

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА
ім. І.М. ФРАНЦЕВИЧА**

ВОВЧОК ОЛЕКСАНДР СЕРГІЙОВИЧ

УДК 539.2:539.374:539.67:541.115:621.78.01:669

**ВПЛИВ ЛЕГУЮЧИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА РЕЛАКСАЦІЙНУ СТІЙКІСТЬ ТА
ТЕРМІЧНУ СТАБІЛЬНІСТЬ СПЛАВІВ З ГЩУ СТРУКТУРОЮ**

Спеціальність: 01.04.07 – фізика твердого тіла

**Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук**

Київ – 2015

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України.

Науковий керівник:

доктор фізико-математичних наук
ТКАЧЕНКО ВОЛОДИМИР ГРИГОРОВИЧ,
Інститут проблем матеріалознавства
ім. І.М. Францевича НАН України
завідувач відділом

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук, професор
РЕВО СЕРГІЙ ЛУКИЧ
Фізичний факультет Київського національного
університету імені Тараса Шевченка
завідувач НДЛ «Фізика металів та кераміки»

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
ВОЛОСЕВИЧ ПАВЛО ЮРІЙОВИЧ
Інститут металофізики
ім. Г.В. Курдюмова НАН України
провідний науковий співробітник

Захист відбудеться «28» жовтня 2015 р. об 15 години на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.01 в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: 03142, м. Київ-142, вул. Кржижановського, 3.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: 03142, м. Київ, вул. Кржижановського, 3.

Автореферат розісланий « » _____ 2015 р.

Учений секретар

спеціалізованої вченої ради Д 26.207.01,
кандидат технічних наук, ст.н.спів.

Н.П.Коржова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. В останні роки релаксаційно-стійкі магнієві і титанові сплави, що володіють високим опором високотемпературної повзучості і тривалою міцністю, знаходять все більш широке застосування в промисловості, особливо в автомобілебудуванні. В автомобільних магнієвих сплавах саме рання стадія повзучості (нижче макроскопічної межі плинності) є критичним параметром, який контролюється, як правило, дислокаційними механізмами. При цьому задана величина деформації $0,1-0,4\% \varepsilon_T$ за $100...200...1000$ годин не повинна бути перевищена, що стає основною вимогою технічних завдань провідних світових виробників продукції з легких сплавів. Одним з найбільш важливих факторів, що забезпечують необхідні характеристики, є високий опір дислокаційній плинності, тобто зменшення рухливості дислокацій в результаті їх взаємодії з розчиненими легуючими елементами (ЛЕ), а також термічна стабільність фазового складу і концентрація ЛЕ в твердому розчині. У більшості промислових магнієвих сплавів, особливо на основі системи Mg–Al, необхідні властивості формуються в результаті термічної обробки (ТО), кінцева стадія якої полягає в розпаді пересиченого α -Mg твердого розчину з утворенням дисперсних зміцнюючих фаз. Оптимальний режим ТО повинен забезпечити необхідне поєднання опору плинності і тривалої міцності сплаву при заданій температурі його експлуатації, яка визначається постійністю концентрації твердого розчину і фазового складу металеві системи, а також механізмами гальмування рухомих дислокацій розчиненими атомами. Для розробки фізичних принципів термічної стабілізації релаксаційно-стійких сплавів необхідні знання про механізми розпаду і температурні інтервали їх реалізації, в тому числі з урахуванням дислокаційно-домішкових взаємодій, дифузійної рухливості ЛЕ, що, очевидно, залежить від хімічного складу конкретного сплаву. Разом з тим в літературі мало даних про дислокаційну структуру литих магнієвих та титанових сплавів з ГЦУ ґратками, а також енергіях зв'язку рухливих дислокацій з ЛЕ (впровадження та заміщення) в неідеальних твердих розчинах цих систем. Крім того, немає однозначної відповідності між дифузійними параметрами ЛЕ в твердих розчинах з вкрай обмеженою розчинністю компонентів і швидкістю повзучості (мікроплинності). У зв'язку з цим дослідження кінетики розпаду, механізмів релаксації напруг і розробка фізичних принципів підвищення термічної стійкості ГЦУ твердих розчинів на основі магнію і титану є важливою в практичному плані і актуальною науковою задачею.

За сучасними уявленнями енергетичні впливи різної природи та інтенсивності при активації розплаву можуть стати джерелом нерівноважності металеві системи, температурних інтервалів і швидкості фазових і структурних перетворень при кристалізації розплавів. Можна також розраховувати на зниження (подавання) бар'єру нерозчинності, якщо впроваджувати в матрицю елементи з великою позитивною ентальпією змішування (наприклад: ГЦУ Zn–Rb; ГЦК Al–Pb, W; ГЦК Ag–Fe) або тугоплавкі елементи за допомогою попередньої імпульсної обробки розплаву. З цієї точки зору з'являється можливість сприяти створенню відповідної кластерної структури розплавів металевих систем з особливими термодинамічними

властивостями і таким чином забезпечити управління кінетикою кристалізації і розпаду первинних α -твердих розчинів нових експериментальних сплавів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження за темою дисертації відповідає основним напрямкам робіт Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України в рамках бюджетних тем: «Розробка нового покоління легких конструкційних сплавів системи Mg–Al–Ca, V з покращеними характеристиками довготривалої (тривалої) міцності при підвищених температурах та навантаженнях» (№0103U005601, 2003–2006 рр.); «Дослідження фізичної природи тривалої міцності та механізмів руйнування легких металічних сплавів з щільноупакованою (ГЦУ і ГЦК) структурою» (№0107U000163, 2007–2010 рр.); «Дослідження фізичних процесів і розробка ефективних методів електро- та електрогідроімпульсної обробки сплавів на основі магнію та алюмінію в процесі плавлення та кристалізації для підвищення експлуатаційних характеристик конструкційних матеріалів автомобільної і авіаційної промисловості» (№0111U002126, 2011–2013 рр.).

Мета і завдання дослідження.

Мета: дослідити взаємодію рухомих дислокацій з атомами легуючих елементів, утворення атомних угруповань ближнього порядку (кластерів), термічну стійкість ГЦУ твердих розчинів, і, на цій основі розробити фізичні принципи термічної стабілізації легких сплавів для підвищення їх релаксаційної стійкості в заданому інтервалі температур і напруг.

Завдання дослідження:

1. Дослідити особливості формування кластерних сполук у розплавах Mg–Al–Ca–Mn–Ti, Mg–Al–Ca–Y–Gd і Mg–Ba і кінетику кластеризації їх твердих розчинів.
2. Провести порівняльний аналіз структурно-енергетичних характеристик твердих розчинів литого сплаву Mg–Al–Ca–Mn–Ti до і після електрогідроімпульсної обробки (ЕГІО) розплаву. Дослідити кінетику розпаду твердих розчинів магнієвих сплавів, встановити контролюючі механізми.
3. Встановити термічно активовані дислокаційні механізми мікропластичної деформації з оцінкою енергії зв'язку дислокацій з розчиненими атомами.
4. Розробити фізичні принципи підвищення термічної стабільності твердих розчинів, фазового складу сплавів і структури.

Об'єкт дослідження: кластерні сполуки в розплавах і твердих розчинах з ГЦУ структурою. Механізми термічно активованого руху і гальмування дислокацій, що контролюють опір плинності, з урахуванням їх взаємодії з ЛЕ. Термічно активована дислокаційна, в т.ч. зерногранична (ЗГ) релаксація напружень в литих і деформованих сплавах. Термічна стабільність фазового складу, концентрації твердого розчину і дислокаційної структури металевих твердих розчинів.

Предмет дослідження: ГЦУ тверді розчини, розплави і литі сплави на основі магнію і титану.

Методи дослідження: внутрішнє тертя, електроопір, диференційний термічний аналіз (ДТА) та диференційна скануюча калориметрія (ДСК), растрова і просвічуюча електронна мікроскопія (РЕМ і ПЕМ), рентгенівська дифрактометрія і

вимірювання твердості за Вікерсом.

Наукова новизна отриманих результатів. У дисертаційній роботі вперше:

- методами прецизійного диференційного термічного аналізу та диференційної скануючої калориметрії на кривих плавлення/кристалізації сплавів систем Mg–Ba, Mg–Al–Ca–Ti і Mg–Al–Ca–Gd виявлені й виміряні (з високою точністю 0,01 Дж/г) слабкі теплові ефекти, які викликані екзо- і ендотермічними реакціями утворення і розпаду кластерних сполук ближнього порядку (Mg_mBa_n , Al_mTi_n і Mg_mGd_n). Обчислені значення ентальпій (теплот) екзотермічних реакцій утворення зазначених атомних угруповань ($\Delta H_i=0,02...0,05$ Дж/г) і ендотермічних реакцій їх розпаду ($\Delta H_i=-0,1...0,25$ Дж/г) виявляються на кілька порядків менше величин теплот плавлення ($-\Delta H_{пл}=234,1...255,6$ Дж/г) і кристалізації ($\Delta H_{кр}=243,0...254,8$ Дж/г) цих сплавів і узгоджується з відомими уявленнями про кластерну структуру розплаву;

- виявлено ефект ЕГЮ, яка впливає на кінетику кристалізації розплавів систем Mg–Al–Ca і Mg–Al–Ca–Ti та ефективно запобігає розпаду їх первинних α -твердих розчинів через утворення, відповідно до принципу структурної спадковості, більш стійких кластерних сполук Al_mTi_n . Як наслідок, розширюється область термічної стійкості α -твердого розчину і активується кластерний механізм твердорозчинного зміцнення сплаву Mg–Al–Ca–Ti;

- методами внутрішнього тертя встановлено механізм локального (близкодійного) упорядкування α -твердого розчину системи Mg–Ba, пов'язаний з формуванням пар «атом Ba - надлишкова вакансія V_i » при низьких температурах і нанокластерів $Mg_{16}Ba_2$ при підвищених температурах;

- запропоновано метод відновлення механічних властивостей ГЦУ α -Ti технічної чистоти, який заснований на ідеї підвищення опору плинності в результаті конкурентної взаємодії розчинених атомів водню з дефектами, які характеризуються різними енергіями зв'язку (0,6 еВ для надлишкових вакансій і 0,2 еВ для дислокацій). Переважне захоплення водню надлишковими вакансіями (після видалення стоків для точкових дефектів) створює умови для формування в процесі деформації комірчастої структури з дислокаційними (релаксуючими) стінками, які вільні від окрихчуючих атомів, що і забезпечує істотне підвищення низькотемпературної міцності в умовах в'язкого руйнування (до 77 К);

- сформульовані фізико-хімічні принципи мікромасштабного легування для підвищення опору плинності і тривалої міцності досліджених металевих систем:

- а) в системі Mg–Al–Ca встановлена фізична природа впливу добавок кальцію (до 1,4 %), який забезпечує термічну стабільність концентрації первинного α -твердого розчину і фазового складу, запобігає дальнодіючій сегрегації (розшаруванню) Mg–Al твердого розчину, сприяє зміцненню сплаву зернограничними наночастинками фази $Mg_{17}Al_{12-x}Ca_x$ ($x\sim 6$), а також пригнічує зернограничну дислокаційну релаксацію і зернограничне ковзання;

- б) в системі Mg–Al–Ca–Ti встановлена фізична природа впливу добавок титану (до 0,2 %), який суттєво (на 150-200 К) розширює температурний інтервал стійкості за рахунок кластерного механізму твердорозчинного зміцнення з утворенням сполук Al_mTi_n . Титан, що має велике позитивне значення ентальпії змішування з магнієм (на рівні 16-30 кДж/моль), в сплав Mg–Al–Ca введений

вперше з використанням техніки швидкого «гартування» (до 100 К/с) при розливі;

- встановлено, що опір плинності і корисна тривала міцність магнієвих сплавів системи Mg–Al–Ca–Ti визначаються мікроструктурою, яка динамічно формується в процесі мікродеформації (до 200 год).

