

СТРУКТУРА,  
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.24'71:295:897:539.89:537.622

**ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ  
НА СТРУКТУРУ И ИСКАЖЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ  
ИНТЕРМЕТАЛЛИДА  $Ni_3(Al, X)$ , ГДЕ  $X = Ti, Nb$**

© 2015 г. Н. В. Казанцева\*, \*\*, В. П. Пилюгин\*, \*\*, С. Е. Данилов\*, В. Ю. Колосов\*\*

\*Институт физики металлов УрО РАН, 620990 Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18

\*\*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
620002 Екатеринбург, ул. Ленина, 51

e-mail: kazantseva-11@mail.ru

Поступила в редакцию 11.08.2014 г.;  
в окончательном варианте – 6.11.2014 г.

Проведено методическое комплексное исследование искажений кристаллической решетки, вызванных легированием и интенсивной пластической деформацией (ИПД) интерметаллида  $Ni_3Al$ , легированного Ti и Nb. Используются результаты рентгеноструктурного, электронно-микроскопического анализа и измерения электросопротивления. Проведена оценка степени дефектности исследованных сплавов с использованием результатов всех трех методов. Определено, что степень совершенства кристаллов при легировании ниобием выше, чем при легировании титаном. Установлен характер и рассчитана величина напряжений, возникающих в кристаллической решетке: растягивающих после легирования и сжимающих после ИПД. Обнаружено значительное увеличение плотности дислокаций, точечных дефектов и кривизны кристаллической решетки в изученных сплавах после ИПД. В сплавах после ИПД образуется наноразмерная структура, но полного разупорядочения интерметаллидной фазы не происходит.

*Ключевые слова:* искажения кристаллической решетки, интенсивная деформация, дефекты,  $Ni_3Al$ .

DOI: 10.7868/S0015323015050071

ВВЕДЕНИЕ

Большие пластические деформации позволяют получать в материале высокую плотность дефектов, оказывающую значительное влияние на его механические и физические свойства. Поэтому задачи по исследованию больших пластических деформаций остаются очень актуальными. Обычно, степень дефектности и напряжения, возникающие в материале при легировании или при пластической деформации, исследуют различными методами (рентгеноструктурными, электронно-микроскопическими, методом измерения электросопротивления и т.д.). Поля искажений в дефектном кристалле сопровождаются изменением дифракционных условий и появлением контраста на электронно-микроскопических изображениях. При наличии постепенно меняющейся ориентировки кристаллической решетки в различных участках фольги на электронно-микроскопических снимках наблюдают изгибные экстинкционные контуры, по которым можно определять локальные напряжения и кривизну-кручения кристаллической решетки [1–4]. В литературе представлено большое количество работ, выполненных различными авторами, в которых использован один из

указанных выше методов. Однако все эти методы исследования имеют как свои достоинства, так и ограничения. Рентгеноструктурный анализ позволяет произвести макроскопический анализ искажений кристаллической решетки в объеме исследуемых материалов, но точность расчетов ограничивается чувствительностью прибора. Электронная микроскопия дает поверхностную локальную оценку структурных изменений, точность расчетов невысока, поскольку связана с искажениями электронно-микроскопических снимков. Попытки проведения оценки объемных искажений требуют специального оборудования, позволяющего измерять толщину фольги в районе экстинкционного контура. Метод измерения электросопротивления имеет высокую чувствительность и позволяет оценивать локальное изменение положений атомов в кристаллической решетке в небольшом объеме материала. Таким образом, для получения достоверных результатов степени дефектности материала необходимо проведение комплексного анализа, использующего результаты нескольких методов исследования.

Наиболее интересными материалами для исследования влияния больших пластических де-

формаций на искажения кристаллической решетки являются интерметаллиды. В интерметаллидных соединениях большая пластическая деформация может привести не только к формированию наноструктур, но и к атомному разупорядочению. В работах [5–7] было обнаружено, что импульсное ударно-волновое нагружение монокристалла суперсплава ВКНА-4У, содержащего 90% упрочняющей интерметаллидной фазы  $Ni_3Al$ , приводит к существенному изменению его структуры и механических свойств, а также оказывает сильное влияние на степень дальнего порядка интерметаллидной фазы  $\gamma'$  ( $Ni_3Al$ ). Высокий уровень напряжений после деформации был обнаружен в сплаве за счет увеличения плотности дефектов.

Наноструктурное состояние в интерметаллиде  $Ni_3Al$  обнаружено в опытах, использующих метод сдвига под давлением. В работе [8] показано, что при степени деформации  $e = 7$  ( $P = 8$  ГПа,) в данном интерметаллиде наблюдается наноструктура со средним размером фрагментов около 30 нм. При этом авторы работы обнаружили полное разупорядочение атомной структуры. Частичное восстановление дальнего порядка наблюдается при нагреве исследуемого образца до 350°C.

Целью данной работы являлось проведение методического комплексного анализа искажений кристаллической решетки вызванных легированием и интенсивной пластической деформацией на примере интерметаллида  $Ni_3Al$ .

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалами для исследования служили поликристаллы  $Ni_3Al$  и поликристаллы  $Ni_3Al$  с добавками Ti и Nb. Образцы были получены методом дуговой плавки в атмосфере аргона. Химический состав сплавов приведен в табл. 1.

