6.5% Ni, 1.3Mn и 0.15%N показали, что нитриды CrN образуются после закалки, холодной прокатки на 63% и последующего старения с нагревом со скоростью 200°С/с до температуры 600°С и коротких выдержек от 1 до 10 с и таким же ускоренным охлаждением 200°С/с. Наши исследования [22], а также настоящая работа показывают, что нитриды CrN могут образоваться под воздействием интенсивной пластической деформации. Кратковременное интенсивное термическое воздействие электронным лучом после УЗК способствует увеличению объемной доли кубических нитридов хрома. По данным [28] изоморфные аустениту частицы



**Рис. 4.** Кривые  $\sigma$ – $\varepsilon$  (а) и изменение скорости деформационного упрочнения (б) Cr–Mn–N стали при испытаниях на растяжение после закалки от 1100°C – 1, после закалки и УЗК – 2, после деформационно-термической обработки (УЗК + ЭЛО) – 3.

CrN образуются в стали, содержащей 18% Cr, 2% Ni и 0.9% N, без предварительной деформации: после закалки и низкотемпературного старения при 350°C в течение 2 ч. При этом авторы не обсуждают вопрос влияния способа выплавки стали и легирования ее азотом на механизм старения. Вместе с тем высокое содержание азота в стали свидетельствует о том, что условия ее получения не были равновесными, то есть давление азота было выше атмосферного, как и в работах

[26, 27]. Полагаем, что этот фактор является ключевым в активировании старения по непрерывному механизму с образованием CrN, так как атомы азота в концентрации, превышающей равновесную, кроме как в нитридах, существовать не могут. По-видимому, частицы CrN присутствуют в объеме аустенитных зерен уже после закалки.

Суммируя вышесказанное, для дисперсионного упрочнения высокоазотистых сталей с равновесным содержанием азота частицами CrN необходимым условием является предварительное формирование дефектной дислокационной структуры, создающей условия для их гетерогенного зарождения. Другой параметр обработки – термический. Интенсивный нагрев в сочетании с малой длительностью термического воздействия и высокой скоростью охлаждения препятствуют образованию нитридов Cr<sub>2</sub>N и трансформации CrN → Cr<sub>2</sub>N.

#### Механические свойства

На рис. 4а показаны кривые  $\sigma$ – $\varepsilon$  для стали, испытанной в разных структурных состояниях. Видно, что после первого этапа деформационно-термической обработки – УЗК поверхности повышается предел текучести стали, при этом предел прочности остается на прежнем уровне. Аналогичный результат был получен при испытаниях при отрицательных температурах вплоть до –80°C [22]. Увеличение сопротивления деформированию на начальной стадии сопровождается уменьшением относительного удлинения, (табл. 2). В нашей работе [22] было показано, что разрушение образцов после УЗК при механических испытаниях начинается с поверхностного наноструктурированного слоя. Его толщина не превышает 150 мкм. Далее деформация развивается вне этого слоя, но под вершинами микротрещин деформация локализуется, что способствует снижению пластичности.

После второго этапа деформационно-термической обработки происходит дополнительное повышение как предела текучести, так и предела прочности, рис. 4а, табл. 2. Снижение пластичности после деформационно-термической обработки до 25% связано с тем, что термическое воздействие при ЭЛО распространяется не только на приповерхностный слой, но и на большую глубину, превышающую 150 мкм. Старение в этом случае идет по всему сечению образца. Этим можно

**Таблица 2.** Механические свойства Cr–Mn–N-стали

Обработка	Предел текучести $\sigma_{0,2}$ , МПа	Предел прочности $\sigma_B$ , МПа	Относит. удлинение $\varepsilon$ , %
Закалка	480	855	65
Закалка + УЗК	600	890	42
Закалка + УЗК + ЭЛО	712	923	25

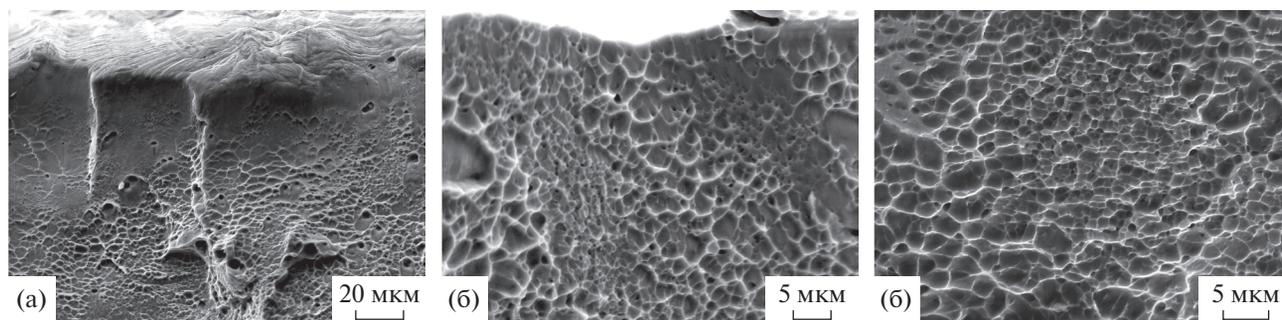


Рис. 5. Фрактограммы изломов Cr–Mn–N-стали, испытанной на растяжение: (а) после закалки от 1100°С; (б) после УЗК обработки; (в) – после деформационно-термической (УЗК + ЭЛО) обработки.

объяснить и снижение пластичности, и увеличение предела прочности, рис. 4а.

Скорость деформационного упрочнения образцов с модифицированными поверхностными слоями на начальном этапе деформирования при  $\epsilon < 0.03$ , больше, чем закаленных образцов, рис. 4б. Однако при увеличении степени деформации  $\epsilon > 0.03$  и до разрушения деформационное упрочнение в образцах, упрочненных УЗК и УЗК + ЭЛО, протекает менее интенсивно, чем в закаленном образце. Это также показывает коэффициент запаса прочности стали  $K = \sigma_B / \sigma_{0.2}$  в состояниях после закалки, после УЗК и после УЗК + ЭЛО, равный 1.83, 1.49, 1.30 соответственно.

#### Характер разрушения

Сравнение фрактограмм изломов (рис. 5) показывает, что сталь после всех этапов деформационно-термической обработки разрушается вязко. Можно отметить, что в упрочненном слое после УЗК и деформационно-термической обработки не образуются утяжки, как в образце после закалки. Этот результат согласуется с видом кривых  $\sigma$ – $\epsilon$ , (рис. 4), где при переходе от одного этапа деформационно-термической обработки к другому наряду с уменьшением полной деформации видно сокращение стадии локализованной деформации. Величина ямок в изломе приповерхностного слоя после УЗК и деформационно-термической обработки существенно не различаются. Форма ямок в обоих случаях преимущественно равноосная (рис. 5в), что свидетельствует о разрушении отрывом.

#### ВЫВОДЫ

1. Деформационно-термическая обработка Cr–Mn–N-стали в виде интенсивной пластической деформации ударной обработкой с ультразвуковой частотой и последующего высокоскоростного нагрева сканирующим электронным лучом в поверхностном слое приводит к формированию

субзеренной структуры аустенита, характеризующейся преимущественно малоугловыми до  $5^\circ$  разориентировками, упрочненной нанодисперсными частицами CrN с ГЦК-решеткой. Распад аустенита идет по непрерывному механизму с гетерогенным выделением частиц CrN.

2. Деформационно-термическая обработка способствует улучшению прочностных свойств стали:  $\sigma_{0.2}$  увеличивается до 712 МПа,  $\sigma_B$  до 923 МПа при высокой пластичности (25%).

3. Приповерхностный слой исследованной стали, содержащий нитриды CrN, после двухстадийной деформационно-термической обработки разрушается отрывом и вязко, наследуя форму и величину ямок от предшествующей деформационной обработки.

Исследования структуры проведены на оборудовании Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. IBSD анализ проведен на оборудовании Томского материаловедческого ЦКП НУ ТГУ.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0009.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сагарадзе В.В., Уваров А.И. Упрочнение и свойства аустенитных сталей. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013. 720 с.
2. Солнцев Ю. П. Хладостойкие стали и сплавы. С.-Петербург: Химиздат. 2005. 475 с.
3. Sun S. C., Mu J. W., Jiang Z. H., Ji C. T., Lian J. S., Jiang Q. Effect of cold rolling on tensile properties and microstructure of high nitrogen alloyed austenitic steel // Mater. Sci. Tech. 2014. V. 30. № 2. P. 146–151.
4. Korotaev A. D., Tyumentsev A. N., Litovchenko I. Yu. Defect substructure and stress fields in the zones of deformation localization in high-strength metallic alloys // Phys. Met. Metallogr. 2000. V. 90. № Suppl. 1. P. 36–47.
5. Miliitsky M., Matlock D. K., Regully A., Dewispelaere N., Penning J., Hanninen H. Impact Toughness Properties of Nickel-free Austenitic Stainless Steels // Mater. Sci. Eng.: A. 2008. V. 496. № 1–2. P. 189–199.

6. *Narkevich N.A., Surikova N.S.* Deformation behavior and structure evolution of stainless Cr–Mn–N steel during low temperature tension // *Phys. Met. Metallogr.* 2020. V. 121. № 12. P. 1175–1181.
7. *Narkevich N., Deryugin Ye., Mironov Yu.* Effect of the  $\gamma \rightarrow \epsilon$  phase transition on transformation-induced plasticity (TRIP) of nickel-free high nitrogen steel at low temperatures // *Metals.* 2021. V. 11. № 5. P. 710.
8. *Шабашов В.А., Ляшков К.А., Катаева Н.В., Коршунов Л.Г., Сагарадзе В.В., Заматовский А.Е.* Инверсия перераспределения азота в аустенитной стали при сверхвысокой пластической деформации // *ФММ.* 2021. V. 122. № 7. P. 705–712.
9. *Rai P.K., Pandey V., Chattopadhyay K., Singhal L.K., Singh V.* Effect of Ultrasonic Shot Peening on Microstructure and Mechanical Properties of High-Nitrogen Austenitic Stainless Steel // *J. Mater. Eng. Perf.* 2014. V. 23. № 11. P. 4055–4064.
10. *Коршунов Л.Г., Сагарадзе В.В., Черненко Н.Л., Печеркина Н.Л., Калинин Г.Ю., Мушеникова С.Ю., Харьков О.А.* Структура и трибологические свойства азотсодержащих аустенитных сталей // *Вопр. Материаловедения.* 2012. Т. 71. № 3. С. 136–145.
11. *Sagaradze V.V., Kataeva N.V., Kabanova I.G., Afanasev S.V., Pavlenko A.V.* Effect of the temperature of shock-wave loading on structure and phase transformations in nitrogen-containing austenitic Cr–Mn–Ni steel // *Phys. Met. Metallogr.* 2020. V. 121. № 7. P. 683–688.
12. *Zuev L.B., Dubovik N.A., Pak V.E.* Nature of hardening of high-nitrogen steels based on iron-chromium-manganese austenite // *Steel in Translation.* 1997. Т. 27. № 10. С. 71–75.
13. *Simmons J.W.* Overview: high-nitrogen alloying of stainless steels // *Mater. Sci. Eng.: A.* 1996. V. 207. P. 159–169.
14. *Kartik B., Veerababu R., Sundararaman M., Satyanarayana D.V.V.* Effect of temperature ageing on microstructure and mechanical properties of a nickel-free high nitrogen austenitic stainless steel // *Mater. Sci. Eng.: A.* 2015. V. 642. P. 288–296.
15. *Pakala M., Lin R.Y.* Reactive sputter deposition of chromium nitride coatings // *Surf. Coat. Tech.* 1996. V. 81. № 2–3. P. 233–239.
16. *Tu J.-N., Duh J.-G., Tsai S.-Yu.* Morphology, mechanical properties, and oxidation behavior of reactively sputtered Cr–N films // *Surf. Coat. Tech.* 2000. V. 133–134. № 2–3. P. 181–185.
17. *Tricoteau A., Jouan P.Y., Guerin J.D., Martinez J., Djouadi A.* Fretting wear properties of CrN and Cr<sub>2</sub>N coatings // *Surf. Coat. Tech.* 2003. V. 174–175. № 2–3. P. 440–443.
18. *Machado I.F., Padilha A.F.* Aging behavior of 25Cr–17Mn high nitrogen duplex stainless steel // *ISIJ Int.* 2000. V. 40. № 7. P. 719–724.
19. *Rajasekhara S., Karjalainen L.P., Kyröläinen A., Ferreira P.J.* Microstructure evolution in nano/submicron grained AISI 301LN stainless steel // *Mater. Sci. Eng.: A.* 2010. V. 527. 1986–1996.
20. *Наркевич Н.А., Толмачев А.И., Власов И.В., Сурикова Н.С.* Структура и механические свойства аустенитной азотистой стали, подвергнутой ультразвуковой ковке // *ФММ.* 2016. Т. 117. № 3. С. 300–307.
21. *Panin V.E., Beljuk S.I., Durakov V.G., Pribytkov G.A., Rempe N.G.* Electron beam vacuum surfacing: Equipment, technology and properties of coatings // *Weld. Int.* 2000. Т. 14. № 7. P. 580–584.
22. *Narkevich N.A., Deryugin E.E., Perevalova O.B., Vlasov I.V.* Effect of ultrasonic forging strain processing on the surface layer microstructure and temperature-dependent mechanical properties of high nitrogen austenitic steel // *Mater. Sci. Eng.: A.* 2022. V. 834. 142590.
23. *Narkevich N., Surikova N., Vlasov I., Narkevich V., Deryugin Ye., Perevalova O.* Effect of electron beam treatment on the elemental composition and static displacements of atoms in the nearsurface layer of Cr–Mn–N Austenitic Steel // *AIP Conf. Proc.* 2019. 2167 020238.
24. *Шабашов В.А., Сагарадзе В.В., Макаров А.В.* Модификация структуры высокоазотистых и высокоуглеродистых аустенитных сталей с использованием мегадформации // *ФММ.* 2018. Т. 119. № 11. С. 1147–1152.
25. *Шабашов В.А., Макаров А.В., Козлов К.А., Сагарадзе В.В., Заматовский А.Е., Волкова Е.Г., Лучко С.Н.* Деформационно-индуцированное растворение и выделение нитридов в аустените и феррите высокоазотистой нержавеющей стали // *ФММ.* 2018. Т. 119. № 2. С. 193–204.
26. *Березовская В.В., Меркушкин Е.А.* Особенности распада пересыщенного  $\gamma$ -твердого раствора в Cr–Mn высокоазотистых сталях при нагреве // *Вестник Тамбовского университета. Сер. “Естественные и технические науки”.* 2016. Т. 21. № 3. С. 897–900.
27. *Березовская В.В., Расквалова Ю.А., Меркушкин Е.А., Валиев Р.З.* TWIP эффект в безникелевых высокоазотистых аустенитных Cr–Mn сталях // *МиТОМ.* 2015. Т. 725. № 11. С. 20–26.
28. *Березовская В.В., Голяков И.В., Банных О.А., Блинов В.М.* Влияние холодной пластической деформации на структуру и коррозионную стойкость стареющего аустенитного сплава 0X18H2A // *Металлы.* 2006. № 5. С. 29–32.