Практичне значення отриманих результатів: в результаті термообробки, відповідно до розроблених фізичних принципів, новий (автомобільний) магнієвий сплав системи Mg–Al–Ca–Ti володіє важливими технічними перевагами: термічною стійкістю до температури 573 К; високим опором плинності і повзучості (на рівні $\epsilon \sim 10^{-9} \text{ c}^{-1}$) при 423-443 К; релаксаційною стійкістю і тривалою міцністю (70-80 МПа протягом 150-200 год. випробувань). Цей сплав проявляє термічну стабільність фазового складу, концентрації твердого розчину і дислокаційної структури і за характеристиками мікроплинності і тривалої міцності (задана деформація 0,1-0,3 % протягом 200 год. при температурі 423 К і 70 МПа) перевершує відомий промисловий магнієвий сплав AZ91D (Dow Chemical Corp., USA), який широко використовується в автомобільній промисловості, а також магнієвий сплав А42, який містить велику кількість РЗМ.

Особистий внесок здобувача. Автор роботи безпосередньо брав участь у розробці наукового напрямку дисертаційної роботи, постановці завдань і алгоритму їх вирішення, виборі об'єктів досліджень. З ініціативи здобувача запропоновано комплексний підхід до досліджень кооперативних явищ і близькодіючої взаємодії дефектів на основі використання незалежних методик, що суттєво підвищує достовірність експериментальних даних. Здобувачем дана фізична інтерпретація отриманих результатів, у тому числі виявленої кореляції між параметрами амплітудо-залежного внутрішнього тертя (АЗВТ) і опором мікроплинності металевих кристалів, яка дозволяє за даними АЗВТ прогнозувати фізико-механічні властивості сплавів.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на 4 наукових конференціях: Междунар. науч. конф. «HighMatTech», Київ, 12-16 жовтня 2007; I Междунар. науч. конф. «Нанокласт. матеріали-2008 Беларусь-Россия-Украина», НАНО-2008. Минск, 22-25 квітня 2008 г.; Междунар. науч. конф. Москва, 2011; Междунар. науч. конф. «HighMatTech», Київ, 2013.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 8 робіт у профільних журналах та 4 тези доповідей на конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку літератури, який складається з 161 найменування. Повний обсяг дисертації складає 161 сторінки, який містить 67 рисунків та 11 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовані мета і завдання досліджень, визначено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів. Наведено дані про апробацію результатів роботи і

кількість публікацій.

У **першому** розділі представлено аналітичний огляд літературних даних, що розкривають сучасні уявлення про проблеми розмірної стабільності і термічної стабілізації магнію, титану та їх сплавів. Узагальнено та систематизовано відомості про непружні релаксаційні явища, які пов'язані з дефектами кристалічної структури магнію, титану та їх сплавів. Особливу увагу приділено процесам дислокаційно-домішкової взаємодії, результатам досліджень АЗВТ і його зв'язку з мікропластичністю металів. Зроблено висновок про те, що для підвищення опору повзучості магнію при підвищених температурах необхідно, насамперед, пригнічення ЗГ дислокаційної релаксації, яка проявляється в інтервалі температур 453-473 К, а також забезпечити гальмування граткових дислокацій, наприклад, за рахунок утворення домішкових атмосфер Коттрелла зі значною енергією зв'язку атомів ЛЕ з дислокаціями. Термічна стабілізація твердого розчину і фазового складу сплавів на основі системи Mg–Al, як правило, досягається двоступеневою ТО, яка включає високотемпературний відпал для отримання гомогенного твердого розчину, гартування і подальше низькотемпературне старіння для розпаду пересиченого твердого розчину з утворенням зміцнюючої дисперсної фази $Mg_{17}(Al,X)_{12}$. При цьому швидкість гартування, температура старіння і його тривалість істотно впливають на об'ємну частку і морфологію інтерметалідної фази. Слід підкреслити, що в літературі практично відсутні дані про термічну стабільність литих сплавів, які отримані в умовах енергетичних впливів на розплав і/або процес кристалізації сплавів. Більш того, не досліджена термічна стабільність і невідомі режими ТО цих об'єктів.

У **другому** розділі обґрунтовано вибір методик дослідження, описані технічні характеристики обладнання, методи і фізичні методики, які були використані для вирішення завдань і досягнення поставленої мети.

При дослідженні металів і сплавів методом низькочастотного внутрішнього тертя використовуються в основному три методики: (1) вимірювання залежностей внутрішнього тертя від температури в умовах постійної амплітуди деформації зразка (дискретний температурний спектр Q^{-1}); (2) вимірювання залежностей внутрішнього тертя від амплітуди деформації зразка при фіксованих температурах (АЗВТ); (3) вимірювання залежностей внутрішнього тертя від часу витримки зразка при постійній температурі і амплітуді деформації (кінетичні криві - ізотерми).

Вираз для дислокаційної релаксації, яка відповідальна за фон внутрішнього тертя має вигляд:

$$2Q_{\phi}^{-1} = k \left(\omega \exp \frac{U_0}{kT} \right)^n \quad (1)$$

де n – постійні для даної області температур; k - постійна Больцмана; ω - частота коливань; U_0 - істинна енергія активації (ЕА) процесу.

Таким чином, визначена з експерименту величина $U = nU_0$ є «удавана» енергія активації і відрізняється від істинної ЕА U_0 множителем n , де

$$n = \ln[Q^{-1}(\omega_1)/Q^{-1}(\omega_2)/\ln(\omega_2/\omega_1)] \quad (2)$$

Відомо, що величина внутрішнього тертя $Q^{-1}(T)$ визначає ступінь стабільності дислокаційної структури, а значить і релаксаційну стійкість сплаву. Залежність внутрішнього тертя від частоти коливань зразка ω та часу релаксації τ описується формулою Дебая:

$$Q^{-1} = 2Q_{\max}^{-1} \left(\frac{\tau\omega}{1 + \tau^2\omega^2} \right) \quad (3)$$

Максимальне значення внутрішнього тертя, яке дорівнює $2Q_{\max}^{-1}$, спостерігається в умовах резонансного поглинання пружної енергії при $\omega\tau = 2\pi f\tau = 1$.

Час релаксації (динамічна характеристика процесу) описується формулою:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (4)$$

де τ_0 - період власних коливань атомів, ΔH - енергія активації процесу, T - температура.

Як слідує з (3) і (4) температура максимуму внутрішнього тертя описується формулою:

$$T_{\max} = -\frac{H}{k \ln(2\pi f\tau_0)} \quad (5)$$

Метод визначення параметрів релаксаційного процесу H і τ_0 витікає з формул (3-5). Для цього треба визначити температури максимумів T_{\max}^1 і T_{\max}^2 при двох частотах f_1 і f_2 :

$$H = \frac{k \ln f_1 / f_2}{\frac{1}{T_{\max}^1} - \frac{1}{T_{\max}^2}} \quad (6)$$

$$\tau_0 = \frac{\exp\left(-\frac{H}{kT_{\max}^1}\right)}{2\pi f_1} \quad (7)$$

Дані АЗВТ дозволяють оцінити так звану температуру конденсації T_c домішкових атмосфер на дислокаціях, вище якої відбувається термічно активоване розкріплення дислокацій від розчинених атомів. Добуток k на значення кута нахилу прямих в координатах $\ln T_c - 1/T$ (вище T_c) визначає величину енергії зв'язку E_{36} дислокацій з розчиненими атомами (центрами закріплення).

Теплові ефекти, які викликані зміною кластерної структури ближнього порядку в рідких металах і їх сплавах при різних температурах перегріву, були виміряні методами ДСК на термоаналізатор STA4491F в інтервалі температур 298-1373 К при лінійній швидкості нагріву/охолодження 20 К/хв. Точність вимірювань становила 0,01 Дж/г. Для того, щоб визначити та ідентифікувати ефекти, які викликані перебудовою кластерної структури в рідких металах (Mg, Al) та їх

сплавах (Mg–Ba і Mg–0,4Ca) було використано прецизійний метод ДСК/ДТА з обробкою даних в координатах «температура перегріву, T_n - ступінь переохолодження при кристалізації», де ступінь переохолодження визначається як різниця між данною температурою кристалізації та температурою рівноважної кристалізації.

Структурно-енергетичні характеристики твердих розчинів, такі як концентрація вакансій, енергія активації утворення вакансій, енергія зв'язку «вакансія - розчинений атом» суттєво впливають на механізми дифузії в домішковій підсистемі і, отже, на концентраційну залежність коефіцієнтів самодифузії ЛЕ. Найбільш ймовірні механізми дифузії з оцінкою активаційних параметрів точкових дефектів, в т.ч. їх енергія зв'язку з розчиненими атомами, відносна концентрація структурних вакансій були визначені методами залишкового електроопору (ЕО) при проведенні експериментів по гартуванню, при ізотермічному відпалі і дослідженні температурної залежності ЕО. Згідно класичних уявлень відхилення від лінійної залежності ЕО $\Delta R(T)$ з ростом температури за умови стабільності фазового складу і концентрації ЛЕ в твердому розчині обумовлюється зростанням термодинамічно рівноважної концентрації вакансій. При цьому величина приросту ЕО $\Delta R(T)$ визначається ефективною енергією утворення точкових дефектів $E_{ef}=E_{1f}-E_b$ (E_{1f} - енергія утворення вакансії в чистому металі (0,7-0,8 еВ для ГЦУ Mg), E_b - енергія зв'язку), в т.ч. в деформаційному полі розчинених атомів, а отже залежить від концентрації ЛЕ в твердому розчині і в загальному вигляді описується виразом:

$$\Delta R(T) = C_{0v} \rho_{0v} \exp\left(-\frac{E_{1f}}{kT}\right) \exp(S^{1f}/k) + C_v \rho_v \exp\left(-\frac{E_{ef}}{kT}\right) \exp(S^f/k) \quad (8)$$

де ρ_{0v} - ЕО, обумовлений розсіюванням енергії при утворенні однієї вакансії; ρ_v - ЕО, обумовлений розсіюванням енергії при утворенні однієї пари ЛЕ - вакансія; C_{0v} і C_v - концентрації вакансій і парних дефектів в твердому розчині; S^{1f} і S^f - відповідні коливальні ентропії.