Деформацию осуществляли сдвигом под давлением в наковальнях Бриджмена ( $e = 7.5$ ,  $P = 10$  ГПа) при комнатной температуре. Рентгеноструктурный анализ (РСА) был проведен в центре рентгеноструктурных исследований ИФМ УрО РАН с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3, излучение  $Cu K_\alpha$ . Расчет параметров кристаллической решетки проводили с использованием всех полученных линий на дифрактограмме, обработку результатов проводили с использованием программ: Microcal Origin 6.1, Excel, JCPDS-ICDD PDF-4 Database 2007. Съёмка отдельных дифракционных линий была выполнена с шагом 0.02 град, с временем набора данных на каждой точке 20 с. Исследование структуры было выполнено с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-200СХ. Электросопротивление измеряли стандартным четырех зондовым потенциометрическим методом с чувствительностью на уровне 0.01 нОм см и точностью не хуже 0.05%,

**Таблица 1.** Химический состав исследованных сплавов, ат. %

№	Ni	Al	Ti	Nb
1	75.3	24.7	–	–
2	75	18	7	–
3	75	19	–	6

$J = 10$  мА, температуры измерения:  $T = 300$  К и  $T = 4.2$  К.

Анализ параметров кривизны кристаллической решетки по данным ПЭМ был проведен с помощью тензора изгиба-кручения [3]. Кривизна кручения кристаллической решетки была определена по расстоянию между максимумами контура экстинкции, связанными с отражениями  $+g$  и  $-g$  для плоскостей одного семейства, отклоненных на угол  $2\theta$ :  $S = 2R\theta$ , где  $R$  – радиус кривизны [1].  $\chi_{ij}$  – компоненты тензора изгиба кручения рассчитаны из наблюдаемых на электронно-микроскопических снимках изгибных контуров экстинкции по следующей формуле:  $\chi \sim S^{-1}$ , где  $S$  – смещение контура [3]. Согласно [2], чем меньше смещение контура, тем сильнее изогнут кристалл и выше амплитуда полей напряжений.

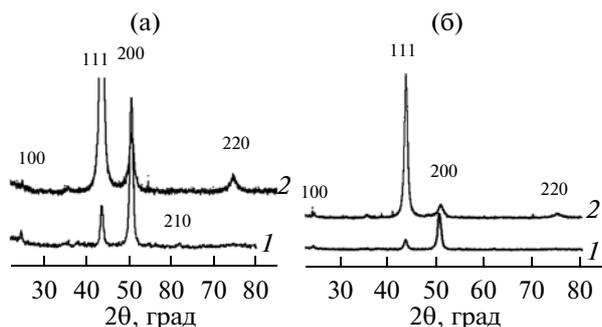
Пластическая составляющая амплитуды внутренних напряжений при кручении согласно [2]:  $\sigma_{12, \text{плас}} = G(\mathbf{b} \cdot \chi_{12})^{1/2}$ , где  $\mathbf{b}$  – вектор Бюргера,  $G$  – модуль сдвига (для  $Ni_3Al$   $G = 73$  ГПа [9]). Уровень локальных внутренних напряжений также был оценен по формуле:  $\sigma_{\text{лок}} = (1 + \nu)\Delta h|\chi_{ij}|G$  [3], где  $\nu$  – коэффициент Пуассона (для  $Ni_3Al$   $\nu = 0.28$  [9]),  $\Delta h$  – характерные размеры зоны дислокационного заряда.

Азимутальная составляющая угла разориентации была оценена по размытию ПЭМ-рефлекса исходя из соотношения:  $\text{tga} = \frac{\Delta L}{R}$ , где  $\Delta L$  – ширина тяжа,  $R$  – радиус-вектор рефлекса [1].

Расчет степени дальнего порядка  $\gamma'$ -фазы был проведен по данным РСА из соотношения интегральных интенсивностей линий (100) – сверхструктурной и (200) – структурной согласно формулам [10, 11]:

$$S^2 = \frac{I_{\text{сн}} Lp_{\text{стр}} (F_{\text{стр}} \exp(-M_{\text{стр}}))^2}{I_{\text{стр}} Lp_{\text{св}} (F_{\text{св}} \exp(-M_{\text{св}}))^2},$$

где  $I_{\text{стр}}$  и  $I_{\text{св}}$  – интегральные интенсивности структурной и сверхструктурной линий;  $Lp_{\text{св}}$  и  $Lp_{\text{стр}}$  – параметр, включающий фактор Лоренца и поляризационный фактор, который учитывает геометрию съемки,  $F_{\text{стр}}$  и  $F_{\text{св}}$  – структурные факторы для структурной и сверхструктурной линии.  $M_{\text{стр}}$ ,  $M_{\text{св}}$  – температурные факторы структурной и



**Рис. 1.** Дифрактограммы исследованных сплавов: а –  $Ni_3(Al, Ti)$  в исходном состоянии (1) и после ИПД (2); б –  $Ni_3(Al, Nb)$  в исходном состоянии (1) и после ИПД (2).