---

---

**ПРОЧНОСТЬ  
И ПЛАСТИЧНОСТЬ**

---

---

УДК 669.295:539.89

**СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Ti–18Zr–15Nb,  
ПОДВЕРГНУТОГО РАВНОКАНАЛЬНОМУ УГЛОВОМУ ПРЕССОВАНИЮ  
ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**© 2022 г. Д. В. Гундеров<sup>1,2</sup>, К. А. Ким<sup>2</sup>, А. А. Чуракова<sup>1,2,\*</sup>, В. А. Шереметьев<sup>3</sup>,  
М. А. Деркач<sup>3</sup>, Ю. А. Лебедев<sup>1</sup>, А. Г. Рааб<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, Уфа, Россия<sup>2</sup>Уфимский Государственный Авиационный Технический Университет, Уфа, Россия<sup>3</sup>Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, Россия

\*e-mail: churakova\_a@mail.ru

Поступила в редакцию 06.06.2022 г.

После доработки 18.08.2022 г.

Принята к публикации 18.08.2022 г.

Проведены исследования структуры и свойств сплава Ti–18Zr–15Nb, подвергнутого равноканальному угловому прессованию (РКУП) при температуре 200°C (с числом циклов РКУП  $n = 1–4$ ) и 500°C (с числом циклов  $n = 4$  и  $n = 8$ ). Основной фазой во всех состояниях является ОЦК  $\beta$ -фаза. Явного наличия рентгеновских линий вторичных  $\alpha''$ -,  $\omega$ -  $\alpha$ -фаз не выявлено. РКУП при 200°C приводит к формированию макрополос деформации, пересекающих весь образец. При повышении температуры РКУП до 500°C деформация происходит без формирования макрополос. Согласно оптической металлографии, после РКУП в зернах вне макрополос происходит фрагментация, формируются микрополосы и пакеты микрополос деформации. Согласно просвечивающей электронной микроскопии, в результате РКУП структура сплава измельчается до субмикронного размера, формируются микрополосы деформации. Предел прочности возрастает с увеличением количества циклов РКУП и достигает 960 МПа в результате РКУП 200°C  $n = 4$ , однако пластичность при этом падает. Наилучший комплекс механических свойств достигается после РКУП 500°C  $n = 4$ : предел прочности 825 МПа при относительно высокой пластичности  $\delta = 16\%$ .

*Ключевые слова:* титановые сплавы, РКУП, структура, свойства

DOI: 10.31857/S0015323022600575

**ВВЕДЕНИЕ**

Титан и его сплавы широко применяются в качестве материалов для медицинских имплантатов [1]. Технически чистый титан,  $\alpha + \beta$ - и  $\alpha$ -сплавы Ti имеют значительно более высокий модуль Юнга (120 ГПа), чем кость (30 ГПа). Использование этих материалов в качестве хирургических имплантатов, воспринимающих циклические нагрузки, приводит к экранированию напряжений, что способствует резорбции костной ткани в месте контакта имплантат-кость. В этой связи перспективно применение метастабильных  $\beta$ -титановых сплавов с более низким модулем упругости. К таким сплавам относятся, в частности, метастабильные трехкомпонентные сплавы системы Ti–Nb–Zr [2–4]. Эти сплавы состоят из нетоксичных компонентов, которые имеют высокую коррозионную стойкость и демонстрируют уникальную биомеханическую совместимость с костной тканью. Повышенная биомеханическая совместимость сплавов Ti–Nb–Zr обусловлена

наличием в них эффектов памяти формы (ЭПФ) [5], включая сверхупругость – возможность данных сплавов претерпевать относительно большую псевдоупругую (до 6%) деформацию при нагрузке и восстанавливать первоначальную форму после снятия напряжений. Эффект сверхупругости в этих сплавах реализуется за счет обратимого термоупругого мартенситного ( $\beta \leftrightarrow \alpha''$ ) превращения. Наиболее известным и широко применяемым материалом с памятью формы является никелид титана (нитинол) – интерметаллид вблизи эквиатомного состава Ti<sub>50</sub> : Ni<sub>50</sub> [6]. Однако он содержит никель (Ni), который может являться аллергеном и ограничивает его применение в медицине.

Дополнительное повышение прочностных характеристик сплавов с памятью формы (СПФ) Ti–Nb–Zr является важной задачей, поскольку увеличение уровня дислокационного предела текучести может существенно повысить функциональные свойства и усталостную долговечность. Этого можно достигнуть путем формирования

наноструктурного состояния методом равноканального углового прессования (РКУП) [7]. Ранее данные методы показали свою эффективность для улучшения свойств Ti и ряда Ti сплавов медицинского назначения [8–10]. Как показали исследования, в результате РКУП в технически чистом титане формируется структура с размером зерен/субзерен примерно 200 нм, предел прочности возрастает от 700 до 1100 МПа [8]. В компании ООО НаноМет разработана и внедрена технология получения прутков наноструктурного титана для медицинского применения на основе производительного метода РКУП-Конформ и последующей деформации волочением. В прутках зерно измельчается до 100 нм, а предел прочности достигает 1250 МПа [9, 10]. Полученные прутки поставляли зарубежным заказчикам для производства дентальных имплантов [11].

Интенсивная пластическая деформация (ИПД) низкомодульных  $\beta$ -Ti СПФ, в частности, сплавов Ti–35Nb–3Zr–2Ta, также позволяет сформировать наноструктурное состояние и значительно повысить их служебные свойства [12]. Показано, что сплав Ti–35Nb–3Zr–2Ta после РКУП при температуре 500°C, обеспечивающего формирование ультрамелкозернистой структуры с размером зерен около 300 нм, проявляет достаточно высокий предел прочности (765 МПа), низкий модуль упругости (около 60 ГПа) и полностью обратимую деформацию до 2.7% [12]. Первые работы показали эффективность применения ИПД кручением и РКУП к СПФ Ti–18Zr–15Nb для создания наноструктурного состояния и повышения прочностных характеристик [13, 14].

По имеющемуся опыту, большинство Ti сплавов (включая чистый Ti, TiNi и другие сплавы) подвергают РКУП при температуре 400–450°C, при которой повышается пластичность этих сплавов и уменьшается сопротивление деформации. Но в сплаве Ti–18Zr–15Nb при температурах выше 200°C происходят фазовые превращения с выделением  $\alpha$ - и  $\omega$ -фаз [15, 16]. Данные фазы могут как упрочнять материал и понижать пластичность, так и препятствовать протеканию обратимого термоупругого мартенситного ( $\beta \leftrightarrow \alpha$ ) превращения. При появлении  $\alpha$ - и  $\omega$ -фазы в сплаве объемное содержание  $\beta$ -фазы снижается, и, соответственно, уменьшается комплекс функциональных свойств, реализуемых за счет ЭПФ. В связи с этим необходимо избежать появления  $\alpha$ - и  $\omega$ -фаз путем контроля температуры проведения РКУП. В данной работе исследованы особенности формирования структуры и механических свойств в сплаве Ti–18Zr–15Nb после РКУП при температурах 200 и 500°C.

## 1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

### 1.1. Материалы и их обработка

Объектом исследований в данной работе служили прутки сплава Ti–18Zr–15Nb диаметром 20 мм. Слиток массой 15 кг для изготовления заготовок был получен методом вакуумно-дугового переплава. Для равномерного распределения элементов по всему объему переплав слитка осуществляли 4 раза. Далее он был подвергнут термомеханической обработке (ТМО) путем многоосевой горячейковки (ГК) при температурах 900–1050°C. После последнего прохода прутки охлаждали на воздухе, а затем обточили до требуемого диаметра (20 мм). Перед РКУП, для ликвидации “предыстории” (наличия наклепа, текстуры,  $\alpha$ -фазы), прутки были подвергнуты постдеформационному отжигу (ПДО) при 700°C, в течение 30 мин с последующей закалкой в воду [17]. РКУП проводили по режиму Вс [7] на оснастке с диаметром каналов 20 мм, угол пересечения каналов оснастки составлял 120°.

На первом этапе образцы были подвергнуты РКУП при температуре 200°C, которая ниже интенсивного выделения  $\alpha$ - и  $\omega$ -фаз. Однако в процессе РКУП значительная часть образцов разрушалась или застревала в оснастке уже на 4 цикле. Таким образом, при температуре 200°C сплав Ti–Zr–Nb недостаточно технологически пластичен, что приводит к разрушению заготовок при увеличении циклов РКУП. Поэтому исследования проведены после РКУП при 200°C с числом циклов  $n = 1–4$ .

На втором этапе РКУП проводили при температурах 500–550°C, т.е. при температуре выше интенсивного выделения  $\alpha$ -фазы. Оснастку РКУП разогревали до максимальной температуры 500°C. Выше этой температуры происходит деградация свойств материала оснастки. При разогреве заготовки перед РКУП при 500°C в материале еще могут выделяться вторичные фазы. Поэтому предварительно заготовку помещали в находящуюся рядом электропечь при температуре  $T = 550°C$  (выше температуры выделения вторичных фаз) и выдерживали 20 мин, после чего разогретую заготовку в течение 3 с переносили в оснастку РКУП и выполняли непрерывно требуемое число циклов РКУП (4 цикла РКУП по такой схеме реализовывали за 4 мин). После заключительного цикла РКУП образец охлаждали в воде. Таким образом, было получено 2 заготовки, подвергнутых 4 и 8 циклам РКУП при повышенной температуре для исследований и испытаний.

