

СОДЕРЖАНИЕ

Том 123, номер 9, 2022

Электрические и магнитные свойства

- Материаловедение современных технических сверхпроводящих материалов
А. С. Цаплева, И. М. Абдюханов, В. И. Панцырный, М. В. Алексеев, Д. Н. Раков 897
- Магнитокалорический эффект в нестехиометрических соединениях ErM_2Mn_x
($M = \text{Ni, Co, Fe}$)
А. А. Инишев, Е. Г. Герасимов, П. Б. Терентьев, В. С. Гавико, Н. В. Мушников 929
- Температурные зависимости высокочастотного электрического импеданса аморфных проводов на основе кобальта с неоднородной магнитной структурой
А. А. Моисеев, М. С. Деревянко, Д. А. Букреев, Г. В. Захаров, А. В. Семиров 935
- Квадрупольное упорядочение и обратный магнитокалорический эффект в магнетике с биквадратичным обменом и спином $S = 1$
Е. Е. Кокорина, М. В. Медведев 939
- Моделирование и экспериментальное изучение частотных зависимостей импеданса композитных проводов
Д. А. Букреев, М. С. Деревянко, А. А. Моисеев, В. О. Кудрявцев, Г. В. Курляндская, А. В. Семиров 949

Структура, фазовые превращения и диффузия

- Влияние ультразвуковой электроимпульсной ударной обработки на микроструктуру, фазовый состав и микротвердость ЭЛС-соединения 3D-напечатанного сплава Ti-6Al-4V
О. Б. Первалова, А. В. Панин, Е. Н. Боянгин, С. А. Мартынов 955
- Влияние исходного состояния на эволюцию структуры гафниевой бронзы при старении
Р. М. Фалахутдинов, В. В. Попов, Е. Н. Попова, А. В. Столбовский, Е. В. Шорохов, К. В. Гаан 962
- Структурные изменения при нагреве в аустенитной нержавеющей стали, полученной методом селективного лазерного плавления
В. И. Зельдович, И. В. Хомская, А. Э. Хейфец, Д. Н. Абдуллина 971
- Тонкая структура MgB_2 , легированного Y и Gd
Е. И. Кузнецова, Т. П. Криницина, Ю. В. Блинова, А. С. Цаплева, И. М. Абдюханов, М. В. Дегтярев 978

Прочность и пластичность

- Нейтрон-дифракционное исследование влияния закреплений и термообработки на остаточные напряжения в стальном сварном шве
И. Д. Карпов, В. Т. Эм, И. Г. Карпов, А. В. Ильин 986
- Структурное упрочнение быстрорежущей стали
И. К. Купалова 996
- Улучшение прочностных характеристик сплава Zr-2.5\% Nb ротационной ковкой
С. О. Рогачев, В. А. Андреев, М. В. Горшенков, Д. В. Тен, А. С. Кузнецова, А. Б. Щербаков 1002

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА**

УДК 538.945

**МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ
СВЕРХПРОВОДЯЩИХ МАТЕРИАЛОВ**© 2022 г. А. С. Цаплева^а, *, И. М. Абдуханов^а, В. И. Панцырный^а, М. В. Алексеев^а, Д. Н. Раков^а^аАО «ВНИИНМ», ул. Рогова, 5а, Москва, 620990 Россия

*e-mail: astsapleva@bochvar.ru

Поступила в редакцию 28.05.2022 г.

После доработки 08.06.2022 г.

Принята к публикации 08.06.2022 г.

Проведен обзор современного состояния разработок как низкотемпературных сверхпроводников на основе Nb₃Sn, так и высокотемпературных сверхпроводников. Проанализировано влияние способа изготовления и состава легирующих элементов на микроструктуру сверхпроводящего слоя и токнесущую способность сверхпроводников на основе Nb₃Sn и высокотемпературных сверхпроводников 2-го поколения на основе иттриевых и висмутовых купратов, диборида магния и железосодержащих соединений.

Ключевые слова: сверхпроводники, ВТСП, Nb₃Sn, MgB₂, пниктиды

DOI: 10.31857/S0015323022090121

ВВЕДЕНИЕ

Явление сверхпроводимости, открытое в 1911 г. Камерлинг-Оннесом, вот уже в течение 100 лет является предметом глубокого изучения физиков и инженеров всего мира. Это свойство материалов уже обнаружено более чем у тысячи металлов, сплавов и химических соединений с различными типами кристаллической структуры. К ним относятся интерметаллические соединения со структурой A-15, фазы Шевреля (PbMo₆S₈), фулероны (RbCs₂C₆₀), купраты, диборид магния, железосодержащие пниктиды (SmFeAsO_{0.85}), железосодержащие халькогениды (Na_xFe₂Se₂), материалы на основе BiS₂ (YbO_{0.5}F_{0.5}BiS₂) и т.д. [1–11].

Сверхпроводящие соединения/сверхпроводники можно разделить на две большие группы: низкотемпературные (НТСП, рабочая температура 4.2 К и ниже) и высокотемпературные (ВТСП).

Основой проявления эффекта сверхпроводимости в металлах и сплавах является формирование в материале условий взаимодействия ионов кристаллической решетки с электронами проводимости, при которых становится энергетически выгодным образование корреляционно связанных пар электронов, так называемых куперовских пар. Открытие сверхпроводимости в соединениях Y–Ba–Cu–O, MgB₂, железосодержащих соединениях вызвало необходимость продолжения фундаментальных исследований механизма эффекта сверхпроводимости.

Другими параметрами, кроме критической температуры, определяющими переход вещества в сверхпроводящее состояние, являются величина критического магнитного поля (B_{c2} – значение напряженности магнитного поля, выше которого происходит переход сверхпроводника из сверхпроводящего в нормальное состояние при постоянном токе и температуре) и критический ток (I_c – величина тока, ниже которого в сверхпроводнике отсутствует сопротивление при постоянной температуре и магнитном поле). Именно комплекс этих параметров и определяет потенциал применения того или иного сверхпроводника в технике.

На практике только малая часть сверхпроводящих соединений в виде удобных для применения лент, единичных проводов (стрендов, сверхпроводников), многопроволочных кабелей используется при создании технических устройств. Для коммерческого применения кроме критических параметров важны как стоимость изготовления самих сверхпроводников, так и стоимость эксплуатации сверхпроводящих систем.

Коммерческое промышленное производство низкотемпературных сверхпроводников на основе деформируемого сплава Nb–Ti и интерметаллического соединения Nb₃Sn [12] было организовано уже в конце 1970-х гг. и сейчас развивается во многих странах мира.

Тем не менее, до сих пор множество вопросов по технологии получения технических сверхпро-

водников остается нерешенными. Это обусловлено постоянно возрастающими требованиями разработчиков магнитных систем на основе сверхпроводников. Например, для создания магнитной системы Будущего Кругового Коллайдера (ФСС, ЦЕРН) по оценкам разработчиков потребуется более 9000 т НТСП на основе Nb_3Sn и $NbTi$. А именно, необходимы длинномерные технические сверхпроводники на основе Nb_3Sn с плотностью критического тока более 1500 А/мм^2 во внешнем магнитном поле 16 Тл при температуре 4.2 К.

В магнитной системе медицинских магнито-резонансных томографов сейчас используются $NbTi$ сверхпроводники, как наиболее дешевые из всех. Но уже рассматриваются конструкции томографов с использованием обмоточных материалов на основе MgB_2 и ВТСП [13–15]. В магнитной системе Кругового электрон-позитронного коллайдера (СЕРС, Китай) планируется использовать сильнопольные железосодержащие сверхпроводники [16, 17].

Для ВТСП основными лимитирующими параметрами являются не только критические свойства сверхпроводников, которые, благодаря более чем 20-летним интенсивным научным исследованиям, достигли высокого уровня, в частности, для перовскитных ВТСП на основе соединения $RBa_2Cu_3O_x$ (R-123, где $R = Y, Dy, Sm, Gd$ или другой редкоземельный элемент (РЗЭ)), но и вопросы их стоимости и технологичности.

В настоящем обзоре представлены современные аспекты материаловедения технических сверхпроводников на основе Nb_3Sn , сверхпроводников на основе пниктидов, диборида магния и ВТСП-2. На основе анализа литературных данных и собственных исследований сотрудников АО “ВНИИНМ” показано влияние архитектуры сверхпроводника, способа изготовления и состава легирующих элементов на микроструктуру сверхпроводящего слоя и свойства технических сверхпроводников.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ СВЕРХПРОВОДНИКИ НА ОСНОВЕ Nb_3Sn

Особенностью этих материалов является образование сверхпроводящего соединения внутри готового провода при проведении диффузионной термообработки.

Для изготовления сверхпроводников на основе Nb_3Sn используют “бронзовый” метод, метод внутреннего источника олова и “порошок в трубе” (PIT) [18–22]. Сверхпроводящая фаза Nb_3Sn – фаза типа A15 – во всех этих методах образуется путем диффузии Sn из оловянной бронзы в интервале температур $650–725^\circ\text{C}$. В работах [23–25] анализируются особенности образования соединения

Nb_3Sn в сверхпроводниках, изготовленных по разным технологиям. Для синтеза сверхпроводящего соединения во всех случаях проводят ступенчатые термообработки, первые ступени которых предназначены, например, в методе внутреннего источника олова, для образования высокооловянной бронзы с целью недопущения жидкофазной реакции между оловом и ниобием в конструкции сверхпроводника. В “бронзовом” методе на первой ступени, при температуре около 575°C , идет процесс образования мелкозернистой Nb_3Sn , вторая же ступень необходима для образования стехиометричного соединения. При этом важным является подбор длительности и температуры этой стадии термообработки для того, чтобы сверхпроводник в целом обладал требуемой токонесущей способностью. Рост слоя Nb_3Sn -фазы в сверхпроводниках, полученных по “бронзовой” технологии и отличающихся расположением ниобиевых волокон, обсуждается в работе [26]. Авторы работ [23–25] указывают на то, что при температуре термообработки 675°C в трубных сверхпроводниках сначала может образовываться промежуточные соединения $NbSn_2$ и Nb_6Sn_5 . В сверхпроводниках, полученных методом PIT, в качестве источника олова могут использоваться соединения Cu_6Sn_5 и $NbSn_2$, и образование Nb_3Sn в обоих случаях также идет после синтеза промежуточной фазы Nb_6Sn_5 .

“Бронзовый” метод был использован в России для получения сверхпроводников на основе Nb_3Sn для тороидального магнита Т-15 [27] и тороидальных катушек Международного термоядерного реактора ИТЭР. Этот метод характеризуется высокой технологичностью, масштабируемостью, например, длина единичного куска может достигать 30 км. Электрофизические свойства таких сверхпроводников характеризуются стабильностью по длине, при этом величина плотности критического тока сверхпроводников ограничена [28–30]. Это связано тем, что содержание олова в бронзовой матрице не может превышать 16–18 мас. % Sn. Бронзы со столь высоким содержанием олова относятся к литейным, сложно деформируемым. Особенностью их структуры является присутствие сетки из хрупкого эвтектоида (рис. 1). Для того, чтобы избежать ее формирования используют различные способы плавки бронзовых слитков, например, так называемый дуплекс-процесс, включающий в себя индукционную плавку и последующий вакуумно-дуговой переплав, или распыление из расплава (osprey – метод) [31–33].