сверхструктурной линии, взятые с учетом температуры Дебая соединения (для  $Ni_3Al$   $\Theta_d = 360$  К [10]). Формулы для определения структурного и сверхструктурного факторов для  $Ni_3Al$  ( $L1_2$ ,  $\gamma'$ -фаза) были взяты согласно [12]:

$$F_{стр} = 3f_{Niстр} + f_{Alстр}, F_{св} = f_{Niсв} - f_{Alсв},$$

$f_{Ni}$  и  $f_{Al}$  – факторы атомного рассеяния для Ni и Al. И использованные для расчета значения факторов атомного рассеяния элементов в зависимости от величины  $\sin\theta/\lambda$  ( $\theta_{стр}$  и  $\theta_{св}$  – углы Вульфа–Брэгга для структурной и сверхструктурной линий;  $\lambda$  – длина волны излучения, нм) были взяты из таблиц [13]. Поскольку легирование вызывает сильное отклонение от стехиометрического состава, то при расчете был учтен атомный фактор титана и ниобия, входящего при данном химическом составе в подрешетку алюминия, согласно формуле [6]:

$$f_{баз}^* = \frac{c_{баз}}{c_{баз} + c_x} f_{баз} + \frac{c_x}{c_{баз} + c_x} f_x,$$

где  $c$  – концентрации основного (баз) и легирующего ( $x$ ) элементов,  $f$  – атомные факторы основного (баз) и легирующего ( $x$ ) элементов. Напряжения первого рода или зональные (макроискажения), приводящие к смещению рентгеновских линий, были рассчитаны по формуле [11]:  $\sigma_1 + \sigma_2 = -\frac{E \Delta d}{\nu d}$ , где  $E$  – модуль Юнга (для  $Ni_3Al$   $E = 209$  ГПа [9]),  $d$  – межплоскостное расстояние. Микронапряжения и размер блоков мозаики рассчитывали из уширения рентгеновских линий ( $\beta$ ) по формулам [11]

$$\text{для микронапряжений: } \frac{\Delta a}{a} = \frac{\beta}{4 \operatorname{tg} \theta},$$

$$\text{для величины блоков: } D = \frac{0.94 \lambda}{\beta \cos \theta}.$$

Плотность дислокаций для крупнокристаллического состояния была рассчитана по формуле:

$$\rho_d = \left( \frac{\varepsilon f}{b^2} \right) \operatorname{ctg}^2 \Theta_2 \beta^2, \text{ где } \varepsilon \text{ – среднее значение микро-}$$

деформации,  $f$  – фактор Шмидта; для наноразмерного состояния была оценена общая плотность дефектов по формуле:  $\rho_{def} = \frac{3}{D^2}$ . Радиус кривизны кристаллической решетки ( $R$ ) по данным РСА был рассчитан по формуле [11]:  $R = \frac{1}{\rho_d b}$ , где  $\rho_d$  – плотность дислокаций.

Рентгеновская плотность материала, связанная с изменением параметра кристаллической решетки, была определена по формуле:  $\rho = \frac{M}{N_a V}$ , где  $M$  – молекулярная масса вещества;  $V$  – объем элементарной ячейки,  $N_a$  – число Авогадро [1].

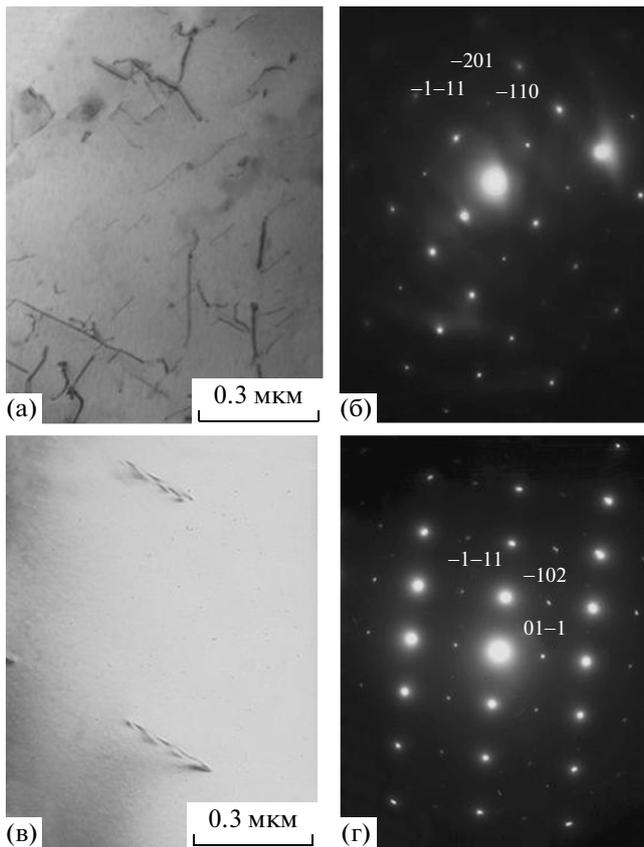
Оценка чистоты материала и степени совершенства его кристаллической структуры была выполнена по измерению остаточного электросопротивления при температуре жидкого гелия, а также из расчета параметра RRR (Residual Resistivity Ratio) [14]:  $RRR = \frac{\rho_{300}}{\rho_{4.2}}$ . Чем больше величина RRR, тем чище металл.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены дифрактограммы исследованных сплавов в исходном состоянии и после деформации сдвигом под давлением. Как в исходном состоянии, так и после деформации сплавы находятся в однофазном поликристаллическом состоянии. На дифрактограммах присутствуют только структурные линии. Дифракционных отражений метастабильных фаз не обнаружено.