### 1.2. Методы исследований и испытаний

Для рентгеноструктурного анализа (РСА) и металлографических исследований поверхность образцов подвергали шлифовке и полировке на суспензии SiO с дисперсностью абразива 50 нм. Для

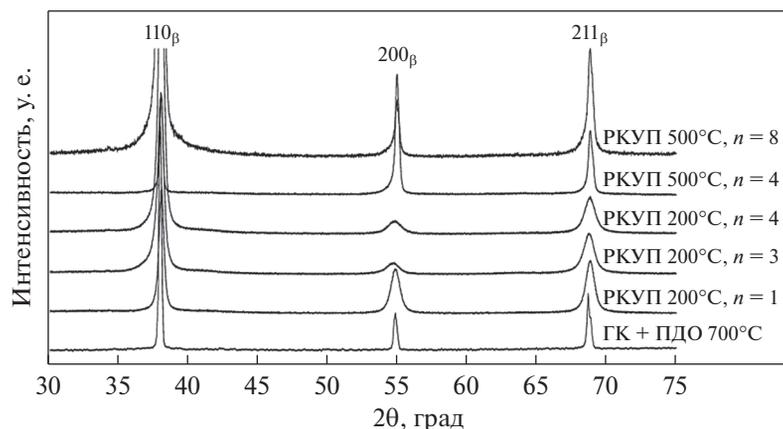


Рис. 1. Рентгенограммы сплава Ti–18Zr–15Nb в исходном состоянии (ГК + ПДО при 700°C, 30 мин) и после РКУП по различным режимам.

выявления микроструктуры использовали травитель состава: 60% H<sub>2</sub>O + 35% HNO<sub>3</sub> + 5% HF. Исследования микроструктуры методом оптической микроскопии (ОМ) проводили на микроскопе “OLYMPUS GX51”. Для панорамных съемок применяли оптический микроскоп “Zeiss AxioObserver A1m”, оснащенный автоматическим анализатором изображений “SIAMS 800” в режиме светлого поля. Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на дифрактометре “Rigaku Ultima IV” в CuK<sub>α</sub>-излучении.

Исследования тонкой структуры проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе “JEOL 2100”. Фольги для исследования получали в форме диска диаметром 3 мм, вырезанного из предварительно утоненной до 100 мкм пластины. Диск подвергали электрополировке на аппарате Тенрол-5 в электролите: 6% хлорной кислоты, 35% бутанола, 59% метанола. Напряжение электрополировки соответствовало 20 В, температура 20°C. Электрополировку проводили в полуавтоматическом режиме до появления сквозного отверстия.

Определение механических характеристик в условиях испытаний на растяжение до разрушения проводили на плоских образцах 1 × 0.25 × 4 мм, вырезанных электроэрозионной резкой в поперечном сечении заготовок после РКУП. Испытания

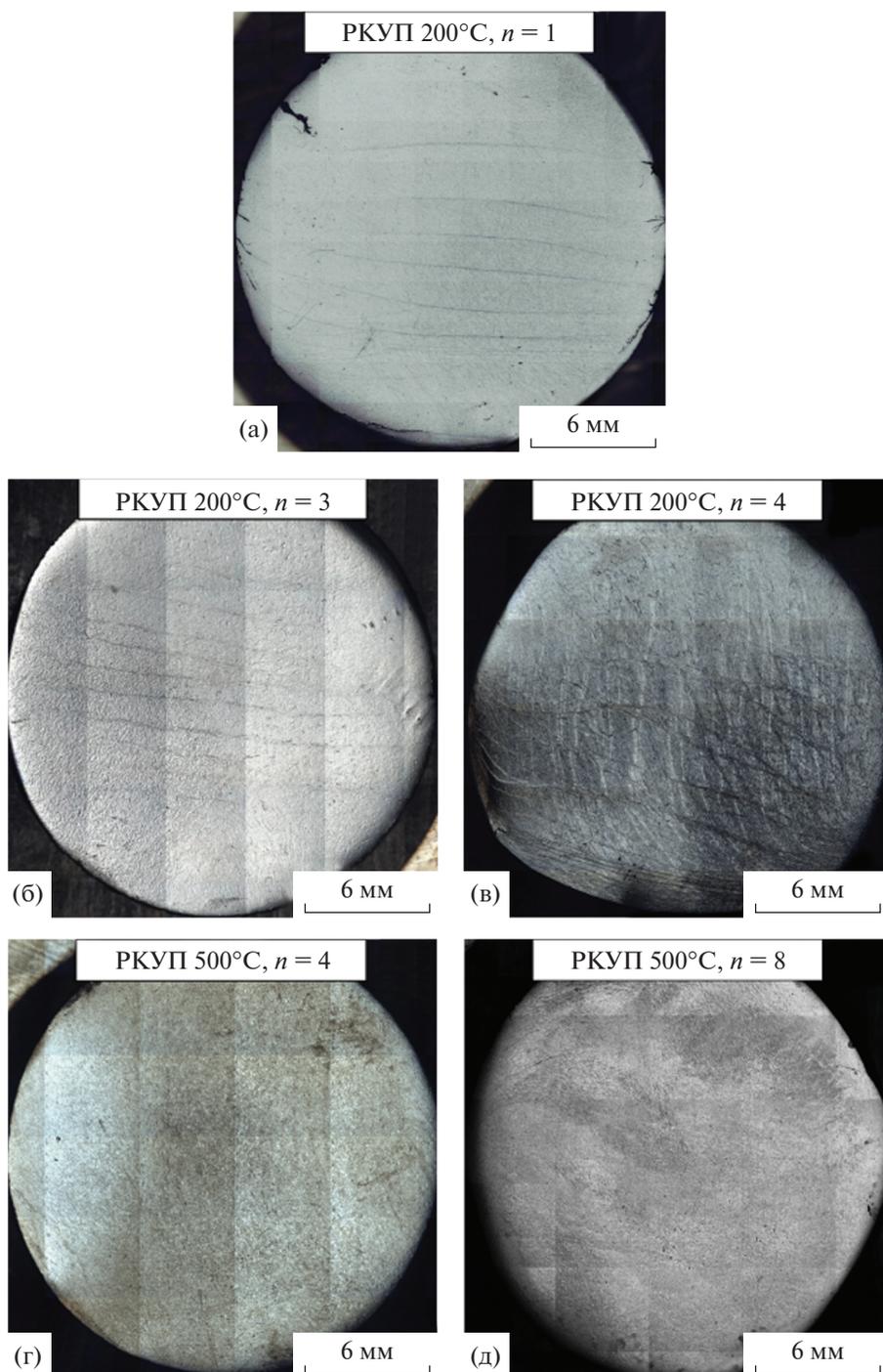
на растяжение проводили со скоростью деформации 0.003 с<sup>-1</sup> при комнатной температуре на испытательной машине “INSTRON”. Для каждого состояния было испытано по три образца.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты РСА сплава Ti–18Zr–15Nb до и после РКУП представлены на рис. 1. Анализ данных показывает, что β-фаза является основной после закалки от 700°C и после РКУП по различным режимам. Явного наличия рентгеновских линий вторичных α<sup>-</sup>, ω-α-фаз не выявлено. Полуширина рентгеновских линий β-фазы резко увеличивается уже после 1 цикла РКУП при 200°C (табл. 1), что указывает на увеличение плотности дефектов решетки (дислокаций, малоугловых и высокоугловых границ). С дальнейшим увеличением количества циклов РКУП при 200°C линии β-фазы заметно не уширяются. Отметим, что ширина рентгеновской линии (110) β-фазы после РКУП при 500°C (табл. 1) в 2 раза ниже, чем после РКУП при 200°C, что свидетельствует о значительно меньшей концентрации дефектов кристаллического строения. Период решетки β-фазы после термомеханической обработки (ТМО) ( $a_{\beta} = 3.342\text{--}3.347 \text{ \AA}$ ) соответствует определенной ранее для сплава Ti–18Zr–14Nb [3] и значимо не изменяется в результате

Таблица 1. Ширина линий и параметр решетки β-фазы сплава Ti–18Zr–15Nb до и после РКУП

Обработка	$B_{hkl}, 2\Theta$			$a_{\beta}, [\text{\AA}]$
	110	200	211	
ГК+ПДО700°C, 30 мин	0.20 ± 0.01	0.27 ± 0.03	0.32 ± 0.01	3.344 ± 0.001
РКУП, 200°C, n = 1	0.45 ± 0.03	0.83 ± 0.05	0.79 ± 0.05	3.346 ± 0.001
РКУП, 200°C, n = 3	0.57 ± 0.04	1.24 ± 0.05	0.98 ± 0.05	3.343 ± 0.002
РКУП, 200°C, n = 4	0.49 ± 0.03	1.23 ± 0.05	0.97 ± 0.05	3.347 ± 0.002
РКУП, 500°C, n = 4	0.25 ± 0.01	0.33 ± 0.03	0.40 ± 0.03	3.342 ± 0.002
РКУП, 500°C, n = 8	0.26 ± 0.02	0.38 ± 0.03	0.47 ± 0.03	3.346 ± 0.001

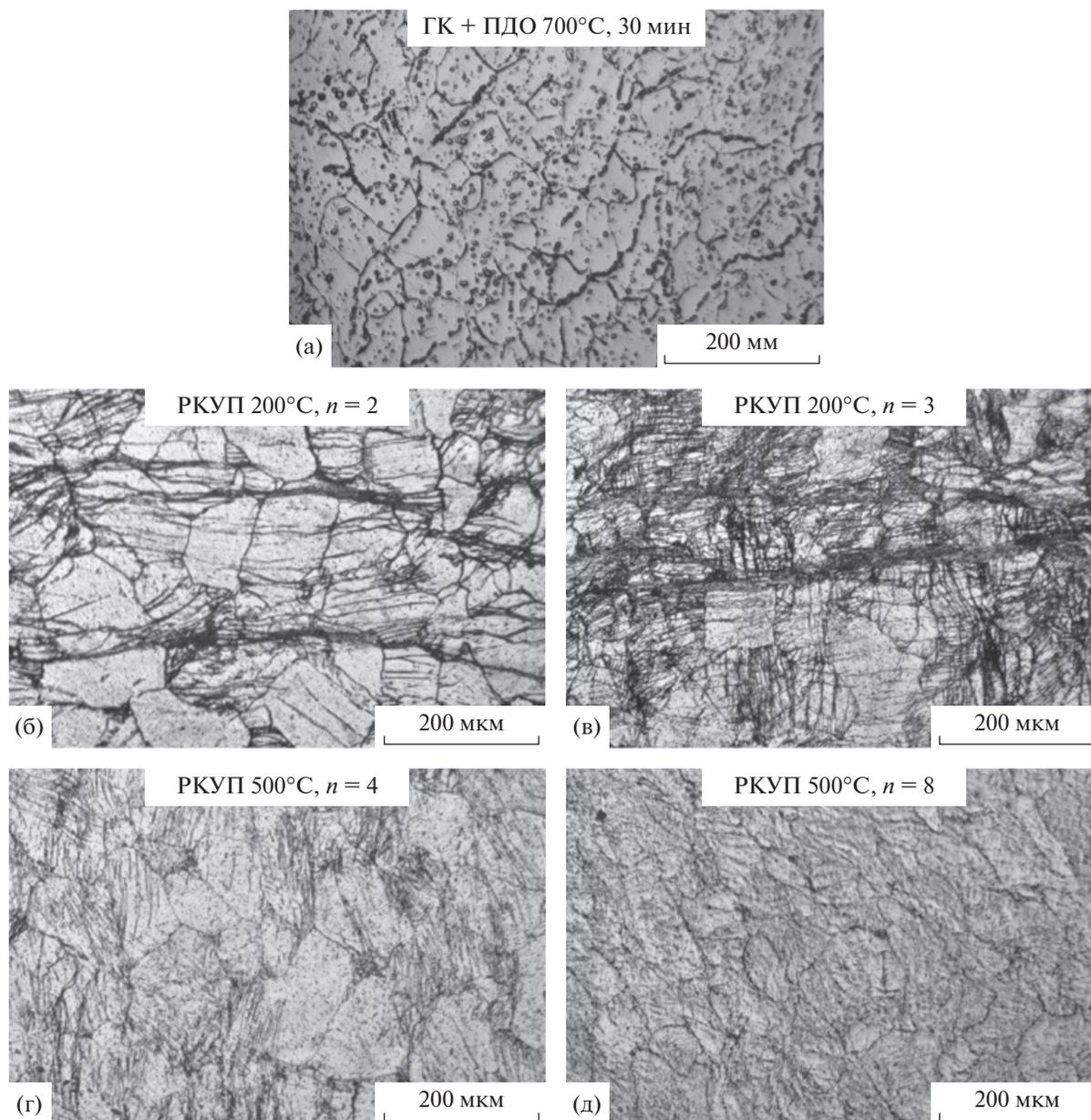


**Рис. 2.** Результаты панорамной съемки сплава Ti–18Zr–15Nb после РКУП: (а)  $n = 1$  при 200°C; (б)  $n = 3$  при 200°C; (в)  $n = 4$  при 200°C; (г)  $n = 4$  при 500°C; (д)  $n = 8$  при 500°C.