Для изготовления сверхпроводников с более высокой токонесущей способностью используют методы внутреннего источника олова и “порошок в трубе”. Главное их преимущество заключается в достижении более высокого соотношения

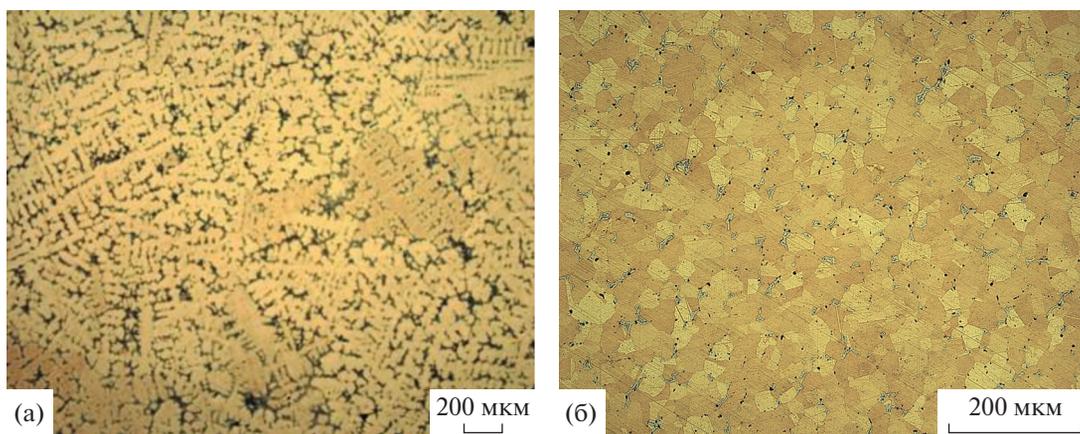


Рис. 1. Микроструктура слитков бронзы Cu–14 мас. % Sn, полученных дуплекс-процессом (а) и по osprey-методу (б).

Sn/Cu по сравнению с “бронзовым” методом. Максимальная плотность критического тока, достигнутая в сверхпроводниках, полученных методом внутреннего источника олова, более 3000 A/mm^2 в магнитном поле 12 Тл при температуре 4.2 К [34]. Следует отметить, что изготовление сверхпроводников этими методами связано с решением множества технологических задач. Так, присутствие легкоплавкого олова в композиционном проводе определяет процесс его получения: исключают операции экструзии с предварительным нагревом, возможно использование только холодной деформации финальной композиционной заготовки, что затрудняет достижение металлургической связи между ее элементами. Применение метода “порошок в трубе” подразумевает комбинацию в одном проводе и порошка, как правило, состоящего из отдельных твердых частиц, и компактных пластичных металлических материалов с гораздо меньшей твердостью. При этом конечной целью является получение из исходных компактных заготовок, сравнительно большого поперечного сечения (размером в десятки и сотни миллиметров), длинных проводов или лент с малым поперечным сечением (0.1–5 мм), пригодных для намотки магнитных систем. Это вызывает необходимость разработки специальных приемов совместной пластической деформации столь разнородных материалов в составе одного сложного композита, и методов обеспечения требуемой плотности и равномерности заполнения композиционныхборок порошком со специально подобранным гранулометрическим составом.

Конструкции сверхпроводников на основе Nb_3Sn , полученные тремя способами, отличаются. При использовании “бронзового” метода сверхпроводящую часть провода составляют единичные ниобиевые волокна, расположенные в бронзовой матрице. Эта часть отделяется от медной стабилизирующей оболочки барьером из Nb

или Ta или комбинации этих металлов. Размер сверхпроводящих Nb_3Sn волокон составляет от 2 до 5 мкм, в зависимости от диаметра готового стренда. Примеры поперечных сечений сверхпроводников представлен на рис. 2.

Конструкция сверхпроводников, изготовленных по методу внутреннего источника олова или “порошок в трубе”, характеризуется расположением в медной оболочке достаточно крупных от 20 до 120 мкм сверхпроводящих элементов, число которых составляет от 37 до 1300. Барьер, отделяющий волокна от медной матрицы, может окружать как каждый субэлемент по отдельности – в этом случае его называют распределенным диффузионным барьером, так и быть общим для всех. Примеры поперечных сечений сверхпроводников представлены на рис. 3. Особенностью проводов таких конструкций является более высокий уровень гистерезисных потерь по сравнению со сверхпроводниками, полученными по “бронзовому” методу.

В зависимости от требований разработчиков магнитных систем к сверхпроводнику выбирается способ его изготовления.

Современные сверхпроводники на основе Nb_3Sn для новых проектов по созданию широкомасштабных устройств физики высоких энергий, таких как FCC, должны иметь, прежде всего, высокую токонесущую способность в сильных магнитных полях [35]. Для достижения требуемых характеристик подбирают не только способ изготовления сверхпроводника, дизайн конструкции, режим диффузионной термообработки готового сверхпроводника, но и легирующие элементы. Последний аспект в настоящее время приобрел наибольшее значение. Остановимся на нем подробнее.

Основными легирующими элементами, которые применяются для увеличения плотности критического тока (J_c) сверхпроводников Nb_3Sn ,

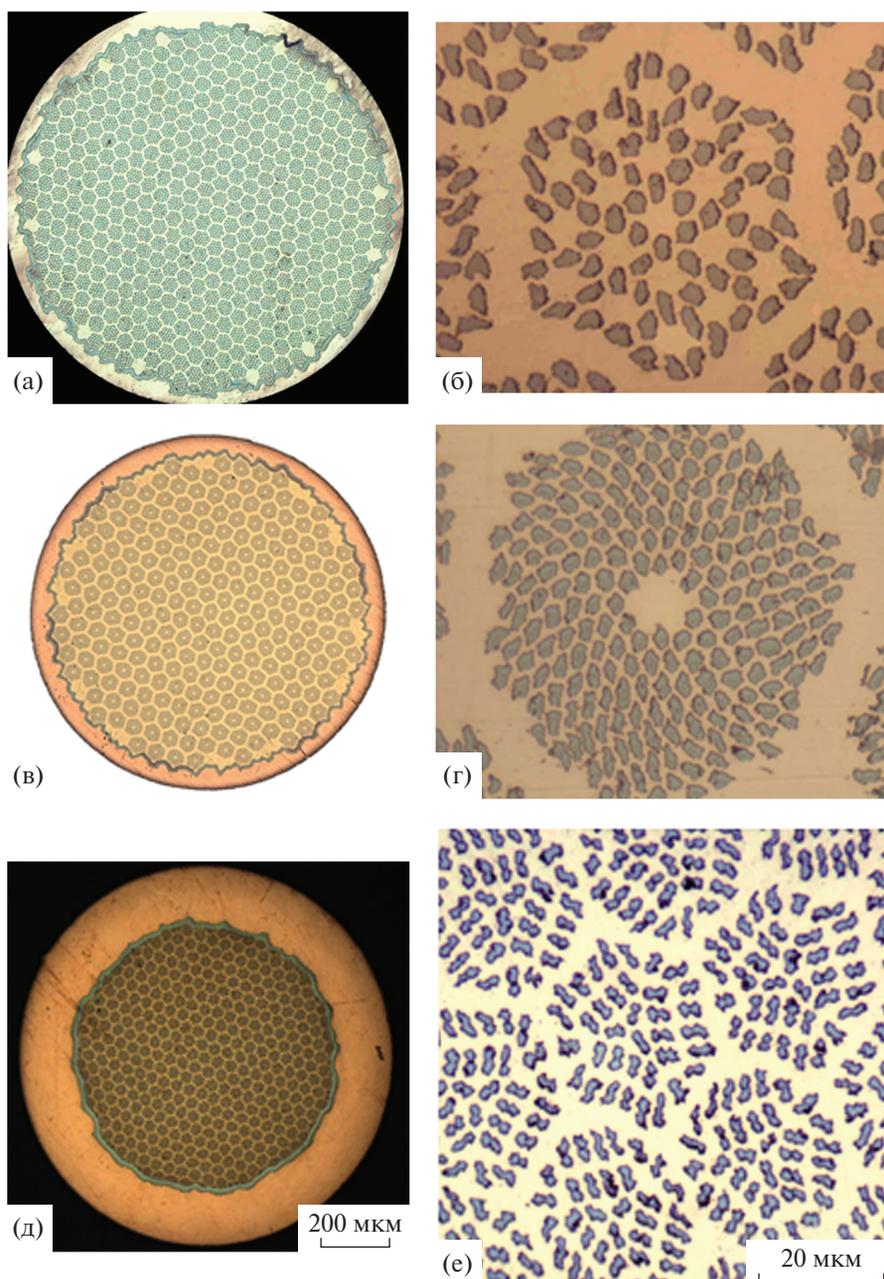


Рис. 2. Примеры поперечных сечений сверхпроводников Nb_3Sn (а, в, д), полученных “бронзовым” методом, и варианты расположения единичных ниобиевых волокон в бронзовой матрице (б, г, е) (рис. 2в и 2г в [31]).

являются титан и тантал. В ранних исследованиях показано, что легирование Ti и Ta позволяет увеличить верхнее критическое поле (B_{c2}) и способствует повышению J_c сверхпроводников на основе Nb_3Sn в сильных магнитных полях [36]. При легировании титаном оптимальным является его содержание в сверхпроводящем слое от 0.5 до 1 мас. % [37, 38].

Существуют различные методы введения Ti и Ta в сверхпроводящий слой как по отдельности, так и совместно.

Легирование Ti -сверхпроводящего слоя в сверхпроводниках, полученных “бронзовым” методом, осуществляют введением титана в бронзу или расположением в каждом ниобиевом волокне вставки из сплава $HT47$ [22, 39–41]. Установлено, что при использовании легированной Ti -бронзы сверхпроводящий слой растет быстрее, и J_c сверхпроводников в магнитном поле 12 Тл при температуре 4.2 К выше, чем у сверхпроводников, волокна которых содержат титан. В работе [42] указывается, что при использовании для получения

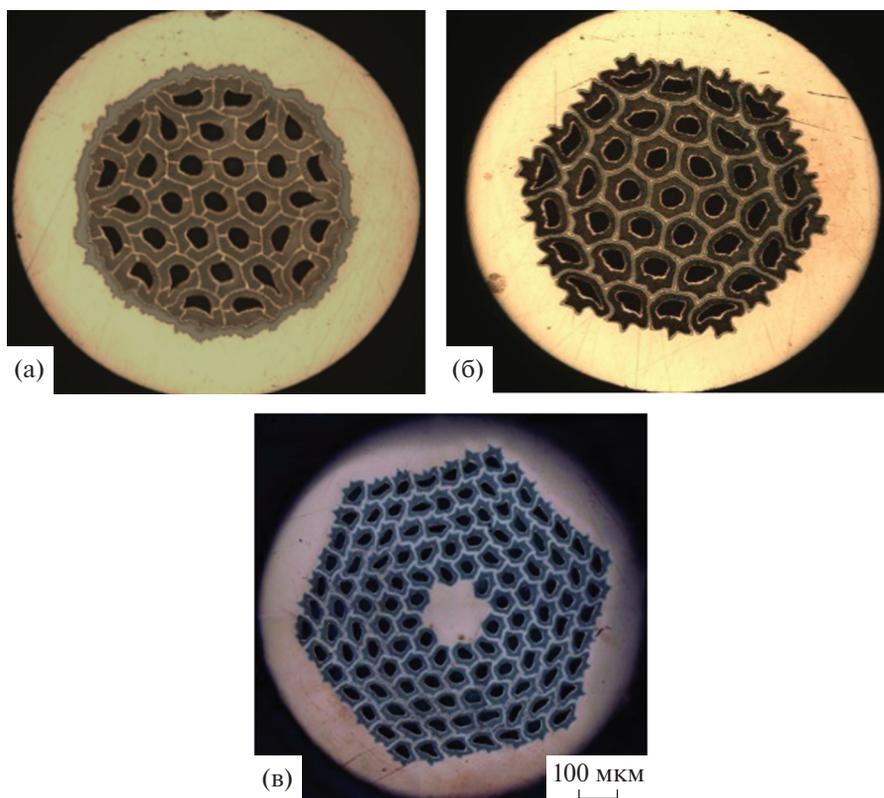


Рис. 3. Примеры поперечных сечений сверхпроводников на основе Nb_3Sn , полученных по методу внутреннего источника в АО “ВНИИНМ”: а – с общим диффузионным барьером; б, в – с распределенным диффузионным барьером.