Сплавы имеют крупнокристаллическое строение с размерами зерен порядка 5 мм. На снимках представлены участки структуры внутри зерна. Можно видеть небольшую плотность отдельных дислокаций и точечные микроэлектроннограммы с рефлексами упорядоченной  $\gamma'$ -фазы.

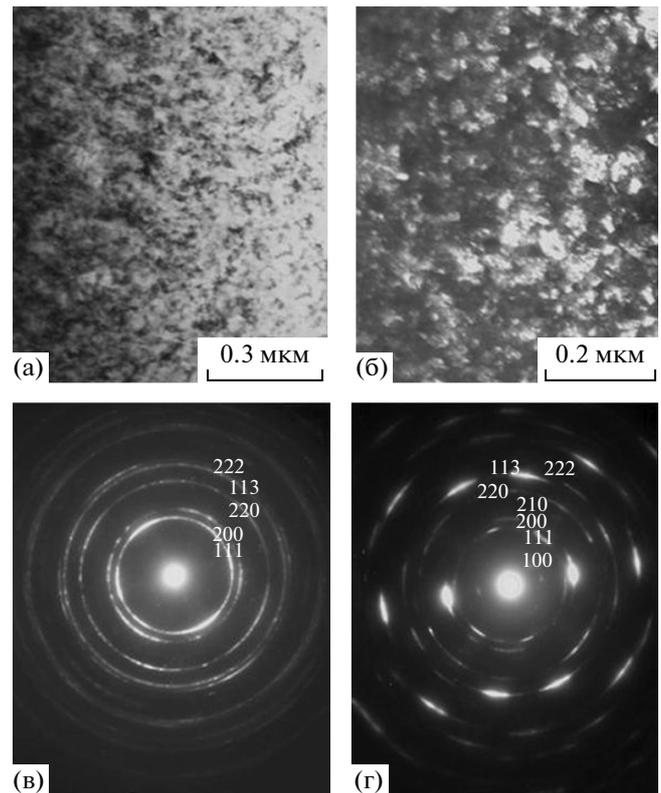
После деформации сдвигом под давлением (рис. 3) в сплаве  $Ni_3(Al, Ti)$  обнаружена фрагментированная структура фазы  $\gamma'$ . На микроэлектроннограмме, полученной с большого участка фольги (съемка без объективной диафрагмы), присутствуют кольца, соответствующие только структурным отражениям  $\gamma'$ -фазы, однако при съемке с малых участков обнаружены также кольцевые микроэлектроннограммы, но со сверхструктурными отражениями  $\gamma'$ -фазы (рис. 3г). Размер фрагментов, оцененных по темнопольным изображениям, составил 20–40 нм. Рассчитанная азимутальная составляющая угла разориентации составила:  $\alpha = 25^\circ$ . Структура сплава  $Ni_3(Al, Nb)$  после деформации сдвигом под давлением представлена на рис. 4. В сплаве также обнаружена фрагментированная структура фазы  $\gamma'$ .



**Рис. 2.** Структура сплавов в исходном состоянии: а, б  $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$  а – светлопольное изображение; б – микроэлектроннограмма к а), ось зоны  $[112]\text{Ni}_3\text{Al}$ ; в, г  $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Nb})$  в – светлопольное изображение; г – микроэлектроннограмма к в), ось зоны  $[211]\text{Ni}_3\text{Al}$ .

Размер фрагментов, оцененных по темнопольным изображениям, составил 30–45 нм. На кольцевой микроэлектроннограмме, кроме структурных отражений, присутствуют слабые кольца, принадлежащие сверхструктурным отражениям (рис. 4б).

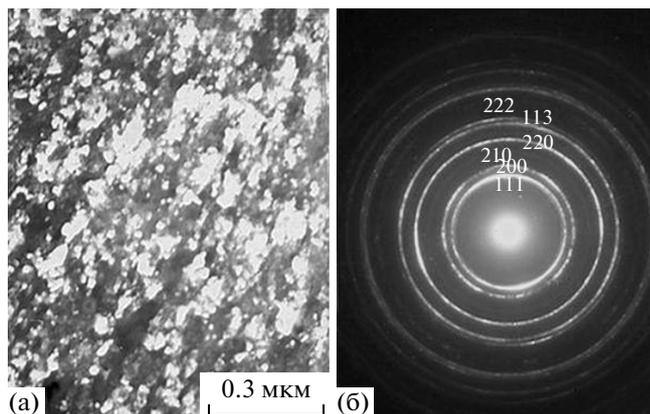
Как известно, изгибные контуры на электронно-микроскопических снимках могут появиться в результате приготовления фольги (изгиб края фольги) или за счет напряжений, возникающих в кристаллической решетке исследуемого образца. Изгибные контуры, возникающие за счет напряжений, формируются с некоторой периодичностью, в отличие от единичных изгибных контуров, связанных с изгибом фольги, или также единичных так называемых “жуков” – мест пересечения нескольких изгибных контуров. Высокая плотность периодических изгибных контуров свидетельствует о наличии кривизны–кручения кристаллической решетки в деформированном материале. Лучше всего периодические изгибные контуры выявляются в тонкой части фольги. Снимки с периодическими изгибными экстинкционными контурами, обнаруженными в сплаве



**Рис. 3.** Структура сплава  $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$  после ИПД: а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение, полученное в рефлексе типа (111)  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ; в – микроэлектроннограмма, полученная с большой области фольги; г – микроэлектроннограмма, полученная с небольшой области фольги.