РКУП, что свидетельствует об отсутствии существенного перераспределения компонентов.

После РКУП  $n = 4$  при 500°C соотношение интенсивностей значительно изменяется по сравнению с закаленным состоянием, что свидетельствует о формировании сильной текстуры. В этом случае плоскость  $(100)_\beta$  ориентирована в основ-

ном параллельно облучаемой поверхности, создавая anomalно слабую  $110_\beta$  и anomalно сильную  $200_\beta$  линии [18]. В то же время после РКУП  $n = 8$  при 500°C соотношение интенсивностей линии стало ближе к исходному состоянию. Вероятно, после 8 циклов РКУП при 500°C текстура в значительной степени “рассеивалась” из-за наложения текстур нескольких циклов. Для определения



**Рис. 3.** Микроструктура сплава Ti–18Zr–15Nb в исходном состоянии: (а) ГК + ПДО при 700°C и после РКУП: (б)  $n = 2$  при 200°C; (в)  $n = 3$  при 200°C; (г)  $n = 4$  при 500°C; (д)  $n = 8$  при 500°C.

закономерностей формирования кристаллографической текстуры при РКУП по различным режимам требуются дополнительные исследования.

На рис. 2 и 3 приведены результаты панорамной съемки и снимки микроструктур образцов сплава Ti–18Zr–15Nb после РКУП в различных состояниях, полученные методом оптической металлографии.

В исходном состоянии горячейковки после закалки в воду с  $T = 700^\circ\text{C}$  размер зерна составляет около 100 мкм (рис. 3а). Размер зерна несколько меняется в различных областях прутков, что связано с неоднородностью структуры после

ТМО. После РКУП  $n = 1$  при 200°C на панорамной фотографии в структуре наблюдаются тонкие макрополосы деформации, шириной около 50–100 мкм, пересекающие весь образец (рис. 2а). Расстояния между макрополосами 500–1000 мкм. После РКУП при 200°C  $n = 2$  в матрице между макрополосами появляются деформационные микрополосы (пакеты микрополос), проходящие как сквозь несколько зерен (видимо, ориентированными плоскостями лёгкого скольжения к направлению деформации), так и локализованные в границах отдельных исходных зерен (рис. 3б). В структуре сплава после РКУП наблюдаются ис-

ходные зерна  $\beta$ -фазы, сформировавшиеся в результате отжига  $700^\circ\text{C}$  с последующей закалкой.

Границы этих зерен становятся более искривленными, внутри них вытравливаются множественные дефекты, происходит частичное измельчение зерен за счет деформационных микрополос (рис. 3б).

В состоянии РКУП  $n = 3$  при  $200^\circ\text{C}$  в структуре так же наблюдаются контрастные макрополосы деформации разной интенсивности шириной около  $50\text{--}100$  мкм, пересекающие весь образец (рис. 2б). Расстояния между контрастными макрополосами составляют  $300\text{--}1000$  мкм. При большем увеличении видно, что, как и после 2-х циклов РКУП, макрополосы состоят из многочисленных пакетов микрополос внутри исходных зерен в последовательности, пересекающих несколько соседних зерен (рис. 3в). Структура еще более измельчилась, в зернах “в матрице” между полосами так же наблюдаются пакеты многочисленных параллельных тонких микрополос, пересекающих зерна, плотность микрополос выросла по сравнению с состоянием РКУП  $n = 2$ . Расстояние между микрополосами в пакетах – менее  $10$  мкм (рис. 3в). После РКУП  $n = 4$  при  $200^\circ\text{C}$  выявляются несколько систем полос разной контрастности. Полосы одной системы пересекают полосы другой системы под некотором углом  $40^\circ\text{--}90^\circ$  (рис. 2в).

В структуре образцов после РКУП  $n = 4$  и  $n = 8$  при  $500^\circ\text{C}$  магистральные макрополосы, пересекающие весь образец, не выявляются методом ОМ (рис. 2г, 2д). Таким образом, повышение температуры РКУП до  $500^\circ\text{C}$  подавляет формирование магистральных макрополос. После РКУП  $n = 4$  и  $n = 8$  при  $500^\circ\text{C}$  внутри исходных зерен так же наблюдаются микрополосы и пакеты микрополос (рис. 3г, 3д). В состоянии РКУП  $n = 8$  при  $500^\circ\text{C}$  плотность микрополос выше, чем после РКУП  $n = 4$  при  $500^\circ\text{C}$  (рис. 3г, 3д). Можно отметить, что после РКУП при  $500^\circ\text{C}$  микрополосы протравливаются менее интенсивно, чем после РКУП при  $200^\circ\text{C}$ , по-видимому, в связи с меньшей плотностью дислокаций в отдельных микрополосах в связи с их более интенсивной аннигиляцией при  $500^\circ\text{C}$ .

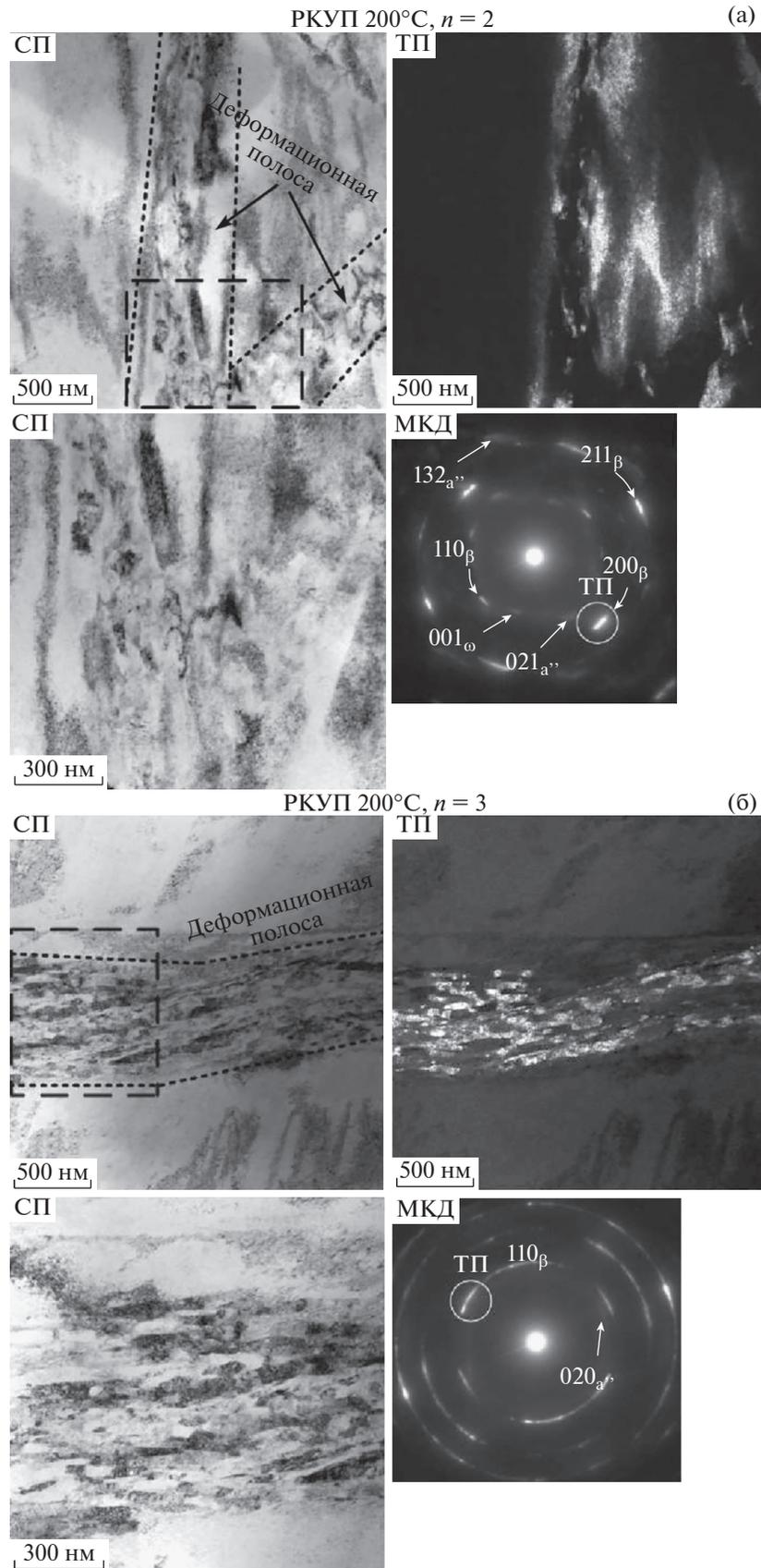
При РКУП деформация локализуется в макрополосах, пересекающих весь образец по направлению “плоскости сдвига” текущего цикла РКУП [7, 18]. Деформацию заготовки проводили по схеме  $V_C$  – с поворотом заготовки на  $90^\circ$  по оси образца перед следующим циклом РКУП. Но точно повернуть заготовку на  $90^\circ$  по оси образца перед следующим циклом РКУП не всегда удается, поэтому угол пересечения полос, сформировавшихся при 4 циклах, варьируется от  $40^\circ$  до  $90^\circ$ . На направление полос могут влиять и другие слабо контролируемые факторы. Локализацию дефор-

мации с формированием макрополос деформации при определенных режимах РКУП металлических материалов с ОЦК-решеткой отмечали и ранее [7]. Стоит отметить, что формирование макрополос деформации является нежелательным фактором, поскольку приводит к неоднородности структуры – в относительно тонкой полосе сдвига структура значительно сильнее измельчается, чем в окружающей матрице. Структурная неоднородность плохо влияет на механические и функциональные свойства. Кроме того, локализация деформации по макрополосам приводит к разрушению образцов сплава  $\text{Ti-18Zr-15Nb}$  при увеличении числа циклов РКУП при температуре  $200^\circ\text{C}$ .