сверхпроводников бронзы с 0.25 мас. % Ti содержание этого элемента в Nb_3Sn слое составляет 0.78 ат. %.

В случае изготовления сверхпроводников на основе Nb_3Sn методом внутреннего источника олова легирование Ti может быть осуществлено путем его введения в источник олова. Использование высокоомогенного сплава Sn–Ti приводит к повышению твердости оловянного сердечника и улучшает условия совместной деформации многоволоконного композита. Однако авторы работы [43] отмечают, что при легировании олова Ti наблюдается образование интерметаллидов, таких как Ti_6Sn_5 и $TiSn_2$, размер которых может достигать 50 мкм. Это приводит к сильным искажениям (и отчасти к разрушению) отдельных элементов сверхпроводника. Еще одним способом введения титана является расположение в каждом субэлементе сверхпроводника отдельных вставок из сплава HT47 или прутков HT47–HT50 среди прутков из чистого Nb или сплава Nb–Ta [44, 45]. Широкое использование легирования титаном связано с тем, что оптимальная температура диффузионной термообработки (высокотемпературная ступень) для достижения максимальных значений B_{c2} и J_c составляет $\sim 665^\circ C$.

Другим легирующим элементом в сверхпроводниках на основе Nb_3Sn , который повышает токонесущую способность в магнитных полях более 12 Тл, является тантал [46]. Содержание Ta для достижения высокой токонесущей способности сверхпроводников на основе Nb_3Sn должно составлять от 5 до 10 мас. % [37, 46].

В работе [47] показано, что при легировании ниобиевых волокон Ta в количестве 7.5 мас. % J_c сверхпроводников, полученных методом внутреннего источника олова, меняется от 1300 до 1800 А/мм², причем среднее ее значение – 1500–1600 А/мм².

В ряде работ рассматривается влияние совместного легирования Ti и Ta на токонесущую способность сверхпроводников на основе Nb_3Sn , полученных “бронзовым” методом и методом внутреннего источника олова. Установлено, что сверхпроводники, полученные “бронзовым” методом, имеют максимальные J_c и B_{c2} при содержании 7.5 мас. % Ta в ниобиевых волокнах и 0.25 мас. % Ti в бронзовой матрице [48, 49]. В работе [50] показано, что изменение содержания тантала в волокнах с 3.5 до 7.0 мас. % при содержании титана в бронзе 0.25 мас. % не приводит к существенному снижению J_c в диапазоне магнит-

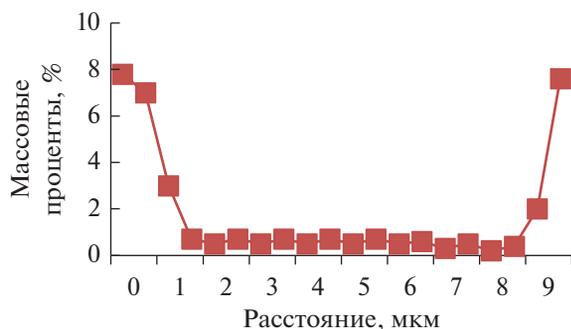


Рис. 4. Распределение Ti в волокне из Nb 7.5 мас. % Ta. По материалам работы [52].

ных полей от 12 до 18 Тл. Это связано со снижением содержания олова в слое при увеличении концентрации тантала. Учеными проведены исследования свойств сверхпроводников, полученных методом внутреннего источника олова и легированных 7.5 мас. % Ta, 1 мас. % Ti совместно, и сверхпроводников, легированных только титаном или только танталом в количестве 1.2 мас. % Ti и 7.5 мас. % Ta соответственно [51]. Показано, что сверхпроводники, легированные титаном, обладают большими значениями B_{c2} (рассчитанными из функции Крамера) при меньших концентрациях Sn в Nb_3Sn слое. J_c образцов, легированных только Ti или Ta и термообработанных по режиму 665°C в течение 48–50 ч, в магнитном поле 12 Тл при температуре 4.2 К практически одинакова (3009 и 2987 А/мм²). При совместном легировании этими элементами J_c достигает 2818 А/мм², и эти образцы имеют наибольшее B_{c2} – 26.8 Тл.

Изучение распределения Ti внутри волокна, легированного 7.5 мас. % Ta, после термообработки стренда по ступенчатому режиму 185°C, 24 ч + 340°C, 48 ч + 700°C, 30–100 ч, показало, что его концентрация на границе волокна доходит до 8 мас. % и стремительно падает до 0.2–0.4 мас. % в центре, на расстоянии 2 мкм от края волокна (рис. 4) [52]. При этом, несмотря на довольно большой размер волокна, равный 9 мкм, волокно, во-первых, полностью прорабатывается, а, во-вторых, Ti в нем относительно равномерно распределяется по всему сечению, кроме области периферии.

Проанализировав рост Nb_3Sn -слоя на образцах с различным типом легирования, авторы установили, что легирование Ti увеличивает скорость роста и толщину сверхпроводящего слоя по сравнению с легированием Ta. При этом увеличение доли Ti до 2 мас. % приводит к образованию вокруг волокон соединений Nb–Ti–Cu–Sn (Ti Nausite), которые замедляют диффузию Sn и Ti, на образце с 1 мас. % Ti этого эффекта не обнаружено.

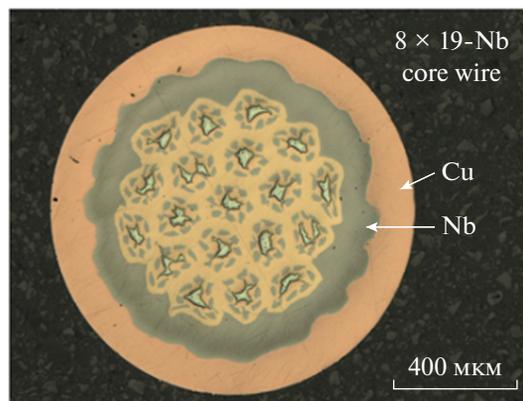


Рис. 5. Поперечное сечение стренда с латунной матрицей Cu–15 мас. % Zn [54].

Результаты исследования, представленные в [53], свидетельствуют о снижении J_c при легировании сверхпроводника совместно 7.5 мас. % Ta и 0.5 мас. % Ti до 2622 А/мм² (в магнитном поле 12 Тл при температуре 4.2 К) по сравнению с легированием 1 мас. % титана – 2872 А/мм². Величина B_{c2} в этих сверхпроводниках максимальна и составляет 24.6 Тл. Авторы работы полагают, что при оптимизации содержания титана и тантала, а также при подборе оптимального режима термообработки возможно достичь более высокой токонесущей способности сверхпроводника в магнитном поле 12 Тл.

В настоящее время для достижения требуемых для проекта FCC свойств сверхпроводников, в частности J_c , до величины более 1500 А/мм² в магнитном поле 16 Тл при температуре 4.2 К, активно ведется поиск новых легирующих элементов. В работе [54] рассмотрен сверхпроводник на основе Nb_3Sn , изготовленный с использованием латунной матрицы (Cu– 5 мас. % Zn). Легирование цинком известно с 1978 г., и ранее такие сверхпроводники получали “бронзовым” методом. Было установлено, что растворимость цинка в бронзе мала, и его введение снижает пластичность материала. В данной работе сообщается, что пластичность латуни хуже, а прочность почти вдвое выше, чем у меди. Однако при изготовлении экспериментальных образцов стренда, состоящих из 8 × 19 Nb/Cu субэлементов с распределенными источниками олова, легированными Ti, и диффузионным барьером (рис. 5), промежуточные термообработки при деформации не требовались.

В работах научной группы Университета Огайо отмечено, что в процессе диффузионной термообработки Zn активизирует диффузию олова в ниобий и ускоряет формирование слоя Nb_3Sn : его толщина на 60% больше, чем в образцах с медной матрицей при сходной морфологии

зеренной структуры. Следует отметить, что цинк не диффундирует в слой Nb_3Sn , а равномерно распределяется в матрице. Это улучшает механические свойства сверхпроводника, что важно при изготовлении обмотки магнита. На экспериментальных образцах наблюдается увеличение J_c в магнитном поле 15 Тл при температуре 4.2 К почти в два раза. При этом B_{c2} составляет около 25.5 Тл.

Совместное легирование медной матрицы германием (1 мас. %) и цинком (14 мас. %) позволяет увеличить токонесущую способность сверхпроводника в сильных магнитных полях по сравнению с проводами, содержащими только цинк [55]. Авторы исследования показали, что в этом случае германий диффундирует в ниобий без образования богатого Ge-слоя по границе волокон.

В настоящее время активно ведется поиск методов воздействия на структуру сверхпроводящего слоя с целью повышения его токонесущей способности [56]. В связи с этим появился интерес к методу создания наночастиц в сверхпроводящем слое в виде оксидов, которые могут являться эффективными центрами пиннинга флюксоидов. Эти частицы также могут препятствовать росту зерен сверхпроводящей фазы, если располагаются на границах зерна.

В работе [57] сообщается об исследовании модельных образцов, в которых ниобиевый слой размещали на подложке Si/SiO₂ и покрывали последовательно слоями Cu и Sn. Для изготовления ниобиевого слоя, легированного разными элементами и соединениями – Ti, Dy, Y, Sc, La и Al₂O₃, применили электронно-лучевое напыление. После последующих термообработок при температуре 700°C с разной длительностью удалось добиться J_c от 8000 до 14000 А/мм² в сверхпроводящем слое при легировании Sc и Sc + Al₂O₃. Эта величина получена путем аппроксимации зависимости J_c в 12 Тл (при температуре 4.2 К). Размер зерна Nb_3Sn был чрезвычайно мал, его среднее значение составило 20 нм.

В другой работе, посвященной методу оксидирования, были изготовлены многослойные стержни из фольг Nb + (Nb–1 ат. % Zr) и Nb + (Nb–2 ат. % Zr) [58]. Стержни с внешним слоем чистого ниобия оксидировали путем анодирования в растворе Na₂SO₄ + H₂O и последующей термообработки при температуре 1000°C в течение 60 с. Для образования Nb_3Sn слоя стержни погружали в расплав Sn–17 ат. % Cu при температуре 1050–1125°C. Исследование структуры сверхпроводящего слоя методами СЭМ и ТЭМ показало, что практически во всех зернах Nb_3Sn присутствовали включения ZrO₂, которые подавляли как рост этих зерен, так и увеличение толщины сверхпроводящего слоя.

В работе [59] сопоставлены три однотипные модельные конструкции сверхпроводников, отличающиеся типом легирования оловянного сердечника: Sn–1% Ti, Sn + Cu (оба сплава получены металлургическим способом) и Sn + SnO₂ (получен путем смешивания и компактирования порошков). Показано, что введение SnO₂ в источник олова не привело к снижению размера зерна Nb_3Sn при температурах термообработки ниже 1000°C, при этом оксидирование привело к меньшей проработке волокон. Максимальная J_c для образцов без SnO₂ составила ~800 А/мм², максимальная плотность тока сверхпроводящего слоя J_{cLayer} не превышала 3000 А/мм² (в магнитном поле 12 Тл при температуре 4.2 К).