Ефективну ЕА міграції точкових дефектів за даними вимірювання ЕО $R(T)$ при ізотермічному відпалі розраховували в припущенні одного контролюючого легкоактивованого дифузійного механізму за формулою:

$$E_{\text{эф}}^M = \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{\beta(T_1)}{\beta(T_2)} \quad (9)$$

де T_1 і T_2 - температури відпалу, $\beta(T)$ - показник експоненти в залежності $R(t)$.

У **третьому** розділі представлені результати вимірювань теплових ефектів, які викликані екзо- і ендотермічними реакціями утворення і розпаду кластерних сполук $Al_m Ti_n$ і $Mg_m Gd_n$ у розплавах металевих систем Mg–Al–Ca–Gd і Mg–Al–Ca–Ti.

На ДСК кривих нагріву сплавів Mg–12,5Al–1,4Ca–0,3Y–0,2Gd і Mg–12,5Al–1,4Ca–0,28Mn–0,1Ti (рис. 1) вище лінії ліквідусу спостерігаються невеликі піки, викликані екзо- і ендотермічними реакціями з малою питомою ентальпією $\pm \Delta H_i$. Виміряні значення ентальпій (0,02-0,25 Дж/г) виявляються на три порядки нижче теплот плавлення (234,1-255,6 Дж/г) і кристалізації цих сплавів (243,1-254,8 Дж/г). При цьому в умовах формування кластерної структури розплаву ступінь

переохолодження зменшується з 9,8- 13,8 К до 2-4 К. Видно, що температурне положення піку і величина ΔH залежать від температури перегріву розплаву, що вказує на формування кластерних сполук різного типу. Можна припустити, що структурні переходи між кластерними станами тісно пов'язані з їх твердотільними аналогами, які формуються в процесі кристалізації первинних α -твердих розчинів.

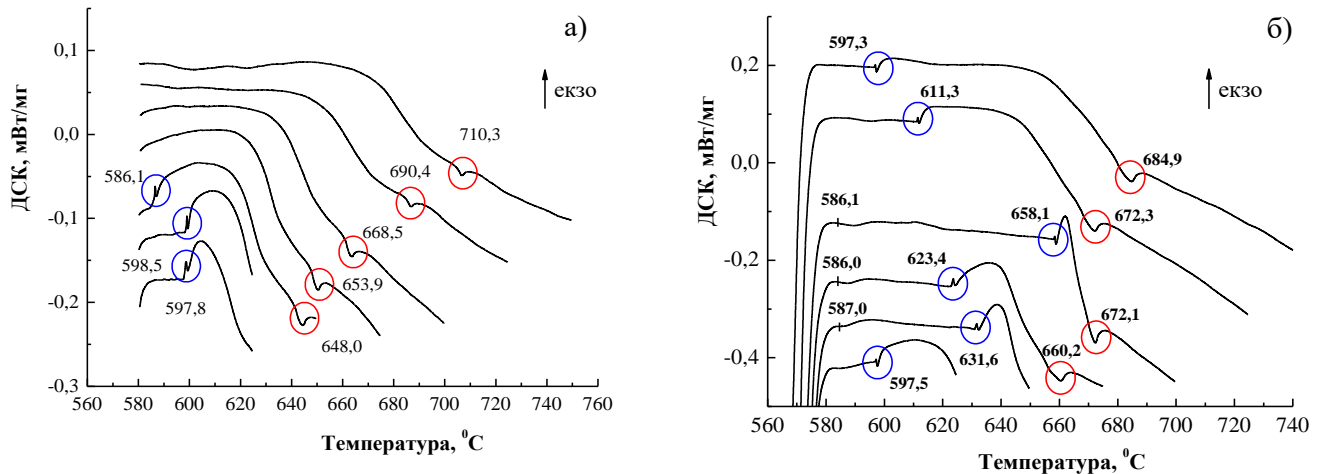


Рис. 1. Криві ДСК розплавів при циклічному нагріві $Mg-12,5Al-1,4Ca-0,3Y-0,2Gd$ (а) і $Mg-12,5Al-1,4Ca-0,28Mn-0,1Ti$ (б)

У четвертому розділі наведені результати досліджень непружної релаксації первинних α -твердих розчинів магнієвих сплавів, у т.ч. з кластерною структурою, методами внутрішнього тертя. Так, в дискретних температурних спектрах внутрішнього тертя (рис. 2) литого доєвтектичного сплаву $Mg-2,1Ba$ (в області Гц діапазону частот коливань) виявлено три максимуми $Q^{-1}_{max}(T)$, які спричинені активацією трьох механізмів резонансного поглинання пружної енергії: (1) утворенням парних дефектів (первинних кластерів) «атом Ва - надлишкова вакансія V_i » з ЕА, рівною ЕА утворення вакансій (0,8 еВ при 313 К); (2) зернограничною релаксацією з ЕА 1,1-1,3 еВ при 433-473 К; (3) домішковою релаксацією при 563 К, яка викликана сегрегацією атомів Ва або парних дефектів Ва- V_i на межах зерен первинного твердого розчину з ЕА 1,5 еВ. Слід зазначити, що спостережувані релаксаційні ефекти залежать не тільки від концентрації атомів Ва в твердому розчині але й від концентрації надлишкових і гартівних вакансій, а, отже, і кількості парних дефектів «Ва- V_i ».

При вимірюванні параметрів дискретного температурного спектру внутрішнього тертя полікристалічного Mg (Рис. 3) при 473-485 К виявлено широкий максимум (крива 1) і невеликий пік для Mg-12Al (крива 3), які викликані непружною ЗГ релаксацією, в той час як в монокристалах Mg цей пік не спостерігається. У сплавах Mg з кальцієм ЗГ релаксаційний максимум також відсутній (крива 2), що вказує на підвищення релаксаційної стійкості сплаву в результаті блокування ЗГ дислокацій. В сплаві Mg-Al-Ca ЗГ максимум з'являється знову, проте його висота істотно менша в порівнянні з Mg. В інтервалі температур прояви зернограничних максимумів швидкість ковзання дислокацій акомодована дифузією атомів ЛЕ. Так як існує два дифузійних канали (по межах і в об'ємі зерен), то в

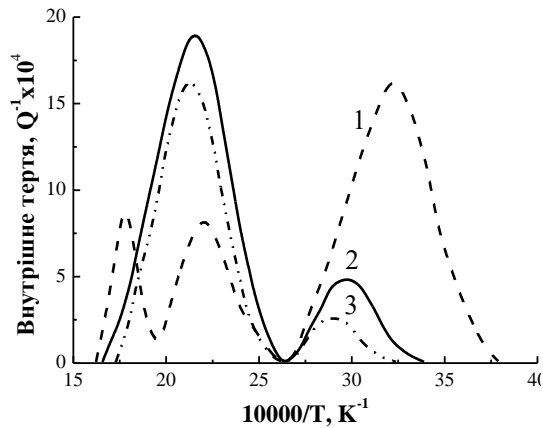


Рис. 2. – Температурні залежності внутрішнього тертя $Q^{-1}(T)$ сплаву $Mg-2,1Ba$ ($f \sim 1\text{Гц}$) після: 1 - гартування; 2 – відпалу при 673 К, 1 годину; 3 – відпалу при 673 К (повільне охолодження)

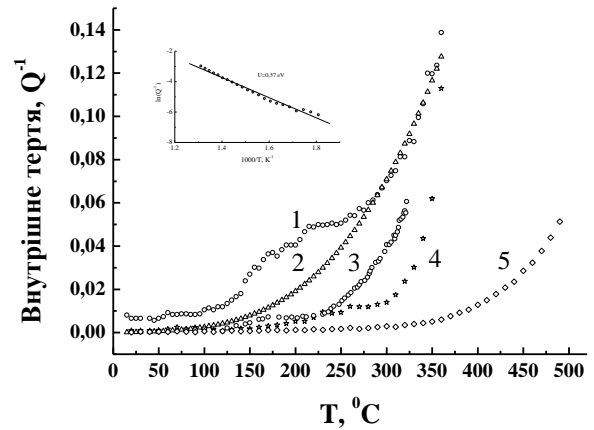


Рис. 3. Температурні залежності внутрішнього тертя магнію (1) і сплавів: 2 - $Mg-2Ca$; 3 - $Mg-12Al$; 4 - $Mg-12Al-1,3Ca$; 5 - $Mg-12,5Al-1,4Ca-0,28Mn-0,1Ti$ з оцінкою ЕА високотемпературного фону для сплаву 5

загальному випадку величина ЕА процесу повинна мати значення між ЕА зернограничної та об'ємної дифузії. Так, для сплаву $Mg-12,5Al-1,3Ca$ розрахована по формулі (1) величина ЕА зернограничної релаксації дорівнює 1,25 еВ і менша ЕА об'ємної самодифузії атомів магнію через вклад дифузії ЛЕ по межах зерен. Дійсно, в Mg істинна ЕА процесу (табл. 1) практично збігається з ЕА об'ємної самодифузії

Таблиця 1

Параметри високотемпературного фону внутрішнього тертя в Mg і його сплавах

Склад сплаву	Множник перед експонентою	«Удавана» енергія активації фону, nU_0 , еВ	Істинна енергія активації U_0 , еВ
Mg	34,83	0,30	1,3
Mg-0,5Ca	151,51	0,44	1,91
Mg-1,5Ca	619,23	0,47	2,04
Mg-12Al-1,3Ca	5705	0,66	2,86
AZ91D	1500,1	0,53	2,3
AZ91D-1Ca	609,3	0,56	2,43
AZ91D-3Ca	341,7	0,57	2,48
Mg-12,5Al-1,3Ca-0,28Mn-0,1Ti	---	0,57	2,48
Mg-12,5Al-1,3Ca-0,3Y-0,1Gd	---	0,43	1,9

Примітка: склад сплаву AZ91D – $Mg-(8,5-9,5)Al-(0,45-0,9)Zn-(0,17-0,4)Mn$

магнію, що дозволяє зв'язати дифузійне переповзання дислокацій при підвищених температурах саме з самодифузією атомів магнію. Що стосується сплавів магнію, то легування приводить до підвищення ЕА фону в 1,5-2 рази (табл. 1), тому є всі підстави припустити, що високотемпературний в'язкий рух дислокацій в магнієвих сплавах контролюється не самодифузією атомів магнію, а іншими дифузійними процесами. З аналізу даних табл. 1 однозначно випливає, що збільшення вмісту атомів Са в сплаві AZ91D (від 1 до 3 %) не приводить до істотних змін ЕА високотемпературного фону Q^{-1} , але викликає зміщення і зниження високотемпературної гілки фону внутрішнього тертя в бік більш високих температур. Спостережувані ефекти вказують на підвищення термічного опору сплавів: чим вища релаксаційна стійкість сплавів, тим нижче фон загасання в області робочих температур.