$\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ , позволили сделать расчет искажений кристаллической решетки в этом сплаве. Один из рассчитанных контуров приведен на рис. 5 (указан стрелкой).

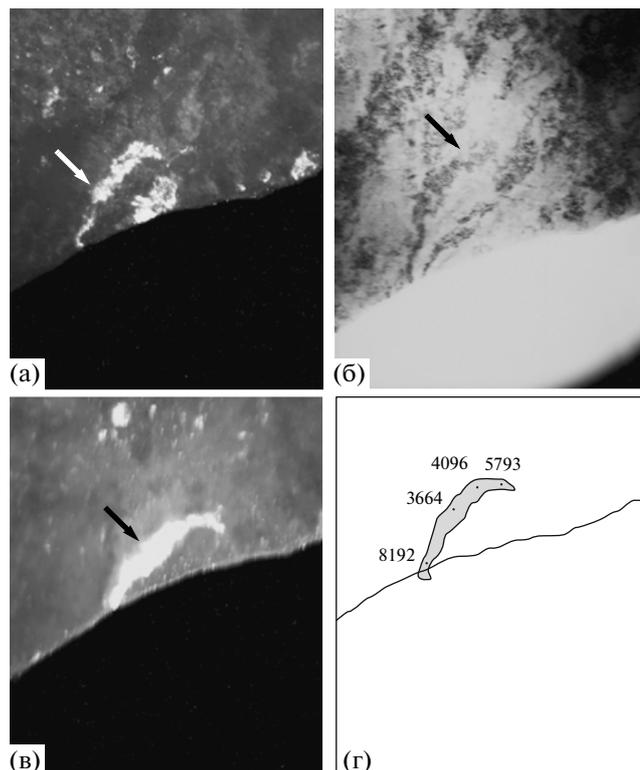
По результатам наших приближенных расчетов, средний радиус кривизны-кручения кристаллической решетки в районе контура составил  $\sim 0.06$  мкм,  $\chi_{21} \sim 24$  град/мкм, распределение рассчитанной пластической составляющей напряжения кручения представлено на рис. 5г. Приближенные значения получены из-за погрешности, связанной с обработкой электронно-микроскопических данных. Техническая невозможность точного определения толщины фольги в микроскопе не позволила нам определить вторую компоненту тензора изгиба-кручения  $\chi_{31}$  согласно методике, разработанной в [3]. В среднем, полученные значения  $\sigma_{12\text{пл}}$  близки к значению для локальных внутренних напряжений  $\sigma_{\text{лок}} \approx G/20$ , что почти в три раза превышает прочность на сжатие крупнокристаллического интерметаллида  $\text{Ni}_3\text{Al}$  при комнатной температуре. Данная величина соответствует значениям, определенным в работе



**Рис. 4.** Структура сплава  $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Nb})$  после ИПД: а – темнопольное изображение, полученное в рефлексе типа  $\{111\}\text{Ni}_3\text{Al}$ ; б – микроэлектроннограмма к а, полученная с большой области.

[3], где указано, что эта величина приближается к теоретической прочности чистого  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Эти же авторы [4] предлагают оценивать локальные внутренние напряжения по другой приближенной формуле:  $\sigma_{\text{лок}} \approx E \left( \frac{\Delta h}{2} \right) \chi_{ij}$ , расширяя границы приближений к теоретической прочности на сдвиг до  $E/80$ , которая, как известно, в модели Френкеля определяется как  $\frac{G}{\tau_c} = 2\pi$ , где  $\tau_c$  критическое сдвиговое напряжение [15]. Однако, во-первых, теоретическая прочность кристалла на сдвиг рассчитывается из учета его бездефектности, и, с этой точки зрения, сравнение с наноразмерным дефектным состоянием не совсем обосновано. А во-вторых, так же, как и в работах [2, 3] при расчетах напряжений в наноразмерном кристалле, прочность которого выше более чем в 10 раз, мы были вынуждены использовать упругие модули крупнокристаллического материала, а не наноразмерного. Значения упругих модулей наноразмерного  $\text{Ni}_3\text{Al}$  нам не удалось найти в литературе. К сожалению, мы не смогли получить эти данные с помощью нашего микроскопа, однако, такая процедура может быть выполнена непосредственно во время эксперимента в колонне современного электронного просвечивающего микроскопа. При проведении расчетов нам не удалось учесть текстурированность материала после ИПД сдвигом под давлением, и, соответственно, появление анизотропии упругих модулей, что также может быть получено с помощью современных микроскопов более высокого класса. Присутствие текстуры в сплавах после ИПД хорошо аттестуется с помощью рентгеноструктурного анализа (см. рис. 1).

Электронная микроскопия относится к разряду наиболее мощных наглядных локальных мето-



**Рис. 5.** Периодические контуры экстинкции в образце  $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$  после ИПД: а – темнопольное изображение контура в рефлексе  $+g = 111$ , б – светлопольное изображение; в – темнопольное изображение контура в рефлексе  $-g = -1-1-1$ ; г – распределение пластической составляющей напряжений кручения  $\sigma_{12, \text{пл}}$ , МПа.