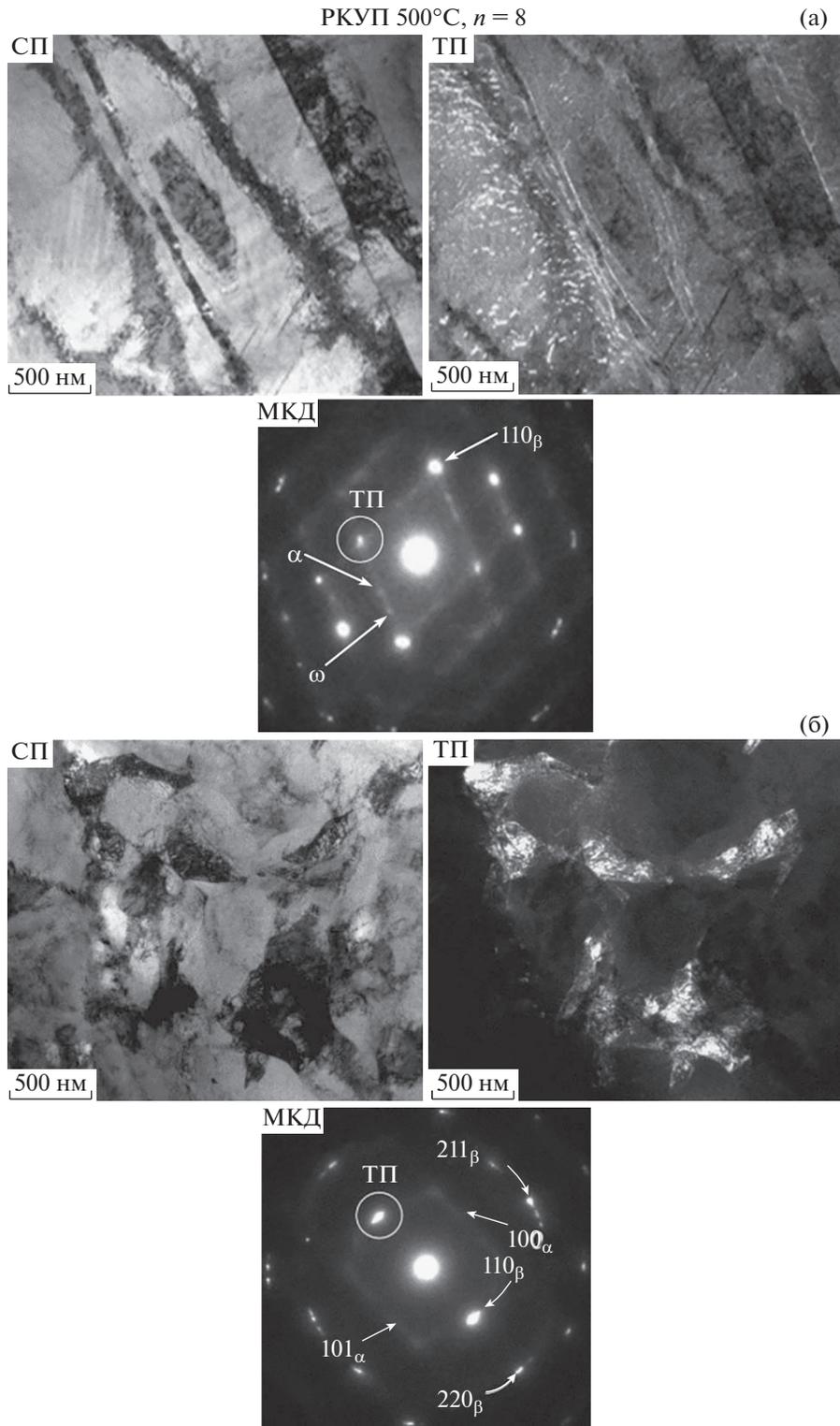
Результаты исследования структуры методом ПЭМ в образцах после РКУП при  $200^\circ\text{C}$  представлены на рис. 4. После 2 циклов РКУП при  $200^\circ\text{C}$  на светлопольном изображении (рис. 4а) наблюдается стык двух полос деформации шириной  $200\text{--}300$  нм, внутри которых формируется развитая дислокационная субструктура с высокой плотностью дислокаций. Судя по малому азимутальному размытию рефлексов  $\beta$ -фазы, внутри полос деформации присутствуют малоугловые границы. Дополнительный третий цикл приводит к значительному увеличению ширины полос деформации до  $500\text{--}700$  нм (рис. 4б). В полосе деформации развиваются процессы динамической полигонизации и рекристаллизации, что подтверждается наличием внутри нее структурных элементов зерен/субзерен размером  $20\text{--}80$  нм. На микродифракционных картинах видны слабые рефлексы  $\alpha'$ -мартенсита, который образуется в результате деформации и, вероятно, преимущественно в полосах деформации (рис. 4а, 4б). Также наблюдаются слабые рефлексы  $\omega$ -фазы, частицы которой, вероятно, сформировались в сплаве при выдержке в печи при температуре  $200^\circ\text{C}$ . Отсутствие линий вторичных фаз на рентгенограммах можно объяснить их малым количеством и мелкодисперсным характером выделения.

После РКУП  $n = 8$  при  $500^\circ\text{C}$ , согласно ПЭМ, в сплаве формируется деформированная динамически полигонизованная субструктура  $\beta$ -фазы (рис. 5а, 5б). На микродифракционных картинах присутствуют рефлексы  $\alpha$ - и  $\omega$ -фаз. Частицы  $\omega$ -фазы, очевидно, сформировались вследствие охлаждения заготовки в процессе РКУП. В некоторых областях формируется структура с выраженными полосами деформации: субмикронного размера вытянутые и равноосные субзерна, разделенные малоугловыми границами. Внутри субзерен наблюдается повышенная плотность дислокаций, их скопления и сплетения.

Небольшое угловое размытие и разбиение рефлексов  $\beta$ -фазы на дифракционной картине свидетельствует о малоугловой разориентировке на



**Рис. 4.** Структура сплава Ti-18Zr-15Nb после РКУП 200°C: (а)  $n = 2$ ; (б)  $n = 3$  (ПЭМ: светлое поле, темное поле, микродифракция).



**Рис. 5.** Структура сплава Ti–18Zr–15Nb после РКУП 500°C  $n = 8$  (ПЭМ: светлое поле, темное поле, микродифракция); а, б – разные участки.

площади снятия микродифракции. В отдельных областях формируется субзеренное состояние с размером структурных элементов (блоков, субзе-

рен) около 500–1000 нм (рис. 5б). Согласно темнопольным изображениям, эти структурные элементы также имеют внутреннюю субструктуру.

**Таблица 2.** Результаты механических испытаний сплава Ti<sub>18</sub>Zr<sub>15</sub>Nb до и после РКУП

Обработка	$\sigma_b$ , МПа	$\sigma_{0.2}$ , МПа	$\delta$ , %
ГК+ПДО700°C, 30 мин	630	510	27
РКУП, 200°C $n = 1$	710	620	9
РКУП, 200°C $n = 3$	780	750	8
РКУП, 200°C $n = 4$	960	910	5
РКУП, 500°C $n = 4$	825	665	16
РКУП, 500°C $n = 8$	910	880	6

Картина микродифракции (снимается с площади 0.7 мкм<sup>2</sup>) с этих областей соответствует субзерненной структуре с заметными разориентировками (до 15°). Необходимо отметить, что наблюдаемая субмикронная субструктура находится внутри исходных крупных зерен, границы которых видны при ОМ.

Анализ механических свойств, результаты которого представлены в табл. 2, показал, что РКУП при температуре 200°C приводит к значительному повышению прочности, которая возрастает с увеличением циклов РКУП и при режиме РКУП 200°C  $n = 4$  предел прочности достигает 960 МПа. Однако при этом относительное удлинение снижается до 5%. Наилучший комплекс свойств по сочетанию прочность/пластичность достигнут в состоянии после РКУП 500°C  $n = 4$ , после такой обработки сплав проявляет высокий предел прочности и предел текучести при относительно высокой пластичности ( $\sigma_b = 825$  МПа,  $\sigma_{0.2} = 663$  МПа и  $\delta = 16\%$ ). После РКУП 500°C  $n = 8$  прочность и предел текучести еще повышаются до 910 и 880 МПа соответственно, но пластичность понижается до 6%. Полученный комплекс прочностных свойств превосходит уровень, достигнутый ранее для подвергнутого РКУП сплава Ti–35Nb–3Zr–2Ta [12]. Для сопоставления уровня функциональных свойств проводятся исследования по изучению особенностей сверхупругого поведения сплава Ti–18Zr–15Nb, результаты которых будут представлены в следующих публикациях.

## ВЫВОДЫ

В результате исследования влияния низкотемпературного (при 200°C) и высокотемпературного (при 500°C) РКУП на структуру и механические свойства сплава Ti–18Zr–15Nb с памятью формы установлено:

1. До и после РКУП ОЦК  $\beta$ -фаза является основной. Ширина рентгеновских линий  $\beta$ -фазы резко увеличивается после РКУП при 200°C. После РКУП при 500°C ширина вдвое ниже, чем после РКУП при 200°C.

2. РКУП при 200°C приводит к формированию макрополос деформации, пересекающих весь образец, что является результатом локализации деформации. При повышении температуры РКУП до 500°C деформация происходит без формирования интенсивных макрополос. В результате РКУП в зернах вне макрополос также происходит фрагментация, накапливаются дефекты, формируются микрополосы и пакеты микрополос деформации.

3. В результате РКУП структура сплава измельчается до субмикронного размера, наблюдается как микрополосовая, так и ультрамелкозернистая структура. Картины микродифракции характерны для сильно деформированных субзернистых дислокационных субструктур.

4. С увеличением количества циклов РКУП при температуре 200°C прочность возрастает и при  $n = 4$  прочность достигает  $\sigma_b = 960$  МПа, однако пластичность уменьшается до 5.4%. Наилучший комплекс механических свойств – прочность  $\sigma_b = 825$  МПа при относительно высокой пластичности  $\delta = 16\%$  достигается после РКУП 500°C  $n = 4$ .

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ\_междисциплинарный совместно с НИТУ “МИСиС” (проект № 20-69-47029).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brunette D.M. Titanium in medicine: material science, surface science, engineering, biological responses, and medical applications // Engineering materials. Berlin, N.Y.: Springer. 2001. xiii, 1019 p.
2. Kim H.Y., Fu J., Tobe H., Kim J.I., Miyazaki S., Crystal Structure, Transformation Strain, and Superelastic Property of Ti–Nb–Zr and Ti–Nb–Ta Alloys // Shape Mem. Superelasticity. 2015. V. 1. P. 107–116. <https://doi.org/10.1007/s40830-015-0022-3>
3. Konopatsky A.S., Dubinskiy S.M., Zhukova Y.S., Sheremet'yev V., Brailovski V., Prokoshkin S.D., Filonov M.R. Ternary Ti–Zr–Nb and quaternary Ti© 2022 г. Zr–Nb–Ta shape memory alloys for biomedical applications: Structural features and cyclic mechanical properties. // Mater. Sci. Eng. A. 702 2017 P. 301–311. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.07.046>
4. Sheremet'yev V., Petrzhek M.I., Zhukova Yu., Kazakbiev A.M. Structural, physical, chemical, and biological surface characterization of thermomechanically treated Ti–Nb-based alloys for bone implants // J. Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials. 2020. V. 108. № 3. P. 647–662.
5. Miyazaki S., Kim H.Y., Hosoda H. Development and characterization of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloys // Materials Science and Engineering: A. 2006. T. 438. P. 18–24.

6. *Otsuka K., Kakeshita T.* Science and technology of shape-memory alloys: new developments // *mrs bulletin*. 2002. T. 27. № 2. P. 91–100.
7. *Valiev R.Z., Zhilyaev A.P., Langdon T.G.*, Bulk nanostructured materials: Fundamentals and applications, 2013.  
<https://doi.org/10.1002/9781118742679>
8. *Stolyarov V.V., Zhu Y.T., Lowe T.C., Valiev R.Z.* Microstructure and properties of pure Ti processed by ECAP and cold extrusion // *Mater. Sci. Eng.* 2001. V. A 303. P. 82–89.
9. *Raab G.I., Valiev R.Z., Gunderov D.V., Lowe T.C., Misra A., Zhu Y.T.* Long-length ultrafine-grained titanium rods produced by ECAP-conform // *Mater. Sci. Forum*. 2008. V. 584–586. P. 80–85.
10. *Valiev R.Z., Semenova I.P., Latysh V. V., Rack H., Lowe T.C., Petruzelka J., Dluhos L., Hrusak D., Sochova J.* Nanostructured titanium for biomedical applications // *Adv. Eng. Mater.* 2008. V. 10. B15-B17 + 702.  
<https://doi.org/10.1002/adem.200800026>
11. *Valiev R.Z., Sabirov I., Zemtsova E.G., Parfenov E.V., Dluhoš L., Lowe T.C.*, Nanostructured commercially pure titanium for development of miniaturized biomedical implants // *Titanium in Medical and Dental Applications*, *F.H. Froes and M. Qian*, Editors. 2018, Woodhead Publishing. P. 393–417.
12. *Lin Z., Wang L., Xue X., Lu W., Qin J., Zhang D.* Microstructure Evolution and Mechanical Properties of a Ti–35Nb–3Zr–2Ta Biomedical Alloy Processed by Equal Channel Angular Pressing (ECAP) // *Mater. Sci. Eng. C*. 2013. V. 33. P. 4551–4561.
13. *Gunderov D., Prokoshkin S., Churakova A., Sheremetyev V., Ramazanov I.* Effect of HPT and Accumulative HPT on Structure Formation and Microhardness of the Novel Ti<sub>18</sub>Zr<sub>15</sub>Nb Alloy // *Mater. Lett.* 2021. V. 283.
14. *Sheremetyev V., Churakova A., Derkach M., Gunderov D., Raab G., Prokoshkin, S.* Effect of ECAP and annealing on structure and mechanical properties of metastable beta Ti–18Zr–15Nb (at %) alloy // *Materials Letters*. 2021. V. 305. P. 130760.
15. *Inaekyan K., Brailovski V., Prokoshkin S., Pushin V., Dubinskiy S., Sheremetyev V.* Comparative study of structure formation and mechanical behavior of age-hardened Ti–Nb–Zr and Ti–Nb–Ta shape memory alloys // *Materials Characterization*. 2015. V. 103. P. 65–74.
16. *Sheremetyev V., Dubinskiy S., Kudryashova A., Prokoshkin S., Brailovski V.* In situ XRD study of stress- and cooling-induced martensitic transformations in ultrafine- and nano-grained superelastic Ti–18Zr–14Nb alloy // *J. Alloys and Compounds*. 2022. V. 902. P. 163704.
17. *Sheremet'ev V.A., Akhmadkulov O.B., Komarov V.S., Korotitskii A.V., Lukashevich K.E., Galkin S.P., Andreev V.A., Prokoshkin S.D.* Thermomechanical Behavior and Structure Formation of Shape Memory Ti–Zr–Nb Alloy for Medical Applications // *Metal. Science and Heat Treatment*. 2021. V. 63. P. 3–12.
18. *Brailovski V., Kalinicheva V., Letenneur M., Lukashevich K., Sheremetyev V., Prokoshkin S.* Control of Density and Grain Structure of a Laser Powder Bed-Fused Superelastic Ti–18Zr–14Nb Alloy: Simulation-Driven Process Mapping. *Metals*. 2020. V. 10. P. 1697.  
<https://doi.org/10.3390/met10121697>

---

---

**ПРОЧНОСТЬ  
И ПЛАСТИЧНОСТЬ**

---

---

УДК 669.15-194.55:539.4:539.25

**ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОГО ОТЖИГА НА СТАБИЛЬНОСТЬ СТРУКТУРЫ  
НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ 9% Cr–3% Co СТАЛИ,  
УПРОЧНЕННОЙ НАНОЧАСТИЦАМИ**© 2022 г. А. Э. Федосеева<sup>а</sup>, \*, С. И. Дегтярева<sup>а</sup><sup>а</sup>Белгородский государственный национальный исследовательский университет,  
ул. Победы, 85, Белгород, 308015 Россия

\*e-mail: fedoseeva@bsu.edu.ru

Поступила в редакцию 24.06.2022 г.