З таблиці 2 видно, що легування кальцієм сплаву AZ91D практично не впливає на характер взаємодії дислокацій з розчиненими атомами ЛЕ і можна стверджувати, що його вплив на властивості магнієвих сплавів зводиться до пригнічення релаксації напружень по межах зерен. На ступінь закріплення матричних дислокацій кальцій ніякого впливу не має, що, втім, логічно пояснюється низькою межею розчинності кальцію в Mg.

Таблиця 2

Оцінка енергії зв'язку дислокацій з розчиненими атомами ЛЕ за даними АЗВТ

Сплав	AZ91D	AZ91D– 1%Ca	AZ91D– 2%Ca	Mg–12Al– 1,31Ca	Mg–12,5Al–1,3Ca– 0,28Mn–0,1Ti
$E_{зв}$, eВ	0,38	0,37	0,36	0,5	0,27

Слід зазначити, що величина і знак енергії зв'язку характерні для пружної взаємодії дислокацій з розчиненими атомами або іншими дефектами в металах, які є центрами притягання. Отримані експериментальні дані не дозволяють зробити остаточного висновку про те які саме ЛЕ контролюють процеси блокування матричних дислокацій в Mg. Для уточнення цього механізму були проведені додаткові дослідження. Активаційний аналіз параметрів дислокаційного загасання АЗВТ в сплаві Mg–Al–Ca–Ti підтверджує взаємодію дислокацій з домішковими атмосферами ($E_{зв} \sim 0,3$ eВ). При цьому титан підвищує температуру релаксаційної стійкості сплаву (на 150-200 К). Слід особливо відзначити відсутність гістерезису АЗВТ. Фіксуються тільки лінійні залежності АЗВТ.

У п'ятому розділі наведені результати досліджень структурної релаксації первинних α -твердих розчинів магнієвих сплавів. Зазвичай зміна частоти коливань, f_i викликає зміщення температурного положення піку внутрішнього тертя, що свідчить про релаксаційний характер термічно активованого процесу, а ЕА, обчислена за формулою (6), є однією з характеристик контролюючого механізму непружної релаксації. Проте, у сплавах системи Mg–Ba на кривій, яка описує температурний спектр внутрішнього тертя $Q^{-1}(T)$ (Рис. 4) при 423 К виявлений максимум, температурне положення якого зберігається при зміні частоти коливань.

Це означає фактично, що спостережуваний пік $Q^{-1}(T)$ при 423 К (рис. 4) викликаний, швидше за все, локальним упорядкуванням за близькодіючим механізмом з утворенням кластерних сполук Mg_mVa_n , які характеризуються більш високою енергією хімічного зв'язку. Таким чином, структурна релаксація твердого розчину Mg–Ba здійснюється на основі парних дефектів « V_i - атом Ba», що формують центри релаксації в ГЩУ гратці. У цьому випадку слід очікувати відхилень від кінетичного рівняння Ареніуса для нормальних твердих розчинів. Дійсно, цей висновок підтвержується результатами досліджень ефектів локального (близкодіючого) упорядкування первинного α -твердого розчину Mg–Ba методом АНВТ при ізотермічному відпалі сплаву. Як видно із кінетичних кривих-ізотерм (рис. 5) структурний (кластерний) перехід розвивається в часі і посилюється з

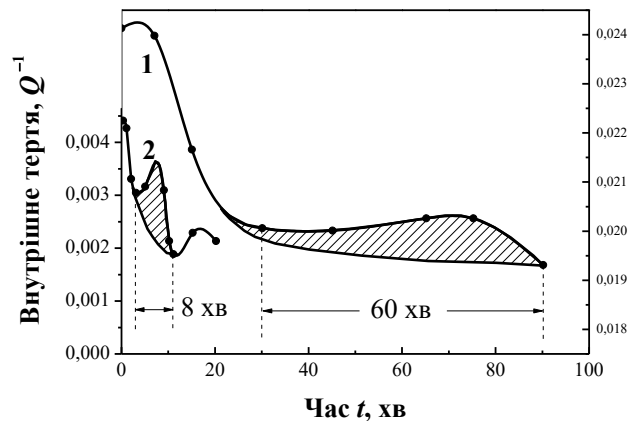
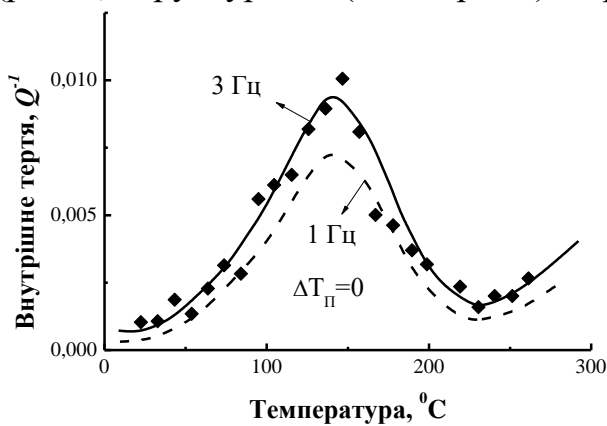


Рис. 4. Залежність внутрішнього тертя для сплаву Mg–2,1Ba (після гартування 783 К у воду та відпалу при 673 К) при 2,1Ba при температурах 673 К (1) і двох частотах вільного затухання 423 К (2) коливань (1 і 3 Гц) від температури

температурою, демонструє наявність двох стадій формування кластерної структури ближнього порядку: (а) швидке утворення парних дефектів - первинних нанокластерів « V_i - надлишкова вакансія V_i » при 423 К і (б) утворення нанокластерів $Mg_{16}Ba_2$ при 673 К (поблизу стехіометричного складу $Mg_{17}Ba_2$). У стабільній ГЩУ гратці α -Mg проміжні стани нанокластера (наприклад, Mg_6Ba_2) поступово втрачають стійкість в полі циклічних напружень і в результаті впорядкування трансформуються в нанокластер $Mg_{16}Ba_2$ з ГЩУ кристалоподібною структурою ближнього порядку, яка є по суті слабким спотворенням ГЩУ гратки α -Mg (в умовах рівноваги евтектики α_2Mg – $Mg_{17}Ba_2$ і кластера $Mg_{16}Ba_2$). Через більш ніж 40 % розмірну невідповідність об'ємів атомів Mg і Ba їх зміщення відбувається за участю надлишкових вакансій по одній з можливих реакцій: $Mg_n+Va_m+V_i \Rightarrow Va_nV_i$: первинний кластер, $Mg_6+Va_2 \Rightarrow Mg_6Ba_2$ метастабільний кластер, $Mg_{16}+Va_2 \Rightarrow Mg_{16}Ba_2$ термічно стабільний кластер.

За результатами досліджень системи Mg–Ba є всі підстави стверджувати, що висока швидкість колективної взаємодії дефектів (при 423 К) у полі напружень, тобто швидка кінетика синтезу або розпаду кластерних сполук - ознака активації близькодіючих контролюючих механізмів. У цьому випадку структурні перетворення

містять тільки близькодіючий дифузійний обмін атомів (0,2-0,3 нм), а не повномасштабну (на 300-500 міжатомних відстаней) об'ємну дифузію LE.

У шостому розділі наведені дані досліджень термічної стабільності магнію, титану та їх сплавів з різною кінетикою дефектів за даними внутрішнього тертя, залишкового ЕО і механічних випробувань.

За сучасними уявленнями дислокаційна релаксація Снука-Кестера відображає ефект переривчастої течії, яка пов'язується з рухом дислокацій спільно з домішковими атомами (ДА) Котрела і контролюється дифузією ДА в силовому полі дислокацій (в поперечному і поздовжньому напрямках). Тоді релаксаційний ефект Кестера характеризується ентальпією (енергією) активації, що є сумою двох вкладів, які включають енергію міграції ДА і енергію зв'язку дислокації з ДА і легко розраховуються з експериментальних даних (за кутом нахилу прямої в координатах $\ln t g \alpha - 1/T$; $t g \alpha = E_{30}/k$). Так, дислокаційна релаксація за механізмом Снука-Кестера, що викликана ДА впровадження (Н, О і С), спостерігається в деформованих ГЦУ полікристалах α -Ті і Mg при низьких частотах (~ 1 Гц). У дискретних температурних спектрах $Q^{-1}(T)$ α -Ті (рис. 6.) виявлені попарні релаксаційні максимуми, які зумовлені взаємодією рухливих дислокацій з рухливими атомами водню (при $T_n(1)=473$ К і $T_n(2)=573$ К), кисню (при $T_n(1)=643$ К і $T_n(2)=748$ К) і, ймовірно, вуглецю (при $T_n(1)=843$ К і $T_n(2)=943$ К). Релаксаційні ефекти Снука-Кестера, які пов'язані з атомами водню (при 443 К і 543 К) і кисню (при 583 К та 633 К), зафіксовані і в спектрах внутрішнього тертя Mg. З розрахунків слідує, що при помірних температурах гальмування дислокацій контролюється трубковою дифузією точкових дефектів з ЕА 1,27 і 1,70 еВ (для Н і О в α -Ті) і з ЕА 1,18 і 1,57 еВ (для Н і О в Mg). При подальшому підвищенні температури ефект гальмування посилюється через взаємодію дислокацій з нерівновагими атмосферами Котрела за механізмом поперечної дифузії ДА впровадження з ЕА 1,52 і 1,99 еВ (для Н і О в α -Ті), а також 1,46 і 1,70 еВ (для Н і О в Mg). Спостережуваний характер залежності квадрата частоти коливань, який пропорційний ефективному модулю зсуву ($G \sim f^2$), для α -Ті (і аналогічний для Mg) підтверджує активацію механізму релаксації Снука-Кестера в цих металах (Рис. 6).

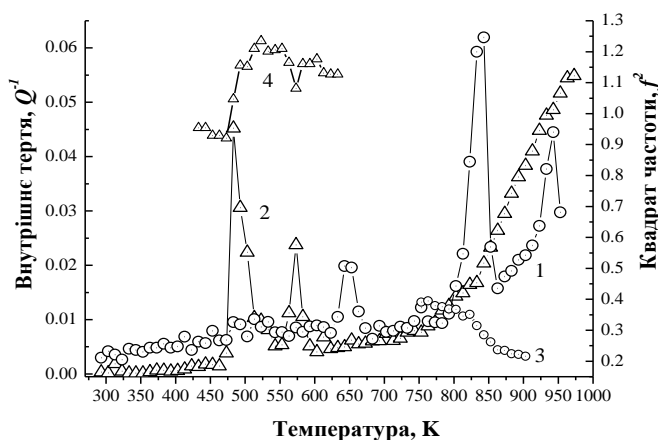


Рис. 6. Температурні залежності внутрішнього тертя (з максимумами дислокаційної релаксації Снука-Кестера) та ефективного модуля зсуву $G \sim f^2(T)$ для йодидного ГЦУ α -Ті (1, 3) і α -Ті-Н (2, 4), де $f^2(T)$ – квадрат частоти коливань (3, 4)

За літературними даними, які отримані при дослідженні температурної залежності внутрішнього тертя і модуля зсуву йодидного титану (0,01 % О,

0,024 % Fe і менше 0,035 % - решта ДА) встановлено, що розташовані в октаедричних позиціях ізольовані ДА впровадження або навіть моновакансії не можуть викликати непружну релаксацію через відсутність спотворень в ГЦУ кристалах з низькою симетрією ґратки.