дов исследования, точность которого определяется возможностями и уровнем прибора. В нашем случае, ограниченные возможности электронного просвечивающего микроскопа JEM-200CX позволили получить, лишь качественную оценку напряжений в кристаллической решетке исследуемых образцов. Однако полученное наглядное свидетельство присутствия таких напряжений может быть использовано в комплексном анализе в совокупности с другими методами исследования.

На рис. 6 приведено несколько пар дифракционных линий исследованных образцов, использованных для расчетов.

Параметры для расчета степени дальнего порядка  $\gamma'$ -фазы приведены в табл. 2. Результаты рентгеноструктурного анализа приведены в табл. 3, 4. Результаты расчета степени дальнего порядка и параметра кристаллической решетки исследованных сплавов хорошо согласуются с данными, полученными в работах [9, 16]. Для оценки физического уширения рентгеновских линий была использована формула Коши  $\beta = B - b$ , где  $B$  – уширение дифракционной линии эталона,  $b$  – уширение дифракционной линии эксперимен-

тального образца. Для расчета были выбраны дифракционные линии, находящиеся в диапазоне углов  $2\theta < \pi/2$ , расчет которых согласно [10] позволяет разделить вклады в уширение от микронапряжений и измельчения зерен.

Оценка отношения уширения пары дифракционных линий (001/002) для исходных образцов показала соответствие отношению тангенсов углов, что характерно для крупнокристаллического состояния. Проведенное электронно-микроскопическое исследование показало, что исходные образцы действительно имеют крупнокристаллическую структуру с небольшой плотностью дислокаций, расположенных в теле зерна (см. рис. 2). После деформации структура перешла в наноразмерное состояние (см. рис. 3, 4). При расчете рентгеновской плотности материала было учтено процентное содержание легирующих элементов. По данным рентгеноструктурного анализа, легирование ниобием и титаном, входящими в позиции алюминия в кристаллической решетке интерметаллида  $Ni_3Al$ , оказывает влияние на рентгеновскую плотность соединения. Это связано с увеличением молекулярной массы соединения за счет большего атомного веса ниобия и титана. Рентгенометрическая плотность образца, легированного ниобием, увеличивается по сравнению с  $Ni_3AlTi$ . Интенсивная деформация приводит к дальнейшему увеличению рентгеновской плотности, и относительное изменение рентгеновской плотности при легировании ниобием также выше, чем при легировании титаном. На первый взгляд этот факт кажется противоречивым, так как известно, что интенсивная деформация должна приводить к увеличению плотности дефектов и увеличивать объем кристаллической решетки материала. В нашем случае в интерметаллидном упорядоченном соединении после деформации наблюдается уменьшение параметров его кристаллической решетки. Расчет зональных напряжений показал, что при легировании в кристаллической решетке  $Ni_3Al$  возникают значительные растягивающие напряжения, а при деформации – сжимающие. При этом после деформации в сплаве легированном ниобием сжимающие напряжения намного больше, чем в сплаве, легированном титаном, что объясняет более сильное увеличение рентгеновской плотности (табл. 3, 4). Напряжения второго рода (микродеформация) в сплаве легированном ниобием также выше, чем в сплаве, легированном титаном. После деформации в сплавах обнаружено значительное увеличение плотности дефектов и кривизны кристаллической решетки. По порядку величины полученные результаты для сплава, легированного титаном, согласуются с данными электронной микроскопии.

Заметное влияние на остаточное электросопротивление металлов и сплавов оказывают искаже-

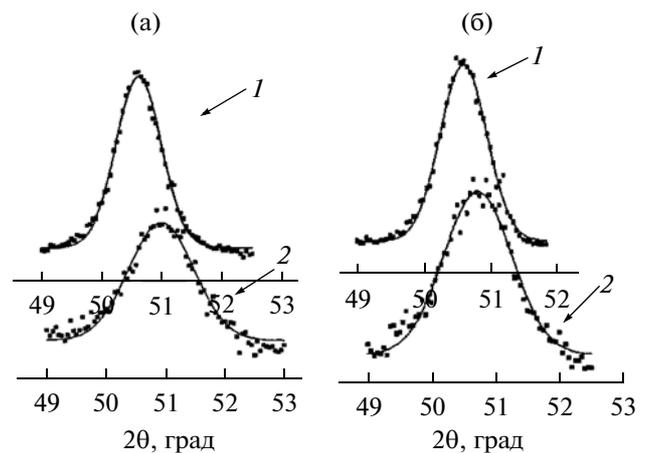


Рис. 6. Пары дифракционных линий исследованных сплавов, 1 – исходное состояние, 2 – после ИПД: а –  $Ni_3(Al, Nb)$ ; б –  $Ni_3(Al, Ti)$ .