В работах [60, 61] описываются способы оксидирования сплава Nb–1 мас. % Zr с образованием наноразмерных частиц оксидов ZrO₂ в Nb_3Sn слое за счет диффузии кислорода из порошка оксида олова, размещенного в сверхпроводнике. Поскольку металлургически оксидированный чистый Nb или сплав NbZr обладает плохой деформируемостью, в этой работе порошки ZrO, Nb₂O₅, SnO₂ нанометрического размера помещали непосредственно в трубку из сплава Nb–1 мас. % Zr. В образце с порошком SnO₂ удалось добиться измельчения зерен Nb_3Sn до 20–50 нм (средний размер зерна 36 нм) после термообработки при температуре 625°C в течение 800 ч. Проведенные исследования структуры сверхпроводящего слоя показали, что наночастицы ZrO₂ размещаются как внутри Nb_3Sn зерен, так и по границам. Измельчение микроструктуры Nb_3Sn слоя связано, во-первых, с тем, что включения ZrO₂ служат центрами зарождения Nb_3Sn зерен, что согласуется с работой [58], а во-вторых, препятствуют росту уже сформировавшихся зерен.

Это привело к повышению J_c сверхпроводящего слоя до 10600 А/мм² в магнитном поле 12 Тл при температуре 4.2 К [61].

Данное направление работ широко развивается. Так, в работах [62, 63] продемонстрировано, что замена чистого ниобия на сплав Nb–1 мас. % Zr приводит к появлению искусственных центров пиннинга и возрастанию плотности критического тока.

В работе [62] в конструкции модельного сверхпроводника оловянный пруток был заменен на пруток из сплава Sn–6 ат. % Ti. Сравнительное исследование зависимости намагниченности образцов с титаном и без него после отжига при температуре 650°C в течение 150 ч показало, что в процессе термообработки в образце с титаном менее 0.5 ат. % кислорода попало в сплав Nb–1 мас. % Zr по сравнению с 2 ат. % в образце без титана. Вероятно, в процессе термообработки олово и титан диффундируют в медь, при этом титан взаимо-

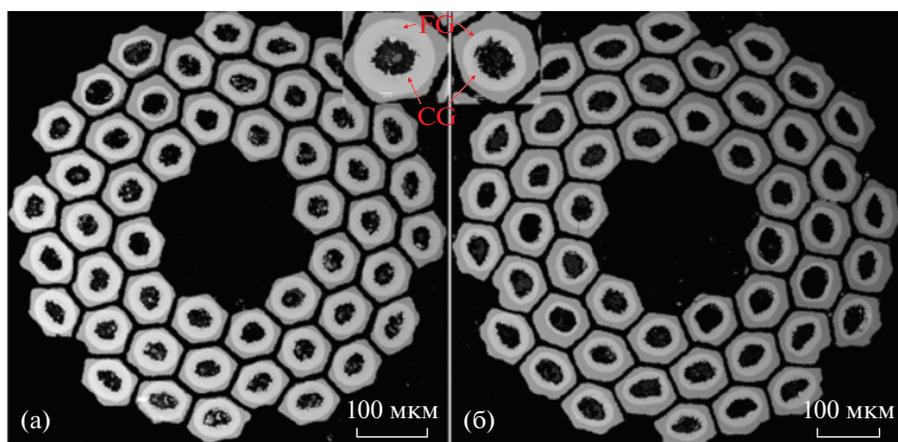


Рис. 6. Примеры поперечных сечений стрендов APC-A (а) и APC-B (б) после термообработки [64].

действует с кислородом из SnO_2 с образованием TiO_2 . Эта реакция идет быстрее, чем диффузия кислорода в сплав Nb–Zr. При этом TiO_2 не может быть восстановлен ниобием, поскольку титан имеет большее сродство к кислороду, чем ниобий, поэтому образовавшийся оксид не может служить источником ни титана, ни кислорода. Установлено, что введение титана в источник олова не приводит к увеличению ни J_c , ни B_{c2} . В работе [63] также показано, что совместное легирование сверхпроводника на основе Nb_3Sn , полученного по методу внутреннего источника олова, титаном и цирконием не приводит к увеличению J_c и B_{c2} .

Следующим этапом работы стало введение тантала в сплав Nb–Zr и использование полученного материала в качестве трубок для получения сверхпроводника методом “порошок в трубе”. В работе [64] представлены результаты исследования образцов стрендов, в которых использовали сплавы Nb–0.6 мас. % Zr–3 ат. % Ta (APC-A) и Nb–1 мас. % Zr–4 ат. % Ta (APC-B), в качестве

сердечника использовали смесь порошков Sn, Cu и SnO_2 . Примеры поперечных сечений сверхпроводников после термообработки представлены на рис. 6.

Результаты определения B_{c2} показали, что после термообработки при температуре 675°C в течение 300 ч его значение для сверхпроводника APC-B составляет 27.6 Тл, что на ~ 2 Тл выше, чем у стрендов, изготовленных по методу внутреннего источника олова. J_c сверхпроводящего слоя ($J_{c\text{Layer}}$) таких сверхпроводников выше по сравнению со стрендами, изготовленными по методу внутреннего источника олова (RRP), в диапазоне магнитных полей от 15 до 23 Тл (рис. 7).

Другая группа исследователей представила результаты изучения модельных сверхпроводников, в которых использовались сплавы Nb–1 мас. % Zr–7.5 мас. % Ta и Nb–1 мас. % Hf–7.5 мас. % Ta [65]. Были изготовлены сверхпроводники с оксидированием и без него, кислород вводился в стренд путем размещения порошка SnO_2 в смеси Cu–Sn. После термообработки по режиму 670°C , 100 ч была определена плотность критического тока в сверхпроводящем слое в модельных стрендах. Показано, что использование сплава ниобия, легированного танталом и гафнием, позволяет получить $J_c \sim 3710 \pm 1060 \text{ A/mm}^2$ в магнитном поле 16 Тл при температуре 4.2 К даже без использования оксидирования. Авторы объясняют это малым размером Nb_3Sn зерен и связью со структурой холоднотемпературных сплавов Nb–1 мас. % Zr–7.5 мас. % Ta и Nb–1 мас. % Hf–7.5 мас. % Ta. Присутствие SnO_2 приводит к уменьшению зерна Nb_3Sn от 68 до 55 нм. Авторы работы указывают на снижение деформируемости сплавов на основе ниобия по сравнению с чистым ниобием.

Еще одним оригинальным способом увеличения плотности критического тока является термо-

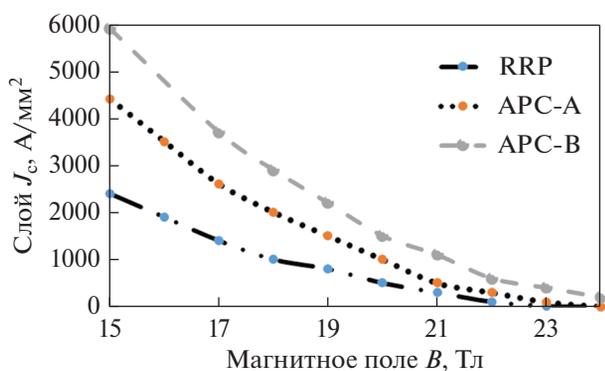


Рис. 7. J_c модельных проводников RRP, APC-A, APC-B. По материалам работы [64].

обработка в атмосфере водорода. Известно, что коэффициент диффузии водорода на несколько порядков выше, чем у других элементов. Например, для водорода и углерода $D \sim 10^{-3}$ и 10^{-8} см²/с соответственно, в Nb при 1000°C. Водород может быть внедрен в Nb₃Sn или посредством диффузии с поверхности проводника при финальном отжиге в атмосфере водорода, или путем короткого водородного отжига проводника, уже отожженного в вакууме или атмосфере аргона.

Экспериментальные данные в работе [66] показывают, что водородный отжиг, проведенный после диффузионного, позволил значительно увеличить J_c в сильных магнитных полях. В работе [25] также использовалась диффузионная термообработка в атмосфере водорода, что позволило значительно повысить J_c : на 25% в поле 14 Тл, на 80% в поле 16 Тл и на 15% в поле 18 Тл.

Максимальные критические токи в Nb₃SnH_x получены в интервале $0.03 < x < 0.05$. Главная причина увеличения плотности критического тока наводороженных сверхпроводников на основе Nb₃Sn в сильных магнитных полях состоит в увеличении B_{c2} . Малые количества растворенного водорода ($x = 0.05$) повышают B_{c2} в Nb₃SnH_x на 3–4 Тл, в то время как при $x > 0.25$ B_{c2} резко падает. Основная причина увеличения B_{c2} при низком содержании водорода в увеличении остаточного сопротивления при наводороживании. Уменьшение B_{c2} при $x > 0.25$ предположительно связано с резким падением T_c .

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВЕРХПРОВОДНИКИ

В январе 1986 г. швейцарские физики Иоганн Беднорц и Алекс Мюллер совершили открытие, обнаружив, что керамическое соединение La_{2-x}Ba_xCuO₄ имеет T_c равную 35 К [7]. Это послужило началом развития совершенно нового направления в исследовании сверхпроводящих материалов. На первоначальном этапе развитие получили высокотемпературные сверхпроводники 1-го поколения (ВТСП – 1), представляющие собой композиционные провода в оболочке из серебряных сплавов на основе соединения Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x (Bi-2223/Ag), а также на основе фаз Bi-2212 и YBa₂Cu₃O_x (Y-123) [67–70]. С начала 2000-х все больший вес приобретают ВТСП 2-го поколения (ВТСП-2).

ВТСП-2 представляют собой многослойные ленты шириной от 4 до ~40 мм (наиболее распространены ленты шириной 12 мм), состоящие из металлической основы, на которую нанесено несколько буферных слоев оксидной керамики, затем тонкий (~1–3 мкм) слой сверхпроводящего соединения RBa₂Cu₃O_x (R-123, где R = Y, Dy, Sm,

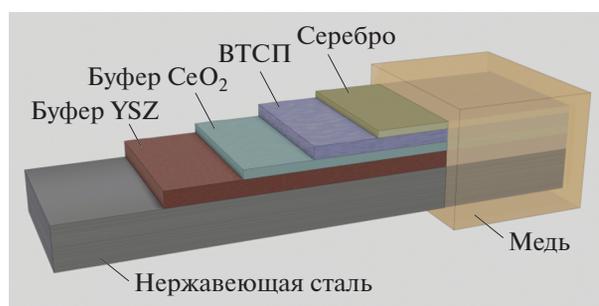


Рис. 8. Принципиальная конструкция ВТСП-2.

Gd или другой РЗЭ). Сверху эта многослойная конструкция покрыта защитным слоем серебра и шунтирующим слоем меди (рис. 8). Общая толщина лент может быть от 0.06 до ~0.2 мм. Главное условие при формировании ВТСП слоя – пленка R-123 должна быть текстурирована таким образом, чтобы кристаллографическое направление “с” было бы перпендикулярно плоскости ленты. Это связано с большой анизотропией свойств соединения R-123. Сверхпроводящий ток может проходить только в плоскости “ab”, которая должна соответствовать плоскости ленты. Одним из методов получения подложек является метод RABiTS, когда биаксиально текстурированная лента-подложка изготавливается путем холодной деформации (прокатки) и последующего текстурирующего отжига [71].

Для получения ВТСП-2 используют различные технологии. Наиболее распространенными из них являются:

- осаждение компонентов на подложке с последующим синтезом соединения R-123 из жидкой фазы (метод MOD – Metal Organic Deposition) [72];
- осаждение из паровой фазы (метод MOCVD – Metal Organic Chemical Vapour Deposition) [73–75];
- лазерное напыление пленки из керамических мишеней (PLD – Pulsed Laser Deposition) [75–78].

Помимо этих способов существуют или разрабатываются и другие [79–81]. Свойства ВТСП-2, получаемых разными способами, находятся примерно на одном уровне.