Хімічно активний і високорухливий водень є небезпечним елементом, що викликає окрихчення і передчасне руйнування титанових сплавів. Відповідно до теоретичних уявлень і результатів обчислень розчинені атоми водню (в октаедричних позиціях) послаблюють сили зв'язку між атомами α -Ті, зменшують енергію утворення вакансій і ЕА самодифузії. Якщо виключити взаємодію водню з дислокаціями (наприклад, шляхом відпалу стоків для точкових дефектів), можна зформувані (в процесі безперервного розтягу) дислокаційну комірчасту структуру, яка вільна (в стінках комірок) від домішкових атомів водню і, таким чином, запобігти домішковому окрихченню α -Ті (рис. 7-8).

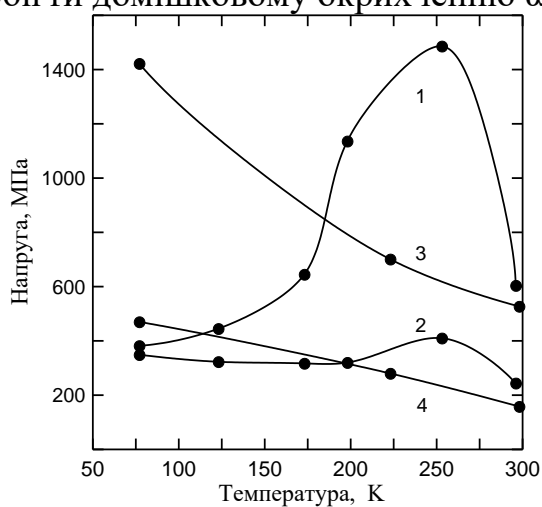


Рис. 7. Температурні залежності істинного руйнуючого напруження (1, 3) і макроскопічної межі плинності (2, 4) для α -Ті-Н після відпалу при 923 К (1, 2) і 1073 К (3, 4).

Потенційні стоки для вакансій видаляються при високотемпературному відпалі (1073 К, 2 год.). При цьому атоми водню зв'язуються надлишковими вакансіями V_i і утворюють парні дефекти ($H-V_i$) з енергією зв'язку ($E_{зв}=0,6$ еВ), більш високою в порівнянні з $E_{зв}$ «атом водню-дислокація» ($\leq 0,2$ еВ). В процесі розтягування вільні від ДА водню дислокації формують стінки комірок, які відрізняються підвищеною рухливістю. Зміна механізму руйнування (від транс-кристалітного сколу) при водневій крихкості (рис. 8а), до в'язкого руйнування по межах комірок (рис. 8б) приводить до відновлення механічних властивостей α -Ті-Н твердого розчину (при 77 К). Оскільки дислокаційна релаксація по межах комірок є контролюючим механізмом мікроплинності, то механічні властивості таких станів визначаються наявністю комірок, які остаточно формуються в процесі деформації.

Існують, принаймні, три підходи до зміцнення двофазного сплаву α -Mg–Mg₁₇Al₁₂ евтектичного походження:

- заміна м'якої складової фази Mg₁₇Al₁₂ більш міцною при високих температурах бінарною сполукою Al₂Ca;
- виключення фази Mg₁₇Al₁₂ зі складу сплаву системи Mg–Al–Ca;
- заміна одного з елементів кубічної ґратки Mg₁₇Al₁₂ елементом з більш високою температурою плавлення, тобто зміцнення сплаву, особливо на межах зерен, потрібною високоміцною сполукою підвищеної дисперсності.

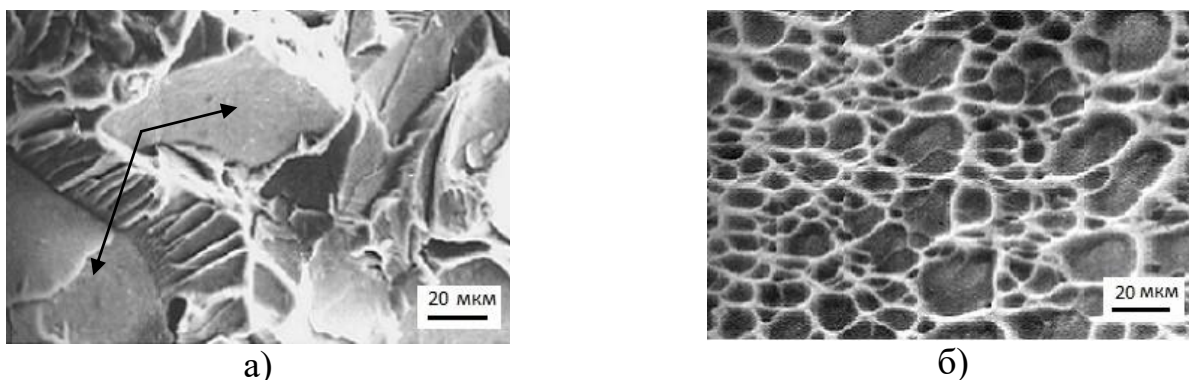


Рис. 8. Електронна мікрофотографія поверхні руйнування сплаву α -Ti-H при 77 К (а) - після відпалу при 923 К, 2 год. і (б) - після відпалу при 1073 К, 2 год

В результаті досліджень нових експериментальних магнієвих сплавів виявлені наступні закономірності:

- рівноважні розчинності Al в Mg і Ca в Mg при 423 К становлять 2,37 ваг. % та 0,15 ваг. % відповідно. Добавки кальцію істотно зменшують розчинність Al в Mg (до 0,1Al). Для твердих розчинів з обмеженою розчинністю компонента швидкість повзучості ($\dot{\epsilon}_n$) збільшується зі зростанням його концентрації. Пересичені тверді розчини α -Mg-Al термічно нестабільні, що приводить до розшарування, яке викликане повільною сегрегацією Al в області меж зерен, а також розпаду з утворенням дискретних великих виділень і безперервного виділення дисперсних частинок $Mg_{17}Al_{12}$;

- Mg утворює з кальцієм твердий розчин в межах 1,1-1,3Ca. Зі збільшенням концентрації Al розчинність Ca в потрійних сплавах Mg-Al-Ca різко зменшується з температурою і фактично відсутня при вмісті Al понад 8,5 %. При цьому збіднена доєвтектична структура Mg-Al-Ca збагачується за рахунок двократного збільшення евтектичної компоненти $Mg_{17}Al_{12}$ (до 15-20 об. %).

При додатковому легуванні цього сплаву добавками Fe, Y, Gd, Ti у всіх випадках спостерігається зменшення параметрів ґратки α -Mg і збільшення параметра ґратки зміцненої фази $Mg_{17}Al_{12}$. Об'ємна частка зернограничної нанофази $Mg_{17}Al_{12-x}Ca_x$ збільшується на 1-2 об. % та в окремих випадках - на 3 об. %.

Дослідження структурно-енергетичних характеристик твердих розчинів магнієвих сплавів і кінетики їх розпаду здійснювали методами ЕО. Порівняльний аналіз температурних залежностей ЕО сплавів систем Mg-Al і Mg-Al-Ca (рис. 9) показав, що добавки кальцію запобігають розпаду твердого розчину Mg-Al при 500 К, таким чином розширюють інтервал термічної стабільності фазового складу і концентрації твердого розчину нових експериментальних сплавів. Температурний коефіцієнт, що описує зміни величини ЕО (нормованого на ЕО кожного сплаву при кімнатній температурі) на прямолінійній ділянці однаковий для усіх досліджених сплавів системи Mg-Al-Ca, що вказує на виконання закону Матіссена для всіх концентрацій ЛЕ (Al, Ca) в твердому розчині, а приріст питомого ЕО сплавів $\Delta R_n(T)$ зумовлено утворенням вакансій з ЕА 0,8 еВ, яка характерна для металевого магнію. Особливу увагу було приділено дослідженням кінетики розпаду і визначенням структурно-енергетичних характеристик багатокомпонентних твердих розчинів системи Mg-Al-Ca-X з метою з'ясування фізичної природи їх термодинамічної

нестабільності в литому стані після гартування у воду від температури 723 К (вище температури плавлення евтектики $Mg_{17}Al_{12}$).

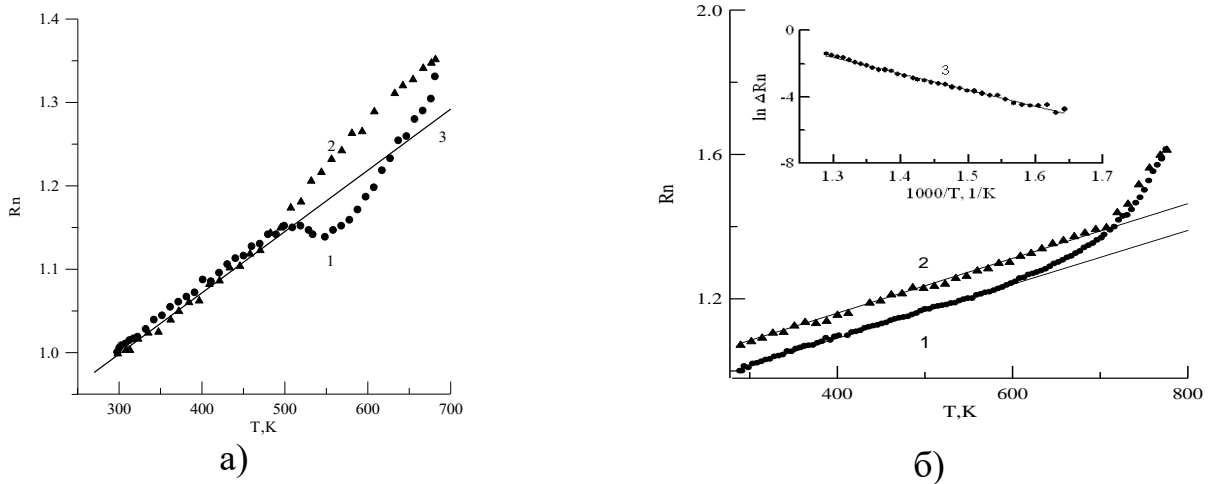


Рис. 9. Температурні залежності питомого ЕО (R_n) сплавів: а) $Mg-12,5Al$. 1 - нагрів; 2 - охолодження; 3 - апроксимуюча лінійна залежність; б) $Mg-12Al-1,31Ca$ в початково-вому стані: 1 - нагрів; 2 - охолодження; 3- аналіз температурної залежності величини ΔR_n сплаву $Mg-12Al-1,31Ca$ при нагріванні з оцінкою ЕА утворення вакансій