После доработки 26.07.2022 г.

Принята к публикации 05.08.2022 г.

Влияние длительного отжига на структуру низкоуглеродистой 9%Cr–3%Co стали, упрочненной наночастицами, было исследовано при температуре 650°C с временами выдержки 100, 500, 1000 и 3000 ч. После термической обработки ширина мартенситных реек в структуре стали составляла около 300 нм, плотность дислокаций внутри реек была высокой. Реечная структура мартенсита отпуска была стабилизирована карбонитридами (Ta, Cr)X со средним размером 11 нм. Микротвердость по Виккерсу снизилась на 16% после 3000 ч длительного отжига по сравнению с исходным состоянием. Снижение микротвердости сопровождалось такими изменениями в структуре стали при отжиге, как снижение плотности дислокаций, снижение содержания вольфрама и меди в твердом растворе, укрупнение карбонитридов (Ta, Cr)X и мартенситных реек. В целом, стабильность структуры исследуемой стали при длительном отжиге достаточно высокая по сравнению с другими высокохромистыми сталями мартенситного класса.

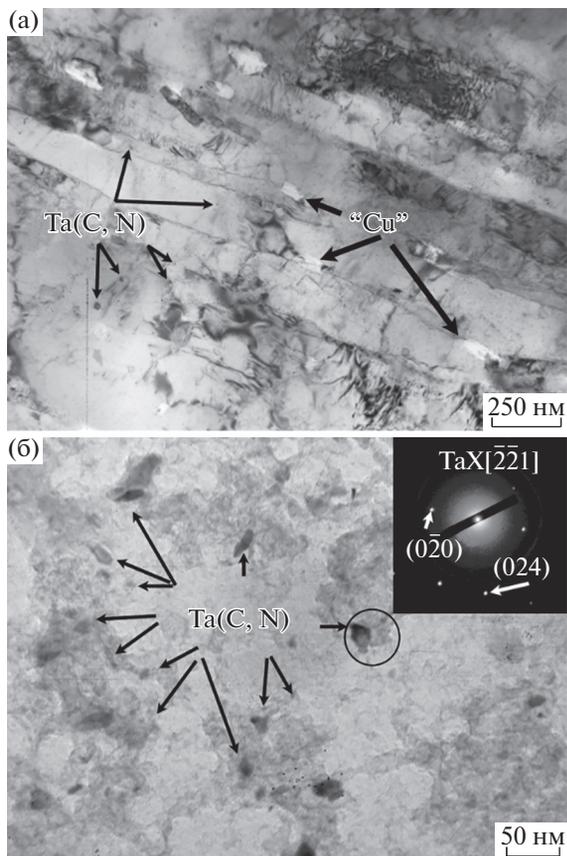
*Ключевые слова:* жаропрочная сталь мартенситного класса, термическая обработка, длительный отжиг, микроструктура, частицы вторичных фаз, разупрочнение

DOI: 10.31857/S0015323022600769

**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время развитие угольных тепловых энергетических установок направлено на повышение коэффициента полезного действия за счет перехода на суперсверхкритические параметры пара [1–3]. Высокохромистые стали мартенситного класса являются перспективными материалами для изготовления элементов труб, котлов, лопаток и роторов новых энергоблоков [3]. Структура таких сталей представляет собой реечный мартенсит отпуска, стабилизированный различными типами частиц вторичных фаз [4]. Наиболее эффективное упрочнение демонстрируют MX карбонитриды (где М – это ванадий, ниобий, тантал или их сочетание, а X – углерод, азот или их комбинация), имеющие размеры от 5 до 50 нм, которые выделяются равномерно по объему матрицы при нормализации (обычно это карбиды ниобия и/или тантала) и отпуске (нитриды ванадия, ниобия и/или тантала) [4–6] и служат в качестве препятствий для движения свободных дислокаций и их перестройки в низкоэнергетические конфигурации [5, 6]. Однако эти частицы явля-

ются неравновесными и в процессе эксплуатации при температуре 600–650°C трансформируются в крупные частицы Z-фазы [6]. Новый модельный химический состав 9%-ной Cr стали с низким содержанием углерода и высоким содержанием азота и тантала был разработан с целью выделения мелких частиц Z-фазы в исходном состоянии при специально подобранной термомеханической обработке [7, 8]. Однако при стандартной термической обработке происходит выделение неравновесной дисперсии MX-карбонитридов [7]. При этом кратковременные свойства на растяжение после стандартной термической обработки, приводящей к образованию MX карбонитридов, и специально подобранной термомеханической обработки, обеспечивающей выделение частиц Z-фазы, были схожими, что связывалось с тем, что размеры и объемные доли MX-карбонитридов и частиц Z-фазы были близки [7]. Целью настоящего исследования была проверка термической стабильности структуры новой модельной стали, упрочненной неравновесными наночастицами MX, выделяющимися в процессе стандартной термической обработки, а также установле-



**Рис. 1.** Изображения микроструктуры исследуемой стали после закалки с  $1200^{\circ}\text{C}$  с отпуском при  $750^{\circ}\text{C}$ , полученные с помощью ПЭМ-фольг (а) и углеродных реплик (б).

ние связи между структурными изменениями и твердостью материала. Последующий цикл работ будет направлен на проверку стабильности структуры, упрочненной равновесными наночастицами Z-фазы.

#### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Низкоуглеродистая 9%-ная Сг сталь с химическим составом (в вес. %): 0.02%С–8.2%Cr–1.84%W–2.83%Co–2.16%Cu–0.34%Ta–0.21%Si–0.14%Mn–0.08%Ni–0.016%N–0.009%Al была выплавлена в вакуумной индукционной печи. Термическая обработка стали заключалась в закалке с  $1200^{\circ}\text{C}$  с выдержкой в течение 16 ч, охлаждение на воздухе, с последующим отпуском при  $750^{\circ}\text{C}$  в течение 3 ч, охлаждение на воздухе. Такое состояние являлось исходным. Длительный отжиг проводили с использованием печи электросопротивления при температуре  $650^{\circ}\text{C}$  в течение 100, 500, 1000 и 3000 ч. Микротвердость по Виккерсу была измерена с использованием автоматическо-

го микротвердомера AFFRI DM-8 с нагрузкой 0.3 кг. Структурные исследования были проведены с использованием просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM-2100 фирмы Jeol с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии (INCA) и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Quanta 600 с EDX приставкой. Фольги для ПЭМ и СЭМ исследований были механически утонены до 0.15 мкм и затем электролитически отполированы в электролите составом 10%-ной хлорной кислоты в уксусной кислоте. Углеродные реплики для ПЭМ-исследования были изготовлены путем электролитического травливания углеродной пленки с поверхности подготовленного образца в электролите составом 10%-ной соляной кислоты в этиловом спирте при напряжении 15 В в течение 2 с. Размер мартенситных реек был оценен методом случайных секущих, используя как минимум 6 ПЭМ-изображений. Плотность дислокаций была рассчитана как количество точек выхода дислокаций на верхнюю и нижнюю поверхности фольги, при анализе было использовано как минимум 6 ПЭМ-изображений. Идентификацию частиц вторичных фаз с углеродных реплик осуществляли путем совмещения локального химического состава и микродифракции электронов. Для каждого состояния было проанализировано не менее 300 частиц. Фазовый состав и объемные доли частиц вторичных фаз были получены методом компьютерного моделирования с использованием программного обеспечения Thermo-Calc. Кинетика роста частиц вторичных фаз с экстраполяцией данных до 100000 ч была оценена методом компьютерного моделирования с использованием программного обеспечения Thermo-Calc и Prisma.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

##### *Структура стали после термической обработки*

Изображения структуры после термической обработки, полученные с использованием ПЭМ, представлены на рис. 1. Термическая обработка приводит к формированию структуры мартенсита отпуска со средним поперечным размером мартенситных реек около  $300 \pm 30$  нм и высокой плотностью дислокаций  $4.6 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ . В структуре были обнаружены такие частицы вторичных фаз, как карбонитриды MX, равномерно распределенные по объему матрицы, а также крупные фазы Лавеса ( $\text{Fe}_2\text{W}$ ) и “Cu”-обогащенные частицы, расположенные по границам исходных аустенитных зерен и мартенситных реек. Средний размер “Cu”-обогащенных частиц составил  $55 \pm 5$  нм, однако их доля была незначительной. Карбонит-

**Таблица 1.** Данные по влиянию времени отжига на твердость по Виккерсу  $HV_{0.3}$  исследуемой стали в сравнении с другими сталями [9]

Время отжига, час	Иssl. сталь	0.1% C–0.03% N–10% Cr	0.001% C–0.042% N–9.5% Cr
0	256 ± 5	239	214
100	256 ± 10	235	197
500	247 ± 5	230	191
1000	227 ± 5	222	183
3000	217 ± 5	216	136

риды МХ были обогащены танталом и имели химический состав 86.0% Ta–13.8% Cr–0.2% Fe.

Средний размер таких частиц составил  $11 \pm 2$  нм. Также встречались карбонитриды МХ, дополнительно обогащенные танталом и титаном, со следующим химическим составом: 78.4% Ta–11% Cr–10% Ti–0.6% Fe. Средний размер таких частиц составлял  $49 \pm 5$  нм. Вероятно, частицы (Ta, Cr, Ti)X остались нерастворенными в процессе закалки, в то время как мелкие (Ta, Cr)X были выделены в процессе последующего отпуска. Объемная доля всех карбонитридов TaX составила 0.19%, при этом доля крупных (Ta, Cr, Ti)X частиц не превышала 10% от всех TaX. Ферритная матрица была обогащена хромом в количестве  $8.2 \pm 0.1$  вес. %, вольфрамом в количестве  $1.8 \pm 0.1$  вес. % и медью в количестве  $2.0 \pm 0.1$ %. Такая структура обеспечивает достаточно высокую величину микротвердости по Виккерсу, равную  $256 \pm 5 HV_{0.3}$ .

#### *Изменение твердости при длительном отжиге при 650°С*

В табл. 1 представлены данные по влиянию времени длительного отжига на твердость по Виккерсу. В дополнение к исследуемой стали приведены данные для двух других высокохромистых сталей следующих химических составов (в вес. %): 0.1% C–0.03% N–10% Cr–1.4% Mn–1.4% Co–1.4% W–0.34% (V + Nb + Ta) и 0.001% C–0.042% N–9.5% Cr–1.2% Mn–1.5% Co–1.4% W–0.34% (V + Nb + Ta) [9]. Характер снижения твердости 0.1C–0.03N–10Cr стали очень близок к исследуемой стали, хотя в стали с содержанием углерода 0.1% дополнительно выделяется такая стабильная упрочняющая фаза, как зернограничный карбид  $M_{23}C_6$  [9, 10]. Напротив, 0.001C–0.04N–9.5Cr сталь, состав которой близок к составу исследуемой стали, демонстрирует существенное снижение микротвердости в процессе длительного отжига (табл. 1). Разница в микротвердости исследуемой стали и 0.001C–0.04N–9.5Cr стали составила 33% после длительного отжига в течение

3000 ч (табл. 1). В работе [9] такое разупрочнение 0.001C–0.04N–9.5Cr стали было объяснено сильным укрупнением карбонитридов МХ при отжиге. Таким образом, стабильность карбонитридов (Ta, Cr)X является ключевым моментом стабильности структуры при отжиге.