Базовой характеристикой ВТСП-2 является значение критического тока I_c при 77 К – температуре кипения жидкого азота при атмосферном давлении. В настоящее время значения I_c для лент шириной 12 мм составляют 300–700 А [72–82], в зависимости от производителя и от толщины ВТСП-слоя. Здесь надо отметить, что толщина ВТСП-пленки ограничена, поскольку с ее увеличением значения I_c выходят на насыщение, т.е. достигают предельного значения и далее не меняются. Эта толщина определяется технологией изготовления и обычно составляет 1.5–3.0 мкм.

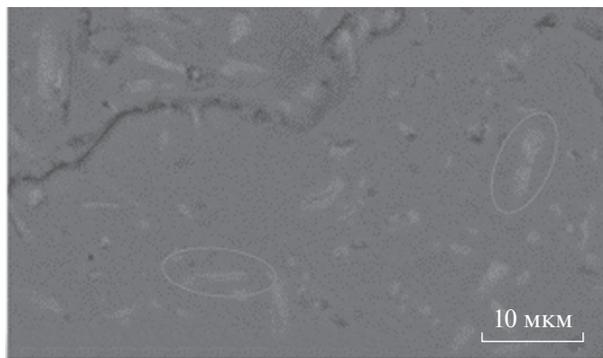


Рис. 9. СЭМ-фотография сечения псевдомонокристалла Y-123 с включениями Y-211 (вытянутые частицы, обведенные эллипсами) и ZrO_2 [89].

Магнитное поле оказывает отрицательное воздействие на ВТСП. Вследствие анизотропии соединения R-123, воздействие поля различно в зависимости от его ориентации. Технология получения ленты направлена на создание ВТСП слоя с максимально ориентированной текстурой фазы 123, вдоль плоскости ленты. Наиболее сильное негативное воздействие магнитное поле оказывает в направлении кристаллографической оси “с” соединения R-123. Так, при 77 К при такой ориентации поля значения I_c падают в ~ 5 –6 раз в поле 1 Тл [83]. При ориентации магнитного поля параллельно плоскости ленты значения I_c деградируют не так сильно – всего в ~ 2 раза в поле 1 Тл. Это позволяет применять ВТСП-2 при азотной температуре в электрических кабелях. Для создания магнитов или электрических машин, работающих при температуре 77 К, ВТСП-2 пока мало пригодны.

Высокотемпературные сверхпроводники предназначены, прежде всего, для работы при температуре кипения жидкого гелия (4.2 К), в промежуточной области – 20–30 К и при температуре кипения жидкого азота в вакууме 63.5 К. При этих температурах 20–65 К свойства ВТСП-2 высоки даже в магнитных полях, и применение ВТСП-2 не требует жидкого гелия и соответствующих криогенных систем. При 4.2 К ВТСП-2 позволяют изготавливать магниты для создания сильных магнитных полей, т.е. с величиной индукции более 15 Тл. В таких полях свойства ВТСП превосходят лучшие сверхпроводники на основе Nb_3Sn . Рекордное значение магнитного поля, достигнутое в ВТСП магните, составляет на сегодняшний день 35.4 Тл [84].

В связи с этим главной проблемой для ВТСП-2 является повышение стойкости к воздействию магнитных полей. Главное средство ее решения – создание в сверхпроводнике искусственных центров пиннинга (ИЦП). Центрами пиннинга могут являться различного рода дефекты кристалличе-

ской решетки, либо наночастицы других, несверхпроводящих фаз. В материаловедении ВТСП в основном используется второй вариант, т.е. легирование сверхпроводника некоторыми химическими соединениями, которые не реагируют с соединением R-123, но образуют в толще сверхпроводящей пленки наночастицы определенных размеров, которые и служат центрами пиннинга. Легирование применяли в 90-е гг. еще в прототипе ВТСП-2 – объемной керамике Y-123 (позднее стали использоваться соединения R-123 с другими РЗЭ). В качестве материала наночастиц использовали вначале Y_2O_3 , а позднее соединение Y_2BaCuO_5 (Y-211) и сочетание обоих этих соединений [85–87].

Эти соединения являются частями системы Y–Ba–Cu–O. Получать их можно было как путем добавления мелкодисперсного оксида иттрия или Y-211 в синтезированную керамику Y-123, либо изготавливая керамику Y-123 с рассчитанными отклонениями от стехиометрического состава, и тогда легирующие соединения образуются в процессе синтеза. Керамику Y-123 с добавками подвергали термообработке, связанной с частичным плавлением и кристаллизацией (технология *melting texture growth* (MTG)) [85, 86]. В результате вместо керамики получали монокристаллы Y-123 с включениями Y_2O_3 и Y-211. Наиболее эффективным оказалось легирование Y-123 специально синтезированным соединением Y-211. Частицы Y-211 образовывали среди монокристаллов Y-123 тонкие (до 2 мкм толщиной) ламели, которые и служили центрами пиннинга (рис. 9). Позднее, в дополнение к R-211, объемную керамику стали легировать и другими частицами: CeO_2 , ZrO_2 , металлическими Pt, W, Ti и др. Наибольшее распространение получило легирование ZrO_2 и Ti. Благодаря этому удалось увеличить в десятки раз величину захваченного магнитного потока в этих кристаллах – с ~ 0.05 до почти 2 Тл [88, 89]. Это позволило использовать объемные сверхпроводящие кристаллы Y-123 в системах магнитной левитации.

Аналогично объемным кристаллам R-123, легирование частицами Y_2O_3 было предложено для ленточных ВТСП-2 еще в 1996 г. [90]. Работы были продолжены по мере развития этой технологии [91, 92]. По аналогии с объемными кристаллами, было опробовано и легирование частицами фазы R-211 [93], а затем в качестве добавок были опробованы и многие другие вещества. Главное требование – чтобы они не вступали в химическую реакцию с R-123, и их частицы были бы как можно меньше по размеру (единицы нанометров). Опробовали даже некоторые металлы в мелкодисперсном состоянии: иридий [94], золото, серебро, палладий [95]. Но основные усилия были направлены на поиск подходящих оксидных

соединений. Он проводился среди соединений со структурным типом перовскита, т.е. аналогично-го структуре соединения R-123. Вначале был опробован BaTiO_3 , а затем BaZrO_3 (BZO) [96]. Эффект повышения свойств сверхпроводников в магнитных полях был получен во всех случаях, но наилучшие результаты были достигнуты в случае BZO. Позднее, для создания ИЦП, стали применять и близкие к нему по структуре и свойствам BaSnO_3 (BSO) и BaHfO_3 (BHO), BaNb_2O_6 , BaWO_4 [97]. Однако в настоящее время основными добавками остаются три схожих друг с другом соединения – BZO, BSO и BHO (или BMO, где $M = \text{Zr, Sn, Hf}$).

Они образуют частицы отдельных фаз в толщине пленки сверхпроводника, твердых растворов не наблюдается. Все эти соединения являются несверхпроводящими и при отсутствии магнитного поля, или когда величина поля небольшая, ухудшают характеристики проводников. Положительное влияние легирования сказывается только в сильных магнитных полях за счет того, что значение I_c в легированных сверхпроводниках деградирует в меньшей степени, чем в нелегированных. Наличие в ВТСП несверхпроводящих примесей может приводить к понижению температуры сверхпроводящего перехода и, соответственно, к ухудшению токонесущих характеристик вблизи этой температуры, т.е. при 77 К.

Наиболее распространенной добавкой является цирконат бария – BZO. Установлено в ходе экспериментов по напылению пленок R-123, что частицы BZO агломерируют с образованием наностержней (или наноколонн) диаметром 5–10 нм и длиной в несколько десятков или сотен нанометров [98–100]. Существенно то, что эти наностержни обычно вытянуты вдоль кристаллографической оси “с” соединения R-123, т.е., ориентированы перпендикулярно плоскости ленты.

Они служат центрами пиннинга, причем такой центр является не точечным (как при точечном дефекте), а протяженным, и ориентирован соответственно самому наностержню, вдоль оси “с” [101–109]. Такие структуры являются более эффективными с точки зрения силы пиннинга, по сравнению с точечными дефектами, и, соответственно, их влияние на свойства сверхпроводника сильнее. Интересно отметить, что молекулы BZO агломерируются в виде столбчатых стержней только при получении ВТСП-пленки методами PLD и MOCVD, но не образуются при методе MOD [110]. В последнем методе агломераты BZO имеют вид простых точечных дефектов. Причины этого не ясны, как, впрочем, и причины того, почему молекулы BZO вообще способны агломерироваться в виде стержней. Молекулы BSO и BHO также агломерируются в виде стержней.

Исследования по оптимизации химического состава и количества вводимых легирующих соединений и элементов показали, что главное значение для повышения стойкости I_c в магнитных полях имеет форма наностержней, их ориентация и взаимное расположение. Для достижения лучших свойств диаметр стержней должен быть как можно меньше, а их длина – как можно больше, в идеале однородные сплошные стержни должны пронизывать всю толщину ВТСП пленки. В реальности это наблюдается редко, обычно длина стержней составляет несколько сотен нм, при обычной толщине пленки 1.5–3.0 мкм. Самой лучшей однородностью и большей длиной отличаются наностержни BHO. Для них также характерны и меньший диаметр (4–5 нм) по сравнению с ~10 нм для BZO, и более строгая ориентация вдоль оси “с” [111]. Это делает добавку BHO особенно эффективной при оптимальных условиях роста ВТСП-пленки. Чем больше количество добавок, тем больше должна быть и стойкость I_c к воздействию магнитного поля. Однако на практике есть оптимальные концентрации добавок, выше которых свойства сверхпроводников ухудшаются. Это связано с наличием слишком большого количества несверхпроводящей фазы, когда ее становится более 10 об. %, и взаимным расположением наностержней. Наибольшая сила пиннинга будет в случае, когда все стержни ориентированы вдоль оси “с”, параллельны и не соприкасаются друг с другом. В реальности стержни имеют не идеальную ориентацию, и при большой концентрации легирующего соединения или элемента соприкасаются друг с другом. Кроме того, всегда присутствуют мелкие частицы без выраженной формы, количество которых зависит, в основном, от технологии нанесения ВТСП-пленки. Соприкосновение наночастиц друг с другом приводит к ухудшению свойств [108].

При сравнении различных добавок друг с другом было показано, что наиболее правильной ориентацией вдоль оси “с” и равномерностью распределения обладают наностержни BSO [112], в то время как BZO с увеличением концентрации склонны соединяться друг с другом, образуя более крупные агломераты. Наностержни BHO занимают здесь промежуточное положение, обладая при этом, благодаря своему меньшему диаметру при более высокой однородности отдельных стержней, наибольшей силой пиннинга для каждой наночастицы. В целом вид добавки и ее оптимальная концентрация сильно зависят от технологии конкретного производителя.

Специально проводившиеся сравнительные исследования оптимальных концентраций для различных типов добавок и соответствующих им характеристик проводников [111] показали, что при изготовлении ВТСП по технологии PLD оп-

тимальная концентрация для ВЗО и ВНО составляет ~5 мол. %, а для ВСО — ~8 мол. %.

Также можно отметить, что оптимальное количество легирующих соединений или элементов может быть различно для проводников, предназначенных для применений в различных условиях, а именно, при различных значениях величин магнитных полей. Также можно отметить [113], что специалистам фирмы Superpower (США), используя технологию МOCVD, удалось добиться получения однородных и строго ориентированных наностержней ВЗО, пронизывающих всю толщину ВТСП-пленки (вплоть до рекордной толщины 4.6 мкм). Как указывалось выше, у других производителей длина наностержней обычно не достигает и 1 мкм, к тому же наностержни именно ВЗО не отличаются высокой однородностью. Из этого можно сделать вывод, что очень многое зависит не только от природы добавок, но и от технологии производства ВТСП.