На рис. 10 представлені залежності ЕО (нормованого на величину ЕО еталонного зразку) від часу ізотермічного відпапу гартованого на твердий розчин від 723 К сплаву $Mg-12Al-1,31Ca$. Розрахована за формулою (9) величина ЕА міграції точкових дефектів (1,3 еВ) пов'язується з розпадом пересиченого $\alpha-Mg$ твердого розчину (рис. 10) в інтервалі температур 503-563 К в результаті легкоактивованої дифузії атомів Al, що нижче значення 1,5 еВ для сплаву $Mg-5Al-1,7Ca$ (при 448-523 К). Ці відмінності можна пояснити посиленням дифузії атомів Al в області меж зерен і міжфазних поверхонь з утворенням нанодисперсних (трикомпонентних) виділень фази $Mg_{17}(Al,X)_{12}$ при розпаді пересиченого твердого розчину. Рентгенівський фазовий аналіз (рис. 11) рівноважних станів сплавів системи $Mg-Al-Ca$ підтверджує цей висновок і вказує на відсутність крихкої фази Al_2Ca

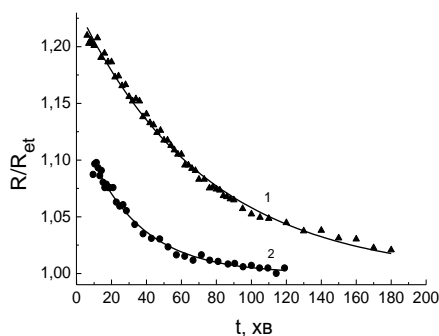


Рис. 10. Залежність величини ЕО (R/R_{et}) від часу ізотермічного відпапу сплаву $Mg-12Al-1,31Ca$ при температурах 523 (1) и 563 К (2)

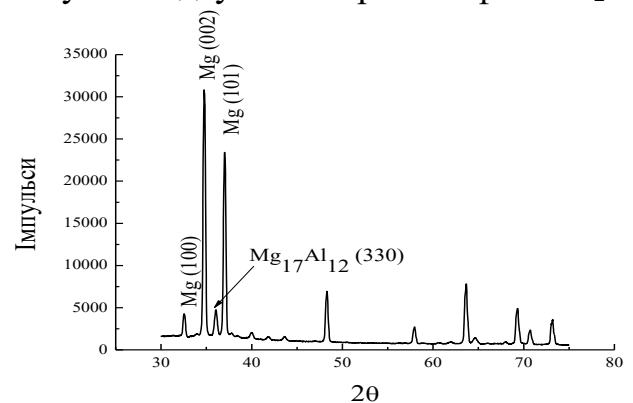


Рис. 11. Дифрактограма литого сплаву $Mg-12,5Al-1,3Ca$ після відпапу (523 К)

та зростання об'ємної частки зміцненої кальцієм евтектичної компоненти $Mg_{17}Al_{12}$ (рис. 12). При ще більш високих концентраціях Al (12-14 %) розширюються температурні і концентраційні області існування стабільної двофазної структури (α -Mg і $Mg_{17}Al_{12}$) з об'ємною часткою зміцненої фази до 15-20 об. % і появою на межах зерен наночастинок ($Mg_{17}Al_{12-x}Ca_x$, де $x \sim 6$), які пригнічують ЗГ релаксацію (рис. 13).

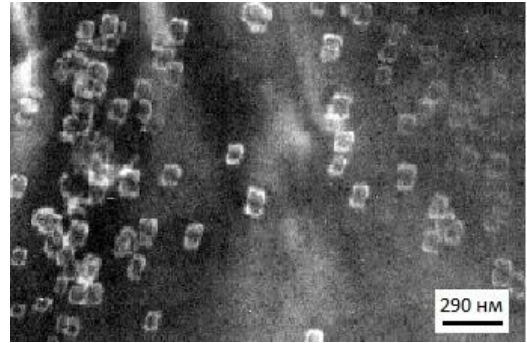
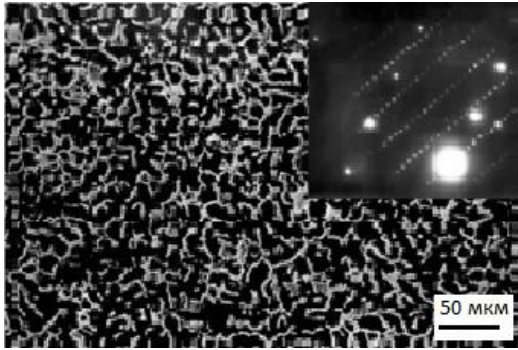


Рис. 12. Мікроструктура сплаву Mg–Al–Ca–X та мікродифракція з ділянки (30-50 нм) $Mg_{17}Al_{12-x}Ca_x$ в сплавах термічно стійкої системи Mg–Al–Ca

Методами внутрішнього тертя було показано (розділ 4), що введення добавок титану в сплав на основі системи Mg–Al–Ca істотно підвищує опір дислокаційній релаксації сплаву до 450-473 К. Для визначення температурного інтервалу стабільності фазового складу та оптимальної температури старіння методом рентгенівської дифрактометрії проведені дослідження ряду сплавів на основі системи Mg–Al в умовах ізохронного відпалу протягом 2 годин (рис. 14). Як видно з рисунка 14, аж до температури 473 К відбувається інтенсивний розпад всіх досліджених твердих розчинів з утворенням фази $Mg_{17}(Al,X)_{12}$, а зі збільшенням температури відпалу до 523 К об'ємна частка фази продовжує зростати тільки для сплаву з добавкою 0,1 ваг. % Ti (рис. 14, крива 2). На цій підставі дослідження термічної стабільності сплаву Mg–10,5Al–0,4Ca–0,3Mn–0,2Ti проводили при 473 К (зі зменшеним вмістом алюмінію і кальцію та збільшеним вмістом титану).

Результати досліджень кінетики розпаду цього сплаву методом питомого ЕО представлені на рис. 15. Як видно з рис. 15, характер ізотерм ЕО суттєво відрізняється: для вихідного литого сплаву (крива 1) має звичайний експоненціальний вигляд, який характерний для розпаду твердого розчину Al і Ca в α -Mg (рис. 10), тоді як для сплаву, отриманого з використанням ЕГЮ розплаву (крива 2), спостерігається слабка лінійна залежність величини ЕО від часу відпалу. Отримані закономірності вказують тим самим на незвичайну термічну стабільність не тільки концентрації ЛЕ в твердому розчині, але і введених гартуванням від 693 К концентрації надлишкових вакансій. З активаційного аналізу даних по загартуванню від різних температур, слідує, що в сплаві Mg–10,5Al–0,4Ca–0,3Mn–0,2Ti (без ЕГЮ) гартівні вакансії V_i з більшою ймовірністю (ЕА 0,4 еВ) утворюються в основному в полі напружень атомів алюмінію у вигляді пар «атом Al– V_i » з енергією зв'язку

~0,4 eВ. Такі легкорухливі пари зумовлюють швидкий розпад твердого розчину з виділенням дисперсної фази $Mg_{17}(Al,X)_{12}$, тоді як в сплаві з попередньою ЕГЮ розплаву гартівні вакансії утворюються поблизу атомів магнію з ЕА 0,7-0,8 eВ і не спричиняють істотного впливу на кінетику розпаду. За даними ДСК, прямого термографічного і рентгенівського фазового аналізів відмінності в структурно-енергетичних станах твердого розчину пов'язуються з впливом ЕГЮ розплаву на його кластерну будову, а значить і на кінетику кристалізації сплаву і формування відповідної структури, в т.ч. впровадження в твердий розчин кластерів типу Al_nTi_m .

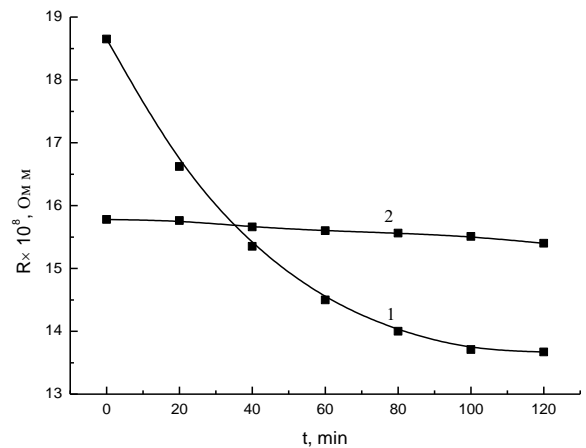
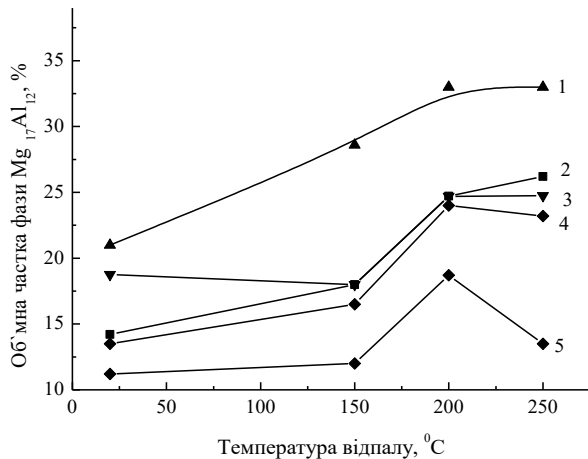


Рис. 14. Залежність об'ємної частки фази $Mg_{17}Al_{12}$ від температури ізохронного відпалу литих сплавів: 1- $Mg-12,5Al-1,7Sr$; 2 - $Mg-12,5Al-1,4Ca-0,3Mn-0,1Ti$; 3 - $Mg-12,5Al-1,3Ca-0,3Y-0,1Gd$; 4 - $Mg-12,5Al-1,7Sr-0,5Zn-0,3Mn-0,07Ti$; 5 - $Mg-12,5Al-1,3Ca$

Рис. 15. Ізотерми питомого ЕО при 473 K для литого сплаву $Mg-10,5Al-0,4Ca-0,3Mn-0,2Ti$ після його гартування на твердий розчин (від 793 K 30 хв) в литому стані без ЕГЮ (1) і після ЕГЮ розплаву (2)

Утворення областей кластеризації твердого розчину з кластерами типу Al_nTi_m за участю вакансій, які характеризуються більш високою енергією зв'язку, кардинально підвищують його термічну стійкість, зберігаючи незмінною концентрацію ЛЕ. Більше того, спостережувані особливості структурно-енергетичних станів пересичених твердих розчинів вказують на структурну спадковість формування інтерметалідної фази $Mg_{17}(Al,X)_{12}$ в процесі старіння сплаву: співвідношення об'ємних часток фаз (до і після ЕГЮ) (рис. 16) у вихідних литих і зістарених станах сплаву залишається практично таким же, що свідчить про термічну стабілізацію фазового складу в процесі ізотермічного старіння сплаву. Аналіз залежності об'ємної частки фази $Mg_{17}(Al,X)_{12}$ від часу відпалу за відомим рівнянням Колмогорова-Джонсона-Мела-Аврамі:

$$f(t) = 1 - \exp[(-Kt)^n] \quad (10)$$

де n - показник Аврамі або кінетичний показник, який відповідає за розмір зростаючих кристалів та частоту появи кристалічних зародків, а K - коефіцієнт Аврамі або постійна, що залежить від швидкості протікання дифузійних процесів.