#### *Эволюция структуры стали после длительного отжига*

На рис. 2 и 3 приведены изображения микроструктуры и частиц вторичных фаз после длительного отжига с различными временами выдержки. Реечная структура мартенсита отпуска сохраняется даже после 3000 ч длительного отжига (рис. 2г), при этом ширина мартенситных реек остается постоянной (около  $300 \pm 30$  нм) вплоть до 1000 ч отжига и увеличивается до  $370 \pm 30$  нм после 3000 ч отжига. Плотность дислокаций непрерывно снижается с увеличением времени отжига. Существенное снижение плотности дислокаций в два раза было обнаружено после 500 ч по сравнению с состоянием после исходной термической обработки. После 3000 ч значение плотности дислокаций составило  $(1.4 \pm 0.5) \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ . Были обнаружены изменения в химическом составе ферритной матрицы и фазовом составе исследуемой стали в процессе длительного отжига. Во-первых, снижение содержания вольфрама в твердом растворе до  $1.0 \pm 0.1$  вес. % после 1000 ч сопровождалось выделением большого количества частиц фазы Лавеса преимущественно по границам исходных аустенитных зерен, пакетов и блоков (рис. 2а, 2в) с их последующим значительным ростом. Также частицы фазы Лавеса были обнаружены на границах мартенситных реек (рис. 2б, 2г). Средний размер таких частиц превышал 100 нм даже после 500 ч отжига, что свидетельствует о том, что частицы этой фазы не вносят вклада в упрочнение реечной структуры. Во-вторых, снижение содержания меди в твердом растворе шло совместно с образованием “Cu”-обогащенных частиц по границам мартенситных

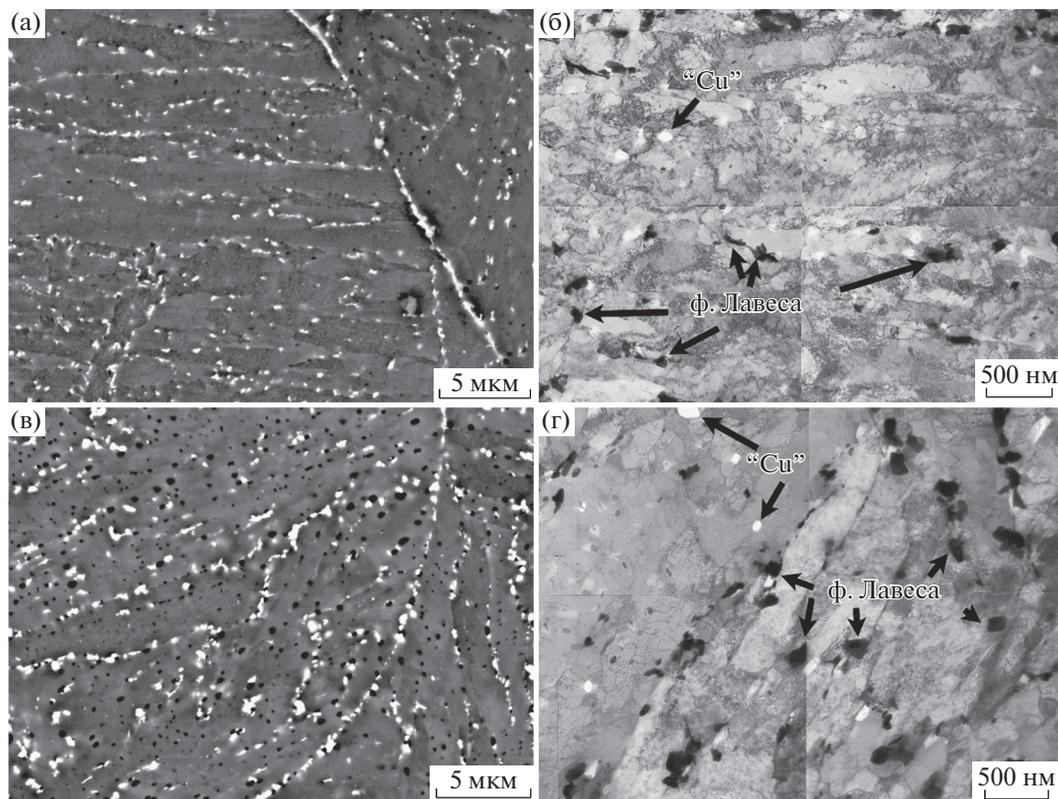


Рис. 2. СЭМ (а, в) и ПЭМ (б, г) изображения микроструктуры исследуемой стали после длительного отжига при 650°C в течение 500 (а, б) и 3000 ч (в, г).

реек (рис. 2б, 2г). Средний размер “Cu”-обогащенных частиц увеличивался от  $55 \pm 6$  нм после 100 ч отжига до  $149 \pm 10$  нм после 3000 ч отжига. Объемная доля этих частиц составляла 2% при 650°C уже после 500 ч. В-третьих, резкое укрупнение карбонитридов (Ta,Cr)X с  $13 \pm 2$  нм после 1000 ч до  $16 \pm 2$  нм после 3000 ч отжига (рис. 3б–3е). Объемная доля этих частиц сохраняется около 0.19%. При этом укрупнение (Ta,Cr)X частиц сопровождалось увеличением содержания хрома и железа до 24 вес. % и снижением содержанием тантала до 76 вес. % в химическом составе этой фазы (рис. 3в). Отметим, что трансформации неравновесного карбонитрида (Ta,Cr)X в стабильные равновесные частицы Z-фазы (CrTaN) при длительном отжиге обнаружено не было, что также было выявлено для 9% Cr стали с 0.1% C [5].

#### Микроструктурные аспекты разупрочнения стали при длительном отжиге

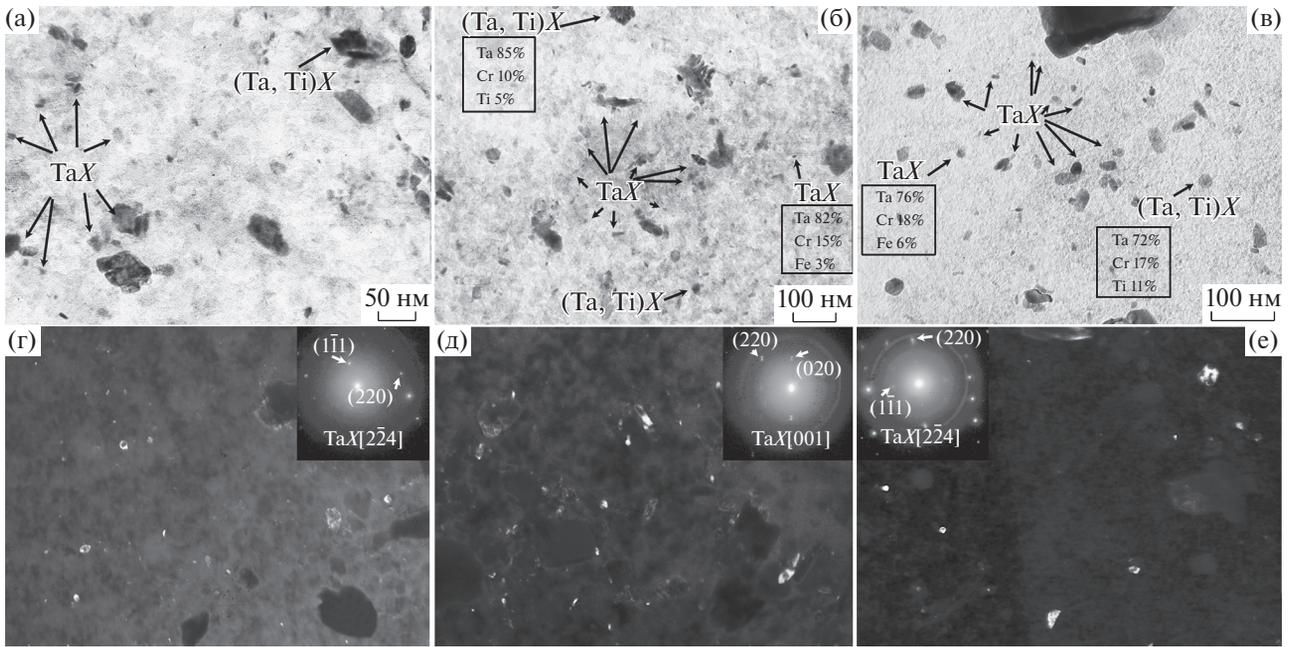
При длительном отжиге в стали развиваются процессы статического возврата, который выражается в аннигиляции дислокаций, укрупнении частиц и укрупнении мартенситных реек, что приводит к разупрочнению материала. Разупроч-

нение исследуемой стали можно выразить через следующий параметр [9]:

$$\mu = 1 - HV_{\text{отж}} / HV_0, \quad (1)$$

где  $\mu$  – параметр разупрочнения,  $HV_{\text{отж}}$  – микротвердость после отжига,  $HV_0$  – микротвердость после исходной термической обработки. Зависимость разупрочнения от времени отжига представлена на рис. 4.

Кривую разупрочнения для исследуемой стали можно разбить на 3 участка. Первый участок OA соответствует первым 100 ч отжига, и на нем нет разупрочнения. Это коррелирует с данными, что существенных изменений в структуре стали за этот короткий период отжига не происходит. Второй участок AB, соответствующий времени отжига от 100 до 1000 ч, характеризуется резким разупрочнением почти на 12%. Такое разупрочнение вызвано одновременно двумя факторами: снижением содержания вольфрама в твердом растворе до равновесного значения и снижением плотности дислокаций. Снижение плотности свободных дислокаций в два раза идет за счет аннигиляции дислокаций разных знаков. Этот процесс преобладает в первые 500 ч. Последующий отжиг приводит к снижению плотности дислокаций только



**Рис. 3.** ПЭМ-изображения частиц вторичных фаз в исследуемой стали после длительного отжига при 650°C в течение 500 (а, г), 1000 (б, д) и 3000 часов (в, е). Темнопольные изображения (г), (д) и (е) получены в рефлексах (220)[2̄2̄4], (220)[001] и (220)[2̄2̄4] карбонитрида TaX соответственно.

в 1.3 раза. Уход вольфрама из твердого раствора наиболее интенсивно протекает в интервале от 500 до 1000 ч отжига, что облегчает движение дислокаций, их аннигиляцию и перестройку в низкоэнергетические дислокационные структуры: ячейки, сетки, дислокационные границы, малоугловые границы. Отсутствие видимого роста мартенситных реек на этом участке частично обусловлено условным балансом между ростом “существующих” реек за счет миграции тройных стыков и образованием “новых” границ из-за перестройки дислокаций в малоугловые границы. Третий участок ВС, соответствующий времени отжига от 1000 до 3000 ч, характеризуется плавным снижением степени разупрочнения. Разупрочнение на этом участке вызвано укрупнением частиц (Ta,Cr)X и укрупнением мартенситных реек. Отметим, что “новых” границ при этом не образуется, плотность свободных дислокаций не меняется.

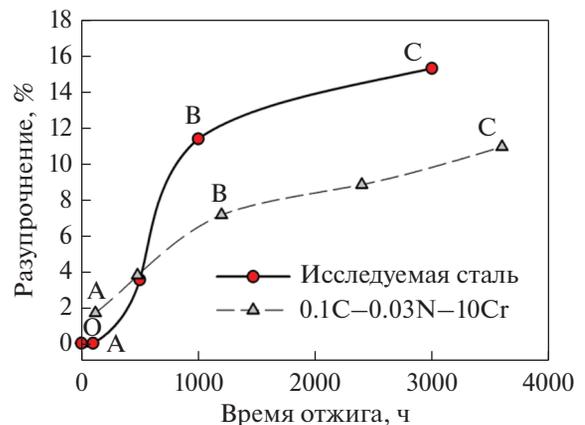
Связь между размером частиц и размером мартенситных реек может быть выражена через баланс между движущими и тормозящими силами рекристаллизации и описана как [11]:

$$d_{\text{реек}} = 2d_{\text{частиц}} / 3\alpha Fv, \quad (2)$$

где  $d_{\text{реек}}$  – это равновесный размер реек,  $d_{\text{частиц}}$  – средний размер карбонитридов (Ta,Cr)X,  $Fv$  – объемная доля карбонитридов (Ta,Cr)X при 650°C (0.185%),  $\alpha$  – коэффициент пропорцио-

нальности, равный 13 [11]. Таким образом, размер реек при отжиге определяется размером частиц и их объемной долей. С целью спрогнозировать размер реек через 100000 ч отжига, была смоделирована кинетика роста частиц с использованием программного обеспечения Thermo-Calc и Prisma. Результаты представлены на рис. 5.