ния, вызываемые напряженным состоянием материала. Например, при всестороннем сжатии у большинства металлов удельное сопротивление уменьшается. Это объясняется сближением атомов и уменьшением амплитуды тепловых колеба-

Таблица 2. Параметры для расчета степени дальнего порядка в исследованных сплавах

Параметры	$Ni_3Al$	$Ni_3(Al, Nb)$	$Ni_3(Al, Ti)$
$I_{001}$	627.6	33.5	50.55
$I_{002}$	2918.7	1052.9	940.02
$2\theta_{001}$	24.9	24.6	24.6
$2\theta_{002}$	51.1	50.6	50.5
$\sin\theta_{001}/\lambda$	0.10	0.14	0.14
$\sin\theta_{002}/\lambda$	0.28	0.28	0.28
$f_{Ni_{001}}$	5.249	5.336	5.336
$f_{(Al)_{001}}$	3.330	–	–
$f_{(Al + Ti)_{001}}$	–	–	9.291
$f_{(Al + Nb)_{001}}$	–	10.480	–
$f_{Ni_{002}}$	2.636	2.590	2.590
$f_{(Al)_{002}}$	1.495	–	–
$f_{(Al + Ti)_{002}}$	–	–	3.970
$f_{(Al + Nb)_{002}}$	–	4.971	–
$M_{Ni_{001}}$	0.011	0.011	0.011
$M_{(Al)_{001}}$	0.024	–	–
$M_{Ni_{002}}$	0.044	0.043	0.043
$M_{(Al)_{002}}$	0.095	–	–
$M_{(Al + Ti)_{001}}$	–	–	0.035
$M_{(Al + Nb)_{001}}$	–	0.042	–
$M_{(Al + Ti)_{002}}$	–	–	0.142
$M_{(Al + Nb)_{002}}$	–	0.144	–

**Таблица 3.** Сводные результаты PCA исследованных сплавов

Параметры	Ni <sub>3</sub> Al	Ni <sub>3</sub> (Al, Nb)	Ni <sub>3</sub> (Al, Ti)	Ni <sub>3</sub> (Al, Nb) после ИПД	Ni <sub>3</sub> (Al, Ti) после ИПД
Параметр кристаллической решетки $\gamma'$ -фазы, $\pm 0.0001$ нм	0.35741	0.35993	0.36011	0.35795	0.35989
Полуширина линии (100), град	0.5	0.3	0.4	—	—
Полуширина линии (200), град	0.9	0.8	0.8	1.6	1.4
Рентгеновская плотность материала, г/см <sup>3</sup>	7.38	7.81	7.44	7.94	7.46
Относительное изменение рентгеновской плотности, %	—	Ni <sub>3</sub> Al/Ni <sub>3</sub> (Al, Nb) 5.8	Ni <sub>3</sub> Al/Ni <sub>3</sub> (Al, Ti) 0.8	Исх/ИПД 1.6	Исх/ИПД 0.26
Степень дальнего порядка $\gamma'$ -фазы, $S$	0.98	0.94	0.97	—	—
Плотность дислокаций, см <sup>-2</sup>	$8 \times 10^9$	$2.8 \times 10^9$	$4.8 \times 10^9$	$8 \times 10^{13}$	$2 \times 10^{13}$
Радиус кривизны кручения кристаллической решетки, мкм	2500	7100	4100	0.24	0.095

**Таблица 4.** Микро- и макронапряжения в исследованных сплавах после легирования и ИПД

Состояние материала	Зональные напряжения $\sigma_1 + \sigma_2$ , МПа	Относительная микродеформация $\Delta a/a$ , %	Средний размер ОКР, нм
Ni <sub>3</sub> Al/Ni <sub>3</sub> (Al, Ti)	399	3.5	—
Ni <sub>3</sub> Al/Ni <sub>3</sub> (Al, Nb)	364	8	—
Ni <sub>3</sub> (Al, Nb) После ИПД/исх.	-508	—	12
Ni <sub>3</sub> (Al, Ti) После ИПД/исх.	-168	—	18

ний решетки. Различные дефекты структуры, в первую очередь вакансии и внедренные атомы, увеличивают удельное электросопротивление материала. [14]. В работе [17] после деформации сдвигом под давлением интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al было обнаружено образование наноразмерной структуры, сопровождающееся значительным повышением остаточного электросопротивления и ростом напряжений. В данной работе мы также обнару-

жили увеличение остаточного электросопротивления в наноразмерных сплавах после интенсивной деформации, что можно связать с накоплением, в первую очередь, точечных дефектов.

Результаты измерения электросопротивления приведены в табл. 5. Видно, что интерметаллид Ni<sub>3</sub>Al отличается достаточно высокой степенью совершенства. Как известно, этот материал обладает свойством антиструктурной замены атомов

**Таблица 5.** Результаты измерения электросопротивления

Состояние материала	$\rho_{300}$ , $10^{-3}$ Ом	$\rho_{4.2}$ , $10^{-3}$ Ом	RRR = $\rho_{300}/\rho_{4.2}$
Исходное Ni <sub>3</sub> Al	0.1565	0.097	1.6
Исходное Ni <sub>3</sub> (Al, Ti)	0.942	0.364	2.586
Исходное Ni <sub>3</sub> (Al, Nb)	1.045	0.235	4.46
После ИПД Ni <sub>3</sub> (Al, Nb)	14.79	12.75	1.16
После ИПД Ni <sub>3</sub> (Al, Ti)	8.954	6.022	1.49

(т.е. при отходе от стехиометрического состава атомы никеля входят в позиции атомов алюминия и наоборот) [9]. Легирование элементами замещения – титаном и ниобием также дает кристаллическую решетку без образования вакансий, при этом можно сказать, что интенсивная деформация меняет степень совершенства исследуемых материалов, создавая эти точечные дефекты.