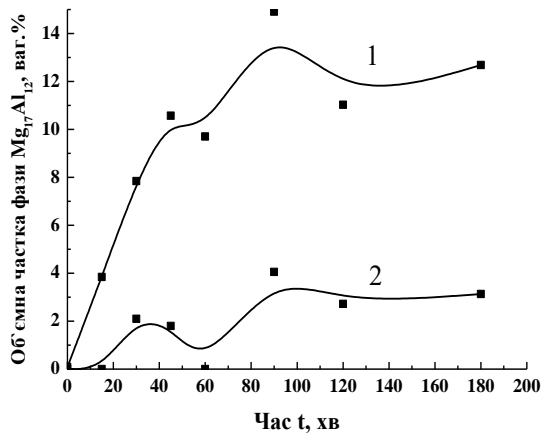


Рис. 16. Зміна об'ємної частки фази $Mg_{17}(Al,X)_{12}$ в процесі ізотермічного відпаду литого сплаву $Mg-10,5Al-0,4Ca-0,3Mn-0,2Ti$ без (1) і з попередньою ЕГЮ розплаву (2)

показує, що зародження і ріст нової фази на початковій стадії розпаду твердого розчину контролюється дифузією ЛЕ до дислокацій за вакансійним механізмом ($n \approx 0,7$). Попередня ЕГЮ рідкого сплаву змінює кінетику розпаду, запобігає розширенню твердого розчину, а також стимулює утворення в ньому кластеризованих областей, термічно стабільних до 693 К. Таким чином за даними ЕО і рентгенівської дифрактометрії встановлено, що термічна стабілізація твердого розчину первинного α -Mg досягається в результаті дії ЕГЮ, яка зумовлює кластеризацію його структури з утворенням Al_mTi_n . В результаті комплексної термічної обробки термостійкість сплаву збільшується на 150-200 К.

ВИСНОВКИ

1. Методами диференційного термічного аналізу та диференційної скануючої калориметрії на кривих плавлення/кристалізації сплавів систем Mg–Ba, Mg–Al–Ca–Y–Gd і Mg–Al–Ca–Mn–Ti виявлені й виміряні ентальпії $\pm \Delta H_i$ екзотермічних реакцій утворення ($\Delta H_i = 0,02 \dots 0,05$ Дж/г) і ендотермічних реакцій розпаду ($\Delta H_i = -0,1 \dots -0,25$ Дж/г) кластерних сполук ближнього порядку (Mg_mBa_n ; Al_mTi_n ; Mg_mGd_n), що свідчить про мікроструктурні перетворення в розплавах і узгоджується з модельними уявленнями О.С. Бакая про кластерну структуру розплаву.

2. В системі Mg–Al–Ca вперше виявлено кальцієвий ефект, який забезпечує термічну стабілізацію α -твердого розчину і фазового складу цих сплавів. Фізична природа кальцієвого ефекту пов'язується з пригніченням зернограничної дислокаційної релаксації і зернограничного ковзання (основний недолік α -Mg), ліквідацією розширення твердого розчину Mg–Al, а також з зернограничним зміцненням сплаву наночастинками фази $Mg_{17}Al_{12-x}Ca_x$ (20-40 нм).

3. Введення невеликих добавок Ti (0,1-0,2 %) або Gd (до 0,2 %) викликає істотне твердорозчинне зміцнення сплавів в результаті термічно активованого гальмування рухомих дислокацій атмосферами Коттрелла (з енергією зв'язку з розчиненими атомами Ti або Gd не більше 0,3 еВ). Крім того, титан істотно (на 150-200 К) розширює температурний інтервал стабілізації дислокаційної структури, блокуючи дифузійне переповзання дислокацій при підвищених температурах.

4. Електрогідроімпульсна обробка рідкого сплаву $Mg-10,5Al-0,4Ca-0,3Mn-0,2Ti$ кардинально змінює кінетику ізотермічного старіння (розпаду) пересиченого

твердого розчину і характеризується слабкою лінійною залежністю електроопору від часу відпалу. Зв'язування атомів Al в більш тугоплавких кластерних сполуках Al_mTi_n призводить до 7-кратного зменшення об'ємної частки фази $Mg_{17}(Al,X)_{12}$. Корисний ефект попередньої ЕГЮ розплаву забезпечує більш повну термічну стабілізацію α -Mg твердого розчину і розширює область його термічної стійкості до більш високих температур.

5. Встановлено механізм локального (близкодіючого) упорядкування первинного α -твердого розчину сплаву Mg–2,1Ba, пов'язаний з формуванням атомних угруповань різного типу: предкластерних утворень парних дефектів «атом Ba_n - надлишкова вакансія V_i » при 423 К і кластерних сполук $Mg_{16}Ba_2$ при 673 К. Встановлено, що час до досягнення максимумів $Q^{-1}(t)$ визначається високою швидкістю утворення парних дефектів «розчинений LE - надлишкова вакансія» при низьких температурах (нижче 423 К) і повільною швидкістю формування набагато складніших атомних угруповань (кластерів Mg_mBa_n) при більш високих температурах (673 К).

6. За міжнародною класифікацією стабілізуюча термообробка (Т6) нового експериментального сплаву Mg–10,5Al–0,4Ca–0,3Mn–0,2Ti, який отриманий за традиційною ливарною технологією, складається з наступних режимів: (1) гомогенізації і гартування на твердий розчин з температури 693 К (час гомогенізації 8 год) і (2) ізотермічного старіння при 473 К (не менше 3 год). ЕГЮ розплаву Mg–10,5Al–0,4Ca–0,3Mn–0,2Ti дозволяє виключити гартування на твердий розчин з технологічного регламенту і проводити тільки ізотермічне старіння сплаву при 473 К. В обох випадках за даними ЕО і рентгенівської дифрактометрії досягається стабілізація як концентрації легуючих елементів в твердому розчині, так і фазового складу сплаву.

7. Встановлені найбільш ймовірні механізми парної релаксації і гальмування дислокацій атомами впровадження (Н, О, С) в області переривчастої течії з оцінкою енергії активації релаксації Снука-Кестера, енергії активації їх дифузії і енергії зв'язку в полі напруг рухливих дислокацій в α -Ті.

СПИСОК РОБІТ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті:

1. Максимчук И.Н. Влияние добавок кальция на стабилизацию твердого раствора сплавов на основе системы Mg–Al / И.Н. Максимчук, В.Г. Ткаченко, А.Н. Малка, Н.П. Медалович, **А.С. Вовчок** // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2009, – Т. 31, № 8. – С. 1073-1081. (*Особистий внесок: дослідження температурної залежності питомого електроопору, дослідження кінетики розпаду пересиченого твердого розчину, участь в аналізі та узагальненні отриманих результатів, підготовка публікації*).

2. Ткаченко В.Г. Физика микротекучести магниевых сплавов с титаном / В.Г. Ткаченко, К.Ч. Ким, Б.Г. Мун, А.И. Дегтяр, О. Карасевская, **А.С. Вовчок** // *Успехи физики металлов*. – 2010, – Т. 11, № 2. – С. 249-272. (*Вимірювання дискретних температурних спектрів внутрішнього тертя та проведення активаційного аналізу параметрів дислокаційних затухань методом внутрішнього тертя*,

розишфровка рентгенограм, участь в обговоренні результатів, підготовка публікації).

3. Tkachenko V. G. Design and Microstructural Analysis of Magnesium Alloys for Dynamical Applications / V.G. Tkachenko, K.H. Kim, B.G. Moon, **A.S. Vovchok** // J. Mater. Sci. – 2011. – Vol. 46, № 14. – P. 4880-4895. (Експериментальні дослідження сплавів методом внутрішнього тертя, проведення активаційного аналізу параметрів дислокаційних затухань, розшифровка рентгенограм, участь в обговоренні результатів, підготовка публікації).

4. Ткаченко В.Г. Механизмы неупругой релаксации в ГПУ-кристаллах α -титана и его сплавов с дефектной структурой / В.Г. Ткаченко, Н.К. Лашук, **А.С. Вовчок** // Металлофизика и новейшие технологии. – 2011. – Т. 33, № 10. – С. 1397–1414. (Участь у проведенні дослідження дислокаційної релаксації Снука-Кестера методами внутрішнього тертя з аналізом отриманих результатів, узагальнення даних експериментальних досліджень, підготовка публікації).

5. Ткаченко В.Г. Взаимосвязь между электронной структурой и физическими свойствами магниевых сплавов / В.Г. Ткаченко, А.И. Кондрашев, Н.И. Симан, **А.С. Вовчок**, А.А. Абрамов // Металлофизика и новейшие технологии. – 2013. – Т. 35, № 6. – С. 751–762. (Підготовка зразків та участь у проведенні експериментів, участь в обговоренні результатів, підготовка публікації).

6. Ткаченко В.Г. Физико-механические свойства легких модифицированных сплавов с кластерообразующей структурой / В.Г. Ткаченко, А.А. Щерецкий, А.А. Абрамов, А.Н. Малка, **А.С. Вовчок** // Электронная микроскопия и прочность материалов. – 2013. – Вып. 19. – С. 52–65. (Аналіз літературних даних, пов'язаних з у явленнями про будову металічних розплавів, участь в підготовці експериментів та в розробці методики калориметричних досліджень, участь в аналізі та узагальненні результатів досліджень, підготовка публікації).

7. Максимчук И.Н. Кинетика распада и термическая стабилизация литого сплава системы Mg–Al–Ca–Mn–Ti / И.Н. Максимчук, В.Г. Ткаченко, **А.С. Вовчок**, Н.П. Медалович, Е.С. Макаренко // Металлофизика и новейшие технологии. – 2014. – Т. 36, № 1. – С. 1–15. (Підготовка зразків до досліджень, проведення досліджень методами електроопору (експерименти по загартуванню та ізотермічному відпалі пересичених твердих розчинів), вимірювання твердості по Вікерсу, аналіз кінетики розпаду за даними рентгенівської дифрактометрії, участь в аналізі та узагальненні результатів досліджень, підготовка публікації).

8. Абрамов А.А. Особенности переохлаждения жидких металлических сплавов с различным химическим взаимодействием компонентов / А.А. Абрамов, Ткаченко В.Г., Щерецкий А.А., И.Н. Максимчук, **А.С. Вовчок** // Электронная микроскопия и прочность материалов. – 2014. – Вып. 20. – С. 52–64. (Аналіз літературних даних, пов'язаних з у явленнями про будову металічних розплавів, участь в підготовці експериментів та в розробці методики калориметричних досліджень, участь в аналізі та узагальненні результатів досліджень, підготовка публікації).

Тези конференцій:

1. Лашук Н.К. Динамика дислокаций в ГПУ твердых растворах / Н.К. Лашук, В.Г. Ткаченко, **А.С. Вовчок** // Междунар. науч. конф. “HighMatTech”, Киев, 12-16 октября 2007.