Моделирование роста частиц (Ta,Cr)X с использованием экспериментальных данных показало, что размер частиц через 100000 ч отжига при



**Рис. 4.** Зависимость разупрочнения (в %) от времени отжига. Для сравнения приведены данные для 0.1C–0.03N–10Cr стали [9].

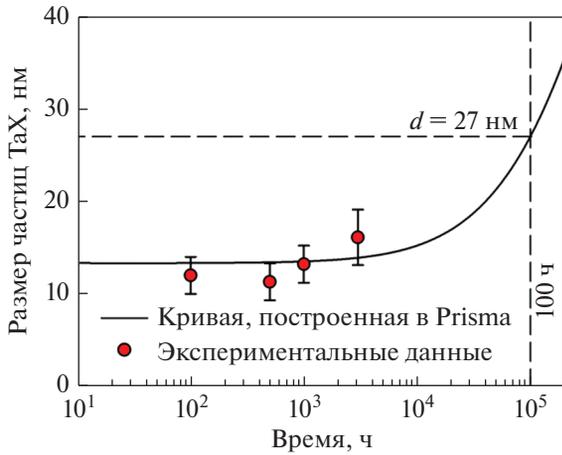


Рис. 5. Моделирование роста частиц  $(Ta,Cr)X$  на основе экспериментальных данных.

температуре  $650^{\circ}\text{C}$  с сохранением объемной доли 0.185% составит 27 нм. Анализ баланса движущих и тормозящих сил рекристаллизации, представленный в табл. 2, выявил хорошее соответствие между размерами реек, рассчитанными по формуле (2), и экспериментальными значениями. Максимальная разница в значениях составила около 20% (табл. 2). Это свидетельствует о том, что именно частицы  $(Ta,Cr)X$  определяют укрупнение мартенситных реек в процессе длительного отжига. Так, через 100000 ч размер мартенситных реек составит 750 нм при среднем размере частиц  $(Ta,Cr)X = 27$  нм. Отметим, что согласно рис. 4 такое укрупнение частиц и мартенситных реек не вызовет существенного разупрочнения материала.

Для сравнения на рис. 4 представлены данные для разупрочнения 0.1C–0.03N–10Cr стали [9].

Характер разупрочнения 0.1C–0.03N–10Cr стали схож с исследуемой сталью. Также присутствуют 3 стадии разупрочнения, причины которых, предположительно, совпадают с вышеописанными для исследуемой стали, хотя они не были указаны в [9]. Меньшая степень разупрочнения на участке АВ вызвана меньшим содержанием вольфрама в 0.1C–0.03N–10Cr стали (1.4 вес. %) и, соответственно, меньшей разницей между избыточным содержанием вольфрама и его равновесным значением. Наклон участка ВС для 0.1C–0.03N–10Cr стали и исследуемой стали одинаковый, что свидетельствует о том, что рост мартенситных реек в обеих сталях идет с одинаковой скоростью.

Таким образом, процессы разупрочнения в высокохромистых сталях при отжиге универсальные (при условии отсутствия рекристаллизационных процессов) вне зависимости от легирующая стали.

#### Сравнение стабильности структуры исследуемой стали при длительном отжиге с другими сталями

Стабильность размера мартенситных реек свидетельствует о стабильности структуры высокохромистых сталей в процессе длительного отжига или ползучести. Чтобы оценить стабильность структуры исследуемой стали при длительном отжиге, был проведен сравнительный анализ изменения размеров мартенситных реек в исследуемой стали и в других сталях мартенситного класса, представленный на рис. 6. Сравнимые стали содержали 9–10% Cr–(0–3)% Co–(1–3)% W–(0–1)% Mo–(0–0.2)% V–(0–0.05)% Nb–(0–0.1)% Ta, но значительно отличались по содержанию углерода, азота и бора [9, 10, 12–19]. Из рис. 6 видно, что разброс значений размеров реек при длительном отжиге при температуре  $650^{\circ}\text{C}$  в течение 30000 ч лежит в

Таблица 2. Экспериментальные данные по размерам частиц  $(Ta,Cr)X$  и мартенситных реек в сравнении с равновесным размером реек, рассчитанным по формуле (2)

Условия отжига, ч	Размер $(Ta,Cr)X$ , нм	Экспериментальный размер реек, нм	Расчетный размер реек, нм
0	$11 \pm 2$	$290 \pm 30$	290
100	$12 \pm 2$	$300 \pm 30$	330
500	$11 \pm 2$	$300 \pm 30$	320
1000	$13 \pm 2$	$300 \pm 30$	370
3000	$16 \pm 2$	$370 \pm 30$	450
100000	27	—	750

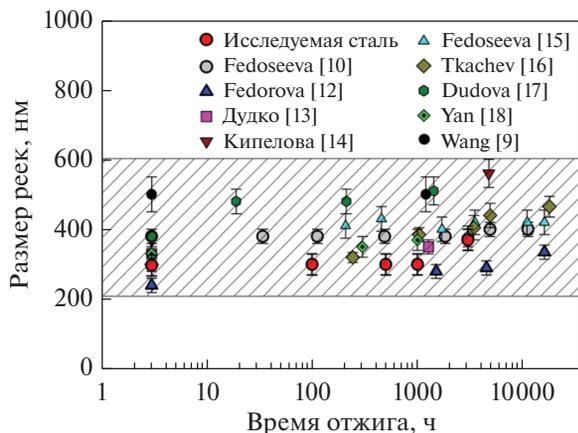


Рис. 6. Изменение размеров мартенситных реек при длительном отжиге в исследуемой стали в сравнении с другими высокохромистыми сталями [9, 10, 12–18].

интервале от 200 до 600 нм. Значения размеров реек для исследуемой стали соответствуют указанному интервалу, и даже относятся к его нижней половине. Отметим, что для многих сталей даже со стабильными вторичными фазами наступает рост мартенситных реек после 1000 ч отжига, но ширина реек не превышает 600 нм. Таким образом, стабильность структуры исследуемой низкоуглеродистой 9% Cr стали, упрочненной неравновесными частицами, в процессе длительного отжига достаточно высокая и соответствует уровню стабильности других высокохромистых сталей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Влияние длительного отжига при температуре 650°C в течение 100, 500, 1000 и 3000 ч на стабильность структуры низкоуглеродистой 9%-ной Cr–3%Co стали было выявлено. Структура стали после исходной термической обработки представляет собой мартенсит отпуска со средним размером около 300 нм и высокой плотностью дислокаций, стабилизированной частицами (Ta,Cr)X со средним размером 11 нм. Микротвердость такой структуры составляет 256 HV<sub>0.3</sub>.

В процессе длительного отжига возникает разупрочнение материала, выраженное через отношение микротвердости после отжига к начальному значению. В процессе длительного отжига основными структурными изменениями, приводящими к разупрочнению, являются аннигиляция дислокаций и снижение содержания вольфрама в твердом растворе в первые 1000 ч отжига, а также укрупнение частиц (Ta,Cr)X совместно с укрупнением мартенситных реек в интервале времени отжига от 1000 до 3000 ч. Стабильность структуры низкоуглеродистой 9% Cr стали при отжиге

достаточно высокая и соответствует уровню стабильности других высокохромистых сталей.

Работа выполнена в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых-кандидатов наук (номер гранта № МК-1995.2021.4). Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования “Технологии и Материалы НИУ “БелГУ”, деятельность которого финансово поддерживается Министерством науки и высшего образования РФ в рамках соглашения № 075-15-2021-690.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кайбышев Р., Скоробогатых В., Щенкова И. Новые стали мартенситного класса для тепловой энергетики // ФММ. 2010. Т. 109. С. 200–215.
2. Скоробогатых В., Щенкова И. Разработка и освоение материалов для тепловых блоков на суперсверхкритические параметры // Энергонадзор и энергобезопасность. 2008. Т. 1. С. 56–59.
3. Abe F., Kern T.U., Viswanathan R. Creep-resistant steels. Woodhead: Publishing, Cambridge, 2008. 800 p.
4. Федосеева А., Никитин И., Кайбышев Р. Влияние температуры закалки на сопротивление ползучести 9% Cr–1% W–1% Mo–VNb мартенситной стали // ФММ. 2022. Т. 123. № 1. С. 101–108.
5. Danielsen H.K. Review of Z phase precipitation in 9–12 wt % Cr steels // Mat Sci Tech. 2016. V. 32. P. 126–137.
6. Федосеева А., Никитин И., Дудова Н., Кайбышев Р. Влияние условий ползучести и длительного отжига на образование частиц Z-фазы // ФММ. 2020. Т. 121. С. 621–627.
7. Fedoseeva A., Dolzhenko A., Fedoseev A. Effect of Thermo-Mechanical Treatment on Short-term Mechanical Properties of Low-Carbon 9% Cr Martensitic Steel // AIP Conference Proceedings. 2022. V. 2509. P. 020072.
8. Fedoseeva A., Fedoseev A. Modeling of Thermo-Mechanical Treatment for Formation of Stable Particles in a Low-Carbon 9% Cr Martensitic Steel // AIP Conference Proceedings. 2022. V. 2509. P. 020071.
9. Wang H., Yan W., Zwaag S., Shi Q., Wang W., Yang K., Shan Y. On the 650°C thermostability of 9–12Cr heat resistant steels containing different precipitates // Acta Mat. 2017. V. 134. P. 143–154.
10. Fedoseeva A., Dudova N., Kaibyshev R. Creep strength breakdown and microstructure evolution in a 3% Co modified P92 steel // Mat. Sci. Eng. A. 2016. V. 654. P. 1–12.
11. Humphreys F.J., Hatherly M. Recrystallization and related annealing phenomena, second edition. Elsevier, Oxford, 2004. 605 p.
12. Fedorova I., Yanushkevich Zh., Belyakov A., Kaibyshev R. Microstructure and Deformation Behavior of a Hot Forged 9% Cr Creep Resistant Steel // Adv. Mat. Res. 2012. V. 409. P. 672–677.

13. Дудко В., Беляков А., Скоробогатых В., Щенкова И., Кайбышев Р. Структурные изменения в жаропрочной стали 10Х9В2МФБР в процессе ползучести при 650С // МиТОМ. 2010. № 3. С. 26–32.
14. Кипелова А., Беляков А., Скоробогатых В., Щенкова И., Кайбышев Р. Структурные изменения в стали 10Х9К3В1М1ФБР при ползучести // МиТОМ. 2010. № 3. С. 33–41.
15. Fedoseeva A., Dudova N., Kaibyshev R. Creep behavior and microstructure of a 9Cr–3Co–3W martensitic steel // J. Mater. Sci. 2017. V. 52. P. 2974–2988.
16. Tkachev E., Belyakov A., Kaibyshev R. Creep strength breakdown and microstructure in a 9% Cr steel with high B and low N contents // Mater. Sci. Eng. A. 2020. V. 772. P. 138821.
17. Dudova N., Mishnev R., Kaibyshev R. Creep behavior of a 10% Cr heat-resistant martensitic steel with low nitrogen and high boron contents at 650°C // Mater. Sci. Eng. A. 2019. V. 766. P. 138353.
18. Yan P., Liu Zh., Bao H., Weng Y., Liu W. Effect of microstructural evolution on high-temperature strength of 9Cr–3W–3Co martensitic heat resistant steel under different aging conditions // Mater. Sci. Eng. A. 2013. V. 588. P. 22–28.
19. Николаева Н.С., Леонтьева-Смирнова М.В., Можанов Е.М. Влияние термического старения длительностью до 22 000 ч на структурно-фазовое состояние ферритно-мартенситных сталей ЭК181 и ЧС139 // ФММ. 2022. Т. 123. С. 522–532.