Согласно данным [113], в слабых магнитных полях (~0.1 Тл) целесообразно применять проводники без добавок, в полях до 6 Тл — проводники с 5 мол. % ВЗО. И лишь в более высоких полях (в которых ВТСП проводники при температуре 77 К практически не применяются) имеет смысл использовать большее количество добавки. При 4.2 К ситуация иная: в полях выше 2 Тл целесообразно применять проводники только с 15 мол. % ВЗО. Т.е. можно сделать вывод, что при температурах кипения жидкого азота (65–77 К) и близким к ним целесообразно применять проводники с малым количеством примесей, а при температуре кипения гелия, напротив, с большим их содержанием.

Сравнение свойств легированных и нелегированных проводников показывает, что в магнитных полях свойства первых выше. Но разница между этими типами проводников может отличаться в зависимости от технологии изготовления ВТСП. Например, согласно данным фирмы Superpower, использующей технологию МOCVD [114], при легировании значения I_c могут увеличиваться в 3–7 раз, в зависимости от величины поля и количества легирующего элемента или соединения. На рис. 10а–10в представлены аналогичные полевые зависимости для ВТСП-2, полученных методом PLD, двух других фирм — Fujikura (Япония) [84] и Суперокс (Россия) [115]. Как видно из рис. 11, их свойства близки друг к другу, а значения I_c после легирования увеличиваются всего от 2 до 3 раз. Это связано с тем, что у нелегированных проводников, изготавливаемых по технологии PLD, полевые зависимости лучше, чем в случае технологии МOCVD. Свойства же легированных проводников всех трех ведущих производителей являются близкими друг к другу. Приведенные на рис. 10 и 11 данные относятся к

ориентации магнитного поля перпендикулярно плоскости ленты, т.е. когда негативное влияние поля наиболее сильно. При направлении поля параллельно плоскости ленты I_c также деградирует, но в гораздо меньшей степени. Например, при 4.2 К для нелегированных проводников разница в значениях I_c в двух взаимно перпендикулярных направлениях магнитного поля составляет ~4–6 раз. Легирование приводит к заметному повышению значений I_c при ориентации поля перпендикулярно ленте, однако при его направлении параллельно плоскости ленты значения I_c при легировании меняются мало (а иногда даже могут и ухудшаться). Таким образом, легированные проводники становятся если не изотропными по свойствам, то хотя бы приближаются к этому.

В последнее время снова получает распространение легирование ВТСП частицами R_2O_3 . Эти оксиды являются составной частью соединения R-123, и в этом случае нет необходимости добавлять в мишень (в случае метода PLD) или в пары металлоорганических солей (метод МOCVD) дополнительные вещества. Достаточно изменить соотношение элементов R—Ba—Cu. Обычно применяют мишени для напыления или металлорганические прекурсоры с недостатком бария относительно стехиометрического соотношения элементов 1–2–3. Частицы R_2O_3 в толще ВТСП пленки обычно образуют не столбчатые частицы, а бесформенные. Главное значение имеет их поперечный размер, который должен быть не более 100 нм. Такие частицы служат центрами пиннинга [116, 117]. Есть также сведения, что наилучшие результаты могут быть достигнуты при сочетании обоих типов частиц — R_2O_3 и ВМО [113].

Обнаружено, что при достаточно высокой концентрации частиц R_2O_3 они могут частично упорядочиваться в направлении оси “с”, т.е. их расположение в сверхпроводящей пленке отдаленно напоминает наностержни [118], типичные для ВМО, хотя до образования сплошных стержней дело не доходит. Образцы именно с такой структурой включений R_2O_3 обладали заметной лучшей стойкостью в магнитных полях, по сравнению с образцами, где наночастицы Gd_2O_3 были расположены хаотично.

При самой удобной для применения температуре 77 К стойкость проводников к воздействию магнитного поля пока еще недостаточна. Тем не менее не прекращаются работы по поиску оптимального легирующего соединения или элемента, а также технологических режимов изготовления, которые позволили бы повысить свойства ВТСП-2 до технически приемлемого уровня. Согласно [112], такой добавкой является $BaHfO_3$ в количестве ~4 мол. %. Показано, что стойкость критического тока к воздействию магнитных по-

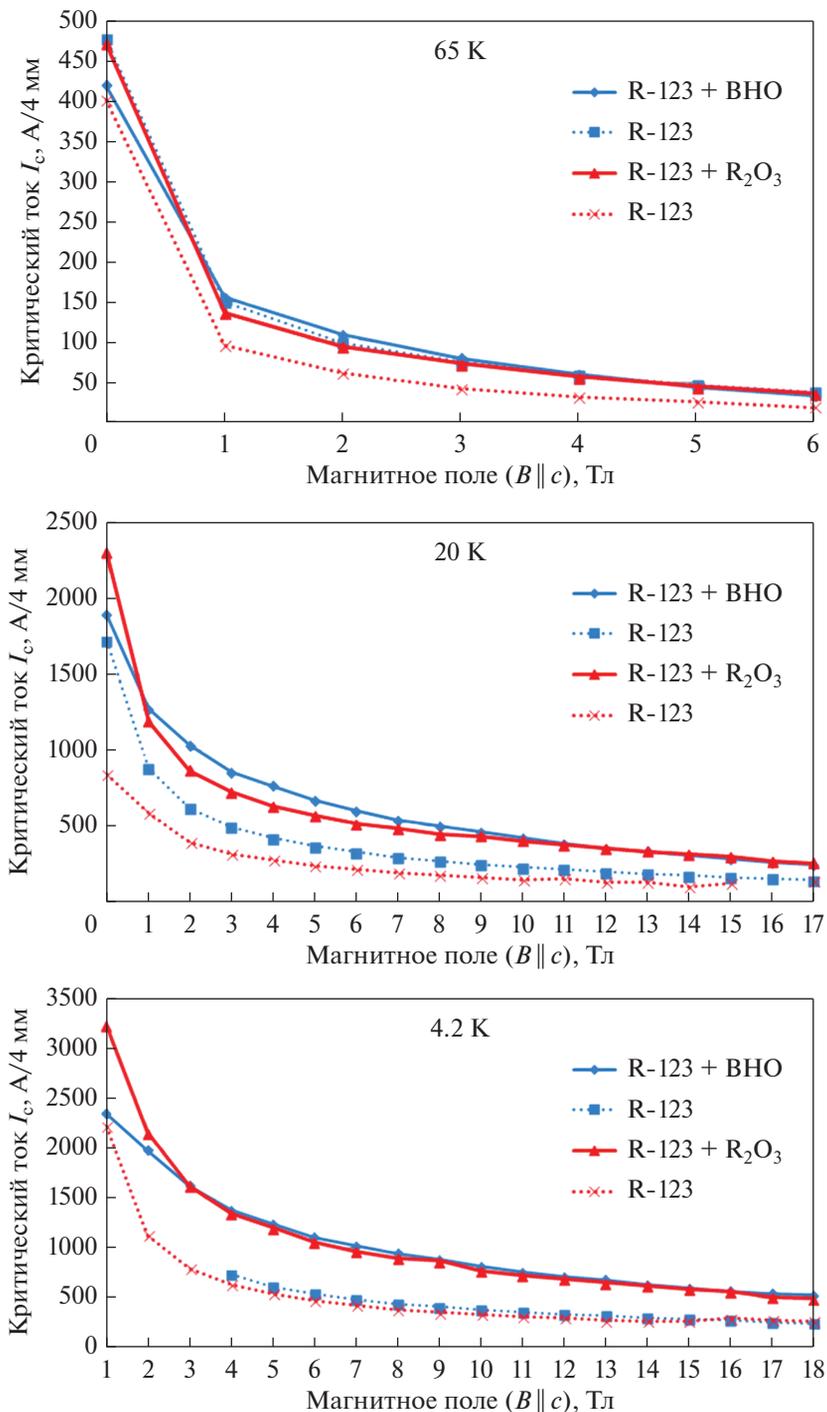


Рис. 10. Полевые зависимости значений критического тока для ВТСП проводников, изготовленных методом PLD, при 65, 20 и 4.2 К. Ширина проводников 4 мм. По данным производителей: фирмы Fujikura (Япония) (синие кривые) [84] и Суперокс (Россия) [115] (красные кривые). Сплошная линия – легированные проводники, пунктирная – нелегированные.

лей зависит от природы редкоземельного иона, и наилучшим РЗЭ в соединении R-123, с этой точки зрения, является европий [119]. Применение Eu-123 вместо Gd-123, при одинаковом количестве легирующего соединения ВНО, позволило увеличить токонесущую способность в магнит-

ных полях при 77 К почти в 2 раза – до 140 А на ширине проводника 1 см [119]. Эти характеристики являются лучшими на сегодняшний день.

Легирование ВТСП-2 частицами, создающими ИЦП, позволило изготавливать проводники, работающие в высоких магнитных полях –

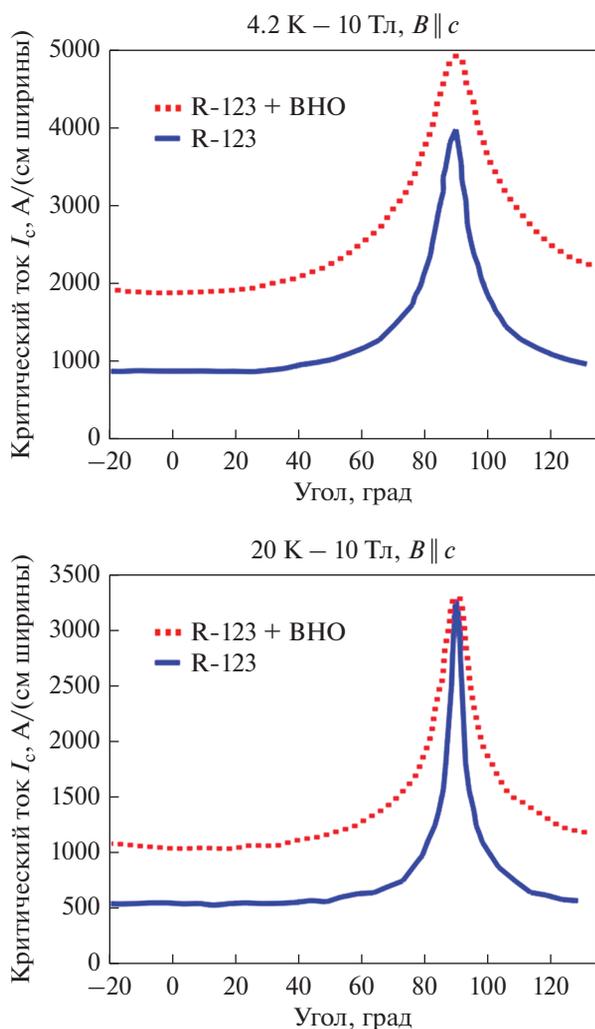


Рис. 11. Зависимости J_c от ориентации магнитного поля относительно плоскости ВТСП ленты при 4.2 и 20 К. По данным [84].

вплоть до 38 Тл при 4.2 К, а также применять ВТСП-2 в промежуточной области температур — вплоть до 65 К. Есть также надежда, что удастся разработать проводники, пригодные для изготовления магнитных систем с рабочей температурой 77 К.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СВЕРХПРОВОДНИКИ

Сверхпроводники на основе MgB_2 . В 2001 г. группой японских ученых под руководством Акимитцу было открыто явление сверхпроводимости в соединении MgB_2 [8]. Технические сверхпроводники на основе этого соединения получают методом “порошок в трубе” [120]. Его суть заключается в заполнении металлической трубки порошком MgB_2 (вариант *ex-situ*) или смесью порошков магния и бора (вариант *in-situ*) [121–123].