2. Лашук Н.К. Устойчивые состояния нанокластеров в сплавах системы Mg–Ba / Н.К. Лашук, А.И. Кондрашев, **А.С. Вовчок**, В.И. Гриша // I Междунар. науч. конф. «Нанокласт. материалы-2008 Беларусь-Россия-Украина», НАНО-2008. Минск, 22-25 апреля 2008 г.

3. Ткаченко В.Г. Дислокационная релаксация Снука-Кестера в деформированных поликристаллах α -Ti и Mg / В.Г. Ткаченко, **А.С. Вовчок** // Междунар. науч. конф. Москва, 2011.

4. Ткаченко В.Г. Особенности формирования нанокластерной структуры металлических расплавов / В.Г. Ткаченко, А.А. Абрамов, **А.С. Вовчок**, А.А. Щерецкий // Междунар. науч. конф. “HighMatTech”, Киев, 2013.

АНОТАЦІЯ

Вовчок О.С. Вплив легуючих елементів на релаксаційну стійкість та термічну стабільність сплавів з ГЩУ структурою. На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, 2015.

З використанням методів термічного аналізу, диференційної скануючої калориметрії, електроопору та внутрішнього тертя доведена принципова можливість формування кластерних сполук ближнього порядку ($A_m B_n$: $Mg_m Ba_n$, $Al_m Ti_n$, $Mg_m Gd_n$) в розплавах Mg–Ba, Mg–Al–Ca–Ti(Gd) і їх первинних α -твердих розчинах з ГЩУ граткою. Результати фізичних досліджень цих атомних угруповань інтерпретуються в рамках висунутої концепції кооперативних (самоорганізованих) взаємодій кластероутворюючих легуючих елементів (Ba, Ti, Gd) і дефектів в мезоскопічних областях перед - і постплавлення, особливо після попередньої імпульсної обробки розплавів. Спостережувані відхилення (нерелаксаційного характеру) від співвідношення Ареніуса і закону Коттрелла-Білбіл $t^{2/3}$, які справедливі для дальнодіючої дифузії розчинених атомів до дислокацій і одноразово-активованого механізму, зв'язуються з локальним (близкодіючим) упорядкуванням кристалічної структури ГЩУ твердих розчинів з частково порушеним далеким порядком. На цій основі запропоновані методи підвищення релаксаційної стійкості, термічної стабільності первинних α -твердих розчинів і термічного опору їх вакансійно-дислокаційної структури, які забезпечують високу тривалу міцність доевтектичних магнієвих сплавів при підвищених температурах і опір плинності титану при криогенних температурах.

Ключові слова: релаксація, магній, титан, кластерні сполуки, релаксаційна стійкість, ближній порядок, термічна стабільність

АННОТАЦИЯ

Вовчок А.С. Влияние легирующих элементов на релаксационную стойкость и термическую стабильность сплавов с ГПУ структурой. На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, 2015.

С использованием методов термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии обнаружен и измерен (с высокой точностью 0,01 Дж/г) ряд слабых (знакопеременных) эффектов, вызванных экзо- и эндотермическими реакциями образования кластерных соединений A_mB_n ближнего порядка (Mg_mBa_n , Al_mTi_n , Mg_mGd_n с энтальпией ΔH_i до 0,05 Дж/г) и их распада (с энтальпией $-\Delta H_i$ до 0,25 Дж/г) при более высоких температурах перегрева жидких магниевых сплавов систем Mg–Ba, Mg–Al–Ca–Ti(Gd). Процессы формирования кластерной структуры и кластерных соединений ближнего порядка (A_mB_n) недостаточно изучены и до настоящего времени теоретически не объяснены. Более того, достаточно разработанных кластерных механизмов близкодствующего упорядочения и твердорастворного упрочнения также не существует.

Методами низкочастотного внутреннего трения исследованы дискретные температурные спектры $Q^{-1}(T)$ модельных сплавов Mg–Ba, выплавленных в неравновесных условиях быстрой кристаллизации (до 100°K/с). Для сплава Mg–2,1Ba получены первые экспериментальные доказательства существования предкластерных образований парных дефектов «растворенный атом Ba - избыточная вакансия V_i » в искаженной ГПУ решетке Mg (с энергией активации 0,8 эВ при 313 К), зернограничной релаксации (с энергией активации 1,1-1,3 эВ при 433-473 К), а также сегрегаций атомов Ba (с энергией активации 1,5 эВ при 563 К). Физическая природа этих релаксационных механизмов, зависимых от частоты колебаний, согласуется с классическими представлениями Зинера, Аррениуса, Коттрелла-Билби, Ке-Тин-Суя. Вместе с тем в мезоскопической области коллективных взаимодействий растворенных атомов и дефектов обнаружен ряд аномальных максимумов нерелаксационного происхождения, обусловленных кооперативными смещениями атомов и формированиям атомных группировок (кластерных соединений ближнего порядка), встроенных в кристаллическую ГПУ решетку первичного α -твердого раствора сплавов Mg–Ba, Mg–Al–Ca–Ti и Mg–Al–Ca–Gd. Сплавы, легированные кластерообразующими легирующими элементами, таких как, Ba, Ti, Gd, в этом случае не подчиняются кинетике старения по механизму Коттрелла-Билби $t^{2/3}$ для дальнедействующей диффузии растворенных легирующих элементов. Показано, что время до достижения максимума на кривых $Q_{АНВТ}^{-1}(t)$ характеризует различную скорость формирования кластеров в широком интервале температур (300-673 К). В системе Mg–Al–Ca установлена физическая природа кальциевого эффекта, который связывается с подавлением зернограничной дислокационной релаксации и обеспечением зернограничного упрочнения

(наночастицами тройной фазы $Mg_{17}Al_{12-x}Ca_x$). Сформированы физико-химические принципы маломасштабного легирования базовой матрицы Mg–Al–Ca кластерообразующими легирующими элементами (Ti, Gd). В частности, в системе Mg–Al–Ca–Ti титан осуществляет динамическое торможение дислокаций с энергией связи $E_{св} \approx 0,27$ эВ, а также повышает сопротивление микротекучести и длительную прочность этих сплавов, подавляя распад первичного α -твердого раствора и повышая термическое сопротивление сплава на 100-150 К.

Термическая стабилизация литого сплава Mg–10,5Al–0,4Ca–0,3Mn–0,2Ti в процессе изотермического старения сопровождается образованием легко активируемых парных дефектов «вакансия – атом Al» (с энергией активации 0,4 эВ и энергией связи $\sim 0,4$ эВ), характеризуется классической экспоненциальной зависимостью $R(T)=f(t)$ и завершается выделением наночастиц фазы $Mg_{17}(Al,X)_{12}$ на дислокациях. Предварительная электрогидроимпульсная обработка жидкого сплава Mg–10,5Al–0,4Ca–0,3Mn–0,2Ti кардинально изменяет кинетику изотермического старения (распада пересыщенного твердого раствора) и характеризуется слабой линейной зависимостью $R(T)=f(t)$. Эффект объясняется формированием кластерных соединений Al_mTi_n с участием вакансий. Связывание растворенных атомов Al в кластерах и синтез более тугоплавких кластерных соединений ликвидирует ближнее расслоение Mg–Al твердого раствора и приводит к 7-кратному уменьшению объемной доли легкоплавкой фазы $Mg_{17}(Al,X)_{12}$. Полезный эффект предварительной электрогидроимпульсной обработки расплава обеспечивает более полную термическую стабилизацию α -Mg твердого раствора и расширяет область его термической устойчивости до более высоких температур.

Доказана принципиальная возможность преодоления водородной хрупкости твердых растворов на основе ГПУ α -титана, которая возникает в результате формирования в процессе деформации атмосфер водорода на подвижных дислокациях. С этой целью в заданном интервале температур (923-1073 К) обеспечивается образование парных дефектов «растворенный атом H – избыточная вакансия V_i » с энергией связи $E_{св} \sim 0,6$ эВ, гораздо более высокой по сравнению с энергией связи парного дефекта «растворенный атом H – дислокация» ($E_{св} \sim 0,2$ эВ). Захват водорода вакансиями в процессе термообработки, последующая деформация и упрочнение сопровождаются формированием ячеистой структуры, стенки которой содержат релаксирующие, свободные от водорода дислокации и поэтому обеспечивают вязкое разрушение титана при низких температурах (< 70 К).

В рамках выдвинутых концепций преобладания кластерных соединений и избирательного взаимодействия дефектов с различной энергией связи (с растворенными атомами) предложен новый способ повышения термической устойчивости первичных ГПУ α -твердых растворов и их вакансионно-дислокационной структуры, основанный на идее использования предварительной электрогидроимпульсной обработки расплавов доэвтектических сплавов Mg–Al–Ca–Ti(Gd) для локального (близкодействующего) упорядочению по кластерному механизму с образованием кристаллоподобных соединений A_mB_n , а также метод подавления водородной хрупкости и повышения сопротивления микротекучести α -титана при криогенных температурах.

Разработаны физико-химические принципы маломасштабного легирования для термической стабилизации фазового состава, концентрации первичного α -твердого раствора и вакансионно-дислокационной структуры исследованных экспериментальных сплавов на основе магния и титана.

Ключевые слова: релаксация, магний, титан, кластерные соединения, релаксационная стойкость, ближний порядок, термическая стабильность

ABSTRACT

Vovchok A.S. Influence of alloying elements on the relaxation resistance and thermal stability of alloy systems with HCP structure. Manuscript.

Thesis for candidate's degree, specialty 01.04.07 – solid state physics. – Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, NAS of Ukraine, Kyiv, 2015.

By using differential scanning calorimetry, electroresistivity and internal friction data including mechanical spectroscopy and hysteretic damping as well as by applying / employing the electro-hydro-pulsed advanced technique for a melt treatment there has been proved an opportunity of principle to form the short-range cluster compounds A_mB_n such as Mg_mBa_n , Al_mTi_n and Mg_mGd_n in liquid alloys of Mg–Ba and Mg–Al–Ca–Ti(Gd) systems and their HCP primary α -solid solutions with elastic relaxation. A physical interpretation of the cluster compounds is given based on a concept of the co-operative (self-organized) interactions as to the solutes and defects which are intrinsic in mesoscopic regions of pre-and post melting. According to isothermal kinetic data and discrete temperature spectra findings the observed deflections from classical (Arrhenius) behaviour and from the Cottrell-Bilby law $t^{2/3}$ to be suitable for long-range solute diffusion to dislocations are attributed to the local (short-range) ordering which should consider as a mode of local clustering embedded into crystalline structure of solid solutions with partly destroyed long-range order. Methods of increasing the relaxation strength and thermal resistance of metal alloy systems with cluster-forming structure are proposed to provide much higher long-term strength of hypoeutectic magnesium alloys as well as microyield resistance of α -titanium at cryogenic temperatures.

Keywords: relaxation, magnesium, titanium, cluster compounds, relaxation resistance, short-range order, thermal stability