## ВЫВОДЫ

1. Показано, что проведение комплексного исследования, дает более полную картину искажений и дефектности кристаллической решетки материалов после легирования и воздействия больших пластических деформаций.

2. Обнаружено, что легирование титаном и ниобием незначительно снижает степень дальнего порядка кубической фазы  $\gamma'$ -фазы ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) и вносит большие растягивающие напряжения в ее кристаллическую решетку. Степень совершенства кристаллов при легировании ниобием выше, чем при легировании титаном.

3. Установлено, что интенсивная деформация вызывает сжимающие напряжения и увеличение рентгенографической плотности исследованных сплавов. В сплавах обнаружено значительное увеличение плотности дефектов и кривизны кристаллической решетки. При интенсивной деформации интерметаллида  $\text{Ni}_3(\text{Al}, X)$ , где  $X = \text{Ti}, \text{Nb}$ , происходит образование наноразмерной структуры, с размером фрагментов порядка 20–40 нм, при этом полного разупорядочения фазы  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) не обнаружено.

Работа выполнена по бюджетной теме ИМФ УрО РАН “Кристалл” № 01201463333 с частичной поддержкой грантов РФФИ: № 14-08-00108, № 12-03-01118, Минобрнауки № 1362.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. М: Металлургия, 1973. 584 с.
2. Киселева С.Ф., Попова Н.А., Конева Н.А., Козлов Э.В. Распределение внутренних напряжения и плотности запасенной энергии внутри отдельного зерна деформированного поликристалла // Письма о материалах. 2012. Т. 2. С. 84–89.
3. Тюменцев А.Н., Пинжин Ю.П., Коротаев А.Д., Третьяк М.В., Исламгалиев Р.К., Валиев Р.З. Электронно-микроскопическое исследование границ зерен в ультрамелкозернистом никеле, полученном интенсивной пластической деформацией // ФММ. 1998. Т. 86. Вып. 6. С. 110–120.
4. Korotaev A.D., Tyumentsev A.N., Litovchenko I.Yu. Defect structure and stress field in the zones of deformation localization in high-strength metallic alloys // Phys. Met. Metall. 2000. V. 90. Suppl. 1. P. S36–S47.
5. Казанцева Н.В. Образование метастабильных фаз в сплавах на основе алюминидов титана и никеля при экстремальном воздействии и их влияние на механические свойства // Перспективные материалы. 2012. № 1. С. 5–17.
6. Казанцева Н.В., Бахтеева Н.Д., Гринберг Б.А., Гуляева Н.П., Сударева С.В., Шорохов Е.В., Демаков С.Л., Попов А.А., Немченко А.В. Исследование влияния импульсного ударного нагружения на структуру и свойства жаропрочного сплава на основе  $\text{Ni}_3\text{Al}$  // Вопр. материаловедения. 2002. Т. 29. № 1 С. 235–247.
7. Казанцева Н.В., Гринберг Б.А., Шорохов Е.В., Пирогов А.Н., Дорофеев Ю.А. Фазовые превращения в никелевом суперсплаве после ударно-волнового нагружения // ФММ. 2005. Т. 99. № 5. С. 1–10.
8. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000. 272 с.
9. Степанова Н.Н., Ринкевич А.Б., Митрохин Ю.С. Физические свойства  $\text{Ni}_3\text{Al}$  легированного третьим элементом. Эксперимент и моделирование. Екатеринбург: УрО РАН, 2010. 174 с.
10. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Наука, 1961. 600 с.
11. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. М: Металлургия, 1970, 2-е изд. 366 с.
12. Stoekiger G.R., Neumann J.P. Determination of the order in the intermetallic phase  $\text{Ni}_3\text{Al}$  as a function of temperature // J. Appl. Cryst. 1970. V. 3. P. 32–38.
13. International Tables for Crystallography. 2006. V.C. Ch 4.3. P. 259–262.
14. Данилов С.Е., Арбузов В.Л., Казанцев В.А. Точечные дефекты при облучении и деформации и их влияние на расслоение и ктр инварных сплавов // Вопр. атомной науки и техники. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2009. Т. 94. № 4-2. С. 140–144.
15. Букреева К.А., Искандаров А.М., Дмитриев С.В., Утепов У., Мулюков Р.Р. Теоретическая прочность на сдвиг ОЦК- и ГПУ металлов // ФТТ. 2014. Т. 56. Вып. 3. С. 417–422.
16. Mohan Rao P.V., Satyanarayana Murthy K., Suryanarayana S.V., Nagender Naidu S.V. Effect of Ternary Additions on the Room Temperature Lattice Parameter of  $\text{Ni}_3\text{Al}$  // Phys. Stat. Sol. A. 1992. V. 133. P. 231–235.
17. Korznikov A., Dimitrov O., Quivy A., Korznikova G., Devaud J., Valiev R. Influence of Small Amounts of Boron on the Structural Evolution of Nanocrystalline  $\text{Ni}_3\text{Al}$  During Thermal Treatments // J. Phys. IV Colloque C7, supplement au Journal de Physique 111. 1995. V. 5. C7-271-C7-275.