В процессе разработки сверхпроводника подбирают следующие параметры: коэффициент заполнения по керамике, размер волокон, их взаимное расположение, материал барьера, который отделяет порошковую часть сверхпроводника от стабилизационного материала внешней оболочки, оптимальный состав порошковой сердцевины, тип и количество легирующих элементов и т.д.

Для изготовления соединения MgB_2 и сверхпроводников на его основе обычно используют порошок магния чистотой 99–99.9% и размером частиц от 40 до 100 мкм или 200–325 меш [124]. Главное требование к магнию — минимальное содержание в его составе кислорода в виде оксида магния. Мелкодисперсный магний (порошок) легко окисляется на воздухе, и поверхность частиц порошка магния (чешуек или гранул) обычно покрыта тонким слоем MgO . Поэтому в начале технологического процесса требуется подготовка порошкового магния. Чаще всего применяют обработку магния в шаровой мельнице в инертной атмосфере. Это позволяет частично удалить оксидный слой с поверхности частиц металла. Возможна также замена металлического магния на его гидрид MgH_2 . Другим вариантом подготовки порошкового магния является метод центрифужного распыления расплавленного металла — металлический магний плавится в инертной атмосфере для предотвращения окисления. По этой технологии возможно получение магния в виде ультрадисперсных (~4–6 мкм) сферических гранул. Применяется иногда и плазменное распыление в аргоне, благодаря чему можно получить нанометрический порошок магния. Однако все эти специальные методы приготовления мелкодисперсного магния увеличивают стоимость порошка.

Частицы магния достаточно пластичны и при волочении проводника вытягиваются вдоль направления деформации. В связи с тем, что процесс синтеза сверхпроводящего соединения проходит при температурах выше температуры плавления магния, структура этого порошка не влияет на сверхпроводящие свойства всего композита.

Для изготовления сверхпроводников на основе MgB_2 используют мелкодисперсный порошок бора аморфного. Кристаллический бор имеет в основном ромбоэдрическую структуру, которая очень стабильна даже при высокой температуре. Это препятствует протеканию полной реакции с магнием с образованием сверхпроводящей фазы. Относительно высокая температура или длительный время синтеза обычно приводят к увеличению количества фазы MgB_2 и ускорению роста ее зерен. Согласно теории пиннинга по границам зерен, сила пиннинга и плотность критического тока снижается с увеличением размера зерен. В настоящий момент провода на основе MgB_2 с высокими характеристиками изготавливают с ис-

пользованием порошка аморфного бора, несмотря на то, что порошок кристаллического бора проще изготовить и он более дешевый, чем аморфный бор. Аморфный бор, как правило, имеет размер частиц менее 1 мкм. Желательно использовать порошок с содержанием основного элемента не менее 99%. Использование менее чистого бора (например, с содержанием основного компонента 95–97%) приводит к некоторому ухудшению сверхпроводящих характеристик. В работе [125] показано, что использование аморфного бора после тщательного измельчения является наиболее предпочтительным для изготовления сверхпроводников. Измельчение порошка бора может проводиться в различных средах. Авторы работы [126] проводили исследования по влиянию среды измельчения порошка бора на токонесущую способность MgB_2 . В качестве сред были выбраны толуол, ацетон, этанол. Показано, что размер частиц бора после измельчения в течение 4 ч составляет от 100 до 30 нм. Токонесущая способность MgB_2 в сильных полях при температуре 5 К возрастает при использовании в качестве исходного материала порошка бора, измельченного в толуоле. Это связано с тем, что толуол предотвращает окисление порошка бора во время измельчения, а малый размер его частиц позволяет увеличить плотность границ зерен, которые представляют собой эффективные центры пиннинга.

Известны работы [126, 127] по получению нанопорошка кристаллического бора с использованием радиочастотной аргоновой плазмы через газофазное зарождение кристаллов. Газы трихлорида бора и водорода добавляли в аргоновую радиочастотную плазму. Порошок бора, инкапсулированный углеродом, синтезировался тем же методом при добавлении газа метана. В ходе этого процесса на частицах бора образуются тонкие слои углерода.

Основным недостатком мелкодисперсного бора является его высокая гигроскопичность. Влага, поглощенная порошком бора, в дальнейшем может приводить к образованию MgO , поэтому активно ведутся работы по поиску альтернативных источников бора. Так, в работе [128] в качестве источника бора при изготовлении сверхпроводников методом внутренней диффузии магния (IMD) использовали MgB_4 . Показано, что J_c таких сверхпроводников сравнима с J_c сверхпроводников, при получении которых использован бор. При этом их токонесущая способность может быть увеличена за счет снижения доли MgO в прекурсор и возрастания степени проработки порошка MgB_4 .

В ряде работ [129–131] сообщается, что для достижения высокой токонесущей способности сверхпроводников, изготовленных по методам

ex-situ и IMD, необходимо добавлять от 5 до 50 мас. % избыточного магния. Это способствует возрастанию связности между частицами MgB_2 и, тем самым, увеличению J_c .

Кроме этого, авторы исследований сообщают о важной роли измельчения порошка. Так, в работе [132] синтезированный порошок MgB_2 помоли в планетарной мельнице с использованием шаров из WC при длительности вплоть до 256 ч. Показано, что при увеличении времени помола до 144 ч размер частиц порошка уменьшается с 1.4 мкм до 440 нм. Использование такого мелкодисперсного нелегированного порошка позволило достичь J_c образцов 10^4 А/см² при температуре 4.2 К и магнитном поле 10 Тл. Рост плотности критического тока обусловлен увеличением плотности границ зерен и возрастанием силы пиннинга.

Авторы работы [133] исследовали влияние длительности измельчения порошковой смеси магния с бором (чистота 96%, размером частиц ~1 мкм) на сверхпроводящие свойства полученного затем MgB_2 . Они обнаружили, что оптимальным временем измельчения является – 80 ч. J_c таких образцов достигает величины 2.8×10^4 А/см² при температуре 5 К и магнитном поле 6 Тл, что в 41 раз выше, чем у образцов, измельченных в течение 0.5 ч. При увеличении этого времени до 120 ч J_c снижается вследствие возрастания доли примесей в порошке, снижения деформации кристаллической решетки и напряжений.

С момента открытия сверхпроводящих свойств MgB_2 исследователи предпринимали попытки по увеличению его токонесущей способности. Были проанализированы фазы, полученные при легировании подрешетки бора атомами Be, C, N, O и подрешетки магния атомами Ca, Li, Na, Zn и Cu, а также при изменении состава MgB_2 за счет возникновения атомных вакансий в Mg – и B- подрешетках (эффекты нестехиометрии).

В работе [134] указывается, что замещение углеродом атомов бора в кристаллической решетке MgB_2 приводит к уменьшению критической температуры (T_c) и увеличению B_{c2} . С точки зрения замещения атомов магния наиболее удачным был алюминий. Различные методы синтеза легированного Al MgB_2 дают разные результаты. В эксперименте, описанном в работе [135], фаза Al_2O_3 была найдена как примесная, а авторы работы [136] обнаружили, что кристаллы $Mg_{1-x}Al_xB_2$ содержат несверхпроводящую фазу $MgAlB_4$, которая кристаллизуется в зерна, богатые Al. Эта кристаллическая фаза может присутствовать при очень небольшом содержании Al в образце. Отмечено, что дефекты в слоях Mg и примесных фаз других алюминированных соединений снижают критическую температуру диборида магния. Ав-

торы работы [137] сообщают, что легирование алюминием и кремнием не привело к значительным изменениям B_{c2} . При этом лучший результат достигается при легировании Si (значения J_c возрастают примерно в 3 раза). Таким образом, Si или Al действуют как центры пиннинга, по меньшей мере, при низкой температуре.

Легирование сверхпроводящего соединения железом и его оксидом ведет к снижению критической температуры, однако не увеличивает плотность критического тока [138, 139].

Еще одним веществом, которое было опробовано для легирования MgB_2 , является $Y(C_2H_3O_2)_3$. В работе [140] показано, что добавление 10 мас. % этого вещества позволяет достичь J_c 10^4 А/см² в магнитном поле 12 Тл при температуре 4.2 К. Это связано не только с замещением атомов бора атомами углерода, но и с наличием наночастиц YB_4 , которые являются центрами пиннинга. Авторы работы [141] указывают на эффективное легирование MgB_2 иттрием в количестве 0.005 мас. %, по сравнению с легированием серебром. Основным механизмом увеличения центров пиннинга является образование соединений — оксидов и боридов на основе иттрия. Авторы обзора [142] рассмотрели влияние различных редкоземельных металлов и их соединений на J_c и поле необратимости. Показано, что образцы, легированные Dy_2O_3 , имеют самые высокие значения J_c в сильных магнитных полях. В образцах, полученных методом *ex-situ*, введение TeO_2 приводит к наибольшему увеличению J_c и поля необратимости.

В работе [143] проведено исследование влияние легирования натрием MgB_2 в составах $Mg_{1-x}Na_xB_2$, где $x = 0.1; 0.2; 0.3$. Показано, что присутствие натрия в соединении при $x = 0.1$ позволяет незначительно увеличить B_{c2} и поле необратимости. Исследование микроструктуры образцов методами РФА показывает несистематическую замену атомов магния в кристаллической решетке атомами натрия. Оставшийся натрий может образовывать вторые фазы, которые располагаются в зернах чистого MgB_2 и являются новыми центрами пиннинга.

Авторы работы [144] показали, что увеличение содержания углерода как легирующего вещества с 1.5 мас. % (по бору) до 16.5 мас. % не приводит к возрастанию характеристик сверхпроводников, наоборот, ведет к их значительному снижению. При этом содержание углерода 1.5 мас. % от массы бора является оптимальным. Легирование MgB_2 углеродом путем добавления различных углеродсодержащих веществ рассмотрено в работах [145–150]. Показано, что во всех случаях введение углерода в MgB_2 приводит к снижению критической температуры, увеличению поля необратимости и J_c в сильных магнитных полях или при

более высокой температуре. При этом введение легирующего элемента через жидкую фазу позволяет избежать образования агломератов.

Легирование MgB_2 оловом или кобальтом приводит к снижению критической температуры [151]. Возможно легирование титаном, этот элемент имеет гексагональную кристаллическую решетку так же, как и MgB_2 . Он может заполнять пустоты и соединять границы зерен, так как имеет меньший молекулярный объем по сравнению с MgB_2 . Обнаружено, что критическая температура сверхпроводников, легированных титаном, возрастает с увеличением содержания этого элемента. Добавление нанопорошка карбида титана в смесь порошков магния и бора в количестве 10 мас. % позволяет увеличить B_{c2} и получить J_c сверхпроводника выше 10 кА/см² в магнитном поле 7 Тл при температуре 4.2 К [152]. Аналогичную величину J_c можно получить при легировании смеси порошков магния и бора нанопорошком карбида кремния в количестве 5 мас. % [153]. Увеличение доли нанопорошка SiC до 16 мас. %, приводит к снижению сверхпроводящего тока между частицами MgB_2 и ослабляет межзеренную связь [154].

В работе [155] рассмотрено влияние Re, Pt, Pd на структуру и электрофизические свойства сверхпроводников. Показано, что внедрение этих элементов в кристаллическую решетку MgB_2 невозможно. Реагируя с Mg, они образуют несверхпроводящие фазы, а также твердый раствор $MgRe$. Ни один из этих элементов не влияет на критическую температуру сверхпроводника.

Введение в состав смеси порошков магния и бора нанопорошка серебра в количестве 8 мас. % позволяет достичь максимального различия в поле необратимости. Содержание нанопорошка Ag—3 мас. % в смеси Mg и B позволяет снизить температуру синтеза MgB_2 с 700 до 550°C, при этом токонесущая способность остается сравнимой с J_c нелегированного сверхпроводника [141].

Плотность критического тока при температурах 5, 10 и 15 К может быть увеличена в диапазоне магнитных полей путем легирования полиакрилонитрилом. J_c легированных образцов уменьшалась с увеличением температуры измерения и магнитного поля медленнее по сравнению с нелегированным образцом. Образцы, легированные полиакрилонитрилом от 1 до 5 мас. %, показали более чем 10-кратное увеличение значений J_c по сравнению с нелегированным MgB_2 [156].

Другим аспектом, определяющим токонесущую способность сверхпроводника этого типа, являются материалы конструкции сверхпроводника. Важной задачей является выбор материала металлической оболочки, непосредственно окружающей керамическую сердцевину внутренних

волокон, и внешней оболочки многоволоконного сверхпроводника. Основные требования к материалу оболочек следующие:

- химическая инертность по отношению к магнию и бору;
- коэффициент термического расширения выше, чем у соединения MgB_2 .

В качестве оболочек были опробованы следующие материалы: железо, медь, никель, нержавеющая сталь (типа AISI 316L), сплавы на основе меди (например, $CuNi(12\%)Zn(24\%)$, $CuNi(18\%)Zn(20\%)$ и др.), мопель, тантал, ниобий, титан и т.д. [157–160].

Медь, а также медные сплавы вступают в химическую реакцию с магнием с образованием $MgCu_2$. По внутренней поверхности волокна образуется относительно тонкий слой (~5–8 мкм) $MgCu_2$. В этом случае для поддержания стехиометрии сверхпроводящего соединения необходимо в прекурсор дополнительно вводить некоторое количество магния. Образование промежуточного, балластного слоя $MgCu_2$ снижает токонесущую способность сверхпроводников. Если же термообработка сверхпроводника проводится при температуре выше $600^\circ C$, то использование меди (и вообще медных сплавов) недопустимо.

Наиболее химически стойки к магнию и бору железо, тантал, ниобий, нержавеющая сталь и титан [161], при этом указанные материалы не должны содержать примесей, способных реагировать с магнием или бором. Железо реагирует с бором с образованием Fe_2B , и это соединение образует тонкий слой на границе металл–керамика (1–2 мкм или до 5 мкм), который препятствует дальнейшей реакции [162]. Отрицательного влияния этого слоя на характеристики сверхпроводников не выявлено. Ниобий, тантал и нержавеющая сталь (при отсутствии в ней меди) не реагируют с керамикой. Однако использование нержавеющей стали затрудняет практическое применение сверхпроводника из-за большого контактного сопротивления.

В работе [163] показано, что использование титанового барьера позволяет повысить J_c сверхпроводника на 50% после термообработки $700^\circ C$, 30 мин и на 100% после термообработки при температуре $850^\circ C$ в течение 30 мин по сравнению с ниобиевым (рис. 12). Титан способствует адсорбции примесей, например, кремния или кислорода на стенках оболочки, что также приводит к увеличению J_c [164].

В работе [165] проведено исследование сверхпроводников на основе MgB_2 , полученных методом “порошок в трубе” вариант *in-situ*, где в качестве материала оболочки использован сплав Nb–50% Ti. Сверхпроводник с NbTi оболочкой, легированный 5 мас. % SiC, имеет более высокую J_c в полях 6–11 Тл, чем сверхпроводники с Nb или Fe

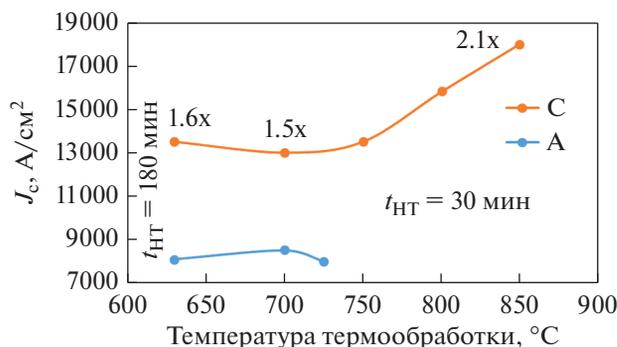


Рис. 12. Зависимость J_c от температуры термообработки сверхпроводников на основе MgB_2 *in-situ*, легированных 8 мас. % SiC и различающихся материалом барьера: А – ниобий (нижняя кривая), С – титан (верхняя кривая). По данным работы [164].

оболочками. Это связано с более равномерной деформацией волокна при использовании пластичной и механически прочной Nb–Ti-оболочки.

По результатам измерений свойств сверхпроводников в зависимости от механического напряжения было выявлено большое значение разницы в коэффициентах термического расширения (КТР) MgB_2 и металлической оболочки. При охлаждении от температуры синтеза до комнатной и от комнатной до криогенной металлическая оболочка должна оказывать сжимающее напряжение на керамику, а внешняя оболочка – на внутренне волокна. Это связано с хрупкостью сверхпроводящего соединения и появления в нем многочисленных трещин и пор. Ниобий и тантал имеют значения КТР ниже MgB_2 (6.3 и $7.3 \times 10^{-6} K^{-1}$ соответственно) и поэтому непригодны в качестве единственного материала оболочки. У остальных металлов значения КТР выше: железо $11.8 \times 10^{-6} K^{-1}$, мопель $\sim 13.9 \times 10^{-6} K^{-1}$, никель $13.4 \times 10^{-6} K^{-1}$, медь и медные сплавы ~ 16.5 – $18 \times 10^{-6} K^{-1}$, нержавеющая сталь $18 \times 10^{-6} K^{-1}$.

В качестве внешней оболочки были попытки использовать чистую медь, как материал с наименьшим электрическим сопротивлением, но из-за ее мягкости по сравнению с любым другим материалом оболочки внутренних волокон не удалось получить проводник с удовлетворительной геометрией, и соответственно, с хорошими электрофизическими свойствами. В то же время наилучшая с точки зрения твердости, прочности и высокого КТР нержавеющая сталь имеет слишком большое электрическое сопротивление [166]. Поэтому в качестве внешней оболочки обычно применяют сплавы на основе меди, в том числе мопель, Glidcap (медь, упрочненная дисперсионными частицами оксида алюминия), либо железо (предпочтительней особо чистое марки ARMCO).

Термообработка уже готового сверхпроводника также влияет на его токонесущую способность. В литературе достаточно подробно описаны процессы, протекающие при синтезе MgB_2 в массивных таблетках. В работе [124] предполагается следующий механизм образования MgB_2 . Бор растворяется в жидком магнии до тех пор, пока концентрация расплава не приблизится к составу MgB_2 . После этого начинается процесс кристаллизации с образованием сначала первичных кристаллов, которые имеют оптимальный химический состав, все лишние атомы, в том числе и газовые примеси уходят в “междендритное” пространство. В результате вторичная кристаллизация в междендритном пространстве будет происходить уже при несколько другом составе расплава, поэтому вторичные кристаллы MgB_2 будут богаты кислородом и бедны основными компонентами. Это является основной причиной появления двух фаз MgB_2 со слабо отличающимися параметрами решетки, но с разными микроструктурой и химическим составом. В работах [167, 168] обнаружено, что в керне сверхпроводника, изготовленного методом *ex-situ*, как и в массивном образце, два типа кристаллов MgB_2 : крупные плотные с пониженным содержанием кислорода, по структуре подобные плотным областям массивного образца MgB_2 ; и мелкие с повышенным содержанием кислорода (4–21 мас. %), которые формируют менее плотные области. Результаты исследований, представленные в работах [167–171], показывают, что для достижения высокой токонесущей способности сверхпроводников с титановой оболочкой необходимо проводить термообработку при температуре более 900°C , а при использовании ниобиевой – не более этого значения.

Железосодержащие сверхпроводники. Открытие в 2008 г. сверхпроводимости с критическими температурами до 56 К в оксипниктидах железа $\text{LnFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$) [9–11, 172] вызвало громадный интерес в научном сообществе. Вслед за оксипниктидными фазами сверхпроводимость была найдена в бескислородных соединениях на основе тройных арсенидов щелочных и щелочно-земельных металлов, а в 2010 г. были получены изоструктурные слоистые селениды $\text{A}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$ и др.), среди которых также есть сверхпроводящие составы.

По элементному составу все полученные в настоящий момент железосодержащие сверхпроводники могут быть разделены на следующие семейства:

- *I-семейство*. К нему относятся фазы типа FeCh , где $\text{Ch} = \text{Se}, \text{Te}, \text{Se/S}, \text{Se/Te}$ [173];
- *III-семейство*, включающее трех представителей – LiFeP , LiFeAs и NaFeAs [174, 175];

- *122-семейство*, к которому принадлежат многочисленные фазы типа AFe_2As_2 , где $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$ [176] и $\text{A}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$, где $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$ [177];

- *1111-семейство* изоструктурных фаз типа REOFe(As/P) и AEFeAsF , где $\text{AE} = \text{Sr}, \text{Ba}$, RE – редкоземельный элемент [9, 178];

- *семейство 1144*, включающее фазы $\text{AeAFe}_4\text{As}_4$, где $\text{Ae} = \text{Ca}$ и Sr , $\text{A} = \text{K}, \text{Rb},$ и Cs [179].

Отметим наиболее важные особенности железосодержащих сверхпроводников всех семейств, позволяющие объединить их в один класс. Прежде всего – это наличие общего структурного элемента – антифлюоритоподобного слоя $[\text{FeX}]$, где $\text{X} = \text{Pn}, \text{Ch}$ ($\text{Pn} = \text{P}, \text{As}, \text{P/As}$; $\text{Ch} = \text{Se}, \text{Se/S}, \text{Se/Te}$). Это роднит их с другим классом высокотемпературных сверхпроводников – купратами, для которых общим структурным элементом является наличие плоских слоев $[\text{CuO}_2]$. В антифлюоритоподобном слое $[\text{FeX}]$ атомы железа образуют плоскую квадратную сетку, а атомы пниктогена или халькогена располагаются в шахматном порядке по обе стороны от плоскости, обеспечивая искаженное тетраэдрическое окружение атомов Fe. Таким образом, кристаллическая структура этих соединений достаточно сложна. Во-вторых, типичная T – x -диаграмма (где x – содержание легирующего элемента или приложенное давление) для FeAs-сверхпроводников включает область сосуществования магнетизма и сверхпроводимости [180].

Уникальность этих соединений состоит в слабой деградации токонесущей способности при увеличении магнитного поля по сравнению с другими известными широко используемыми соединениями (рис. 13). Низкая анизотропия железосодержащих сверхпроводников подразумевает, что их поле необратимости высоко и достаточно близко к H_{c2} . Это может свидетельствовать о высоком потенциале этих соединений для сильно-польных применений и является достаточно благоприятным для конструкции и работы магнитов со сверхпроводящими проводами и лентами. С другой стороны, хорошо известно, что межзеренный ток в REBCO экспоненциально уменьшается с увеличением угла разориентировки зерен, в случае, когда этот угол больше, чем 3° – 5° . Это называют эффектом слабых связей высокоугловых границ. Для Ва – 122, по данным исследования, в бикристаллических эпитаксиальных пленках $\text{Ba(Fe,Co)}_2\text{As}_2$ критический угол составляет до 9° . Поэтому можно сделать вывод, что высокоугловые границы в железных сверхпроводниках ухудшают межзеренные токи в меньшей степени по сравнению с REBCO сверхпроводниками, и можно ожидать высокой транспортной плотности тока в сверхпроводниках, полученных простым и дешевым методом “порошок в трубе” [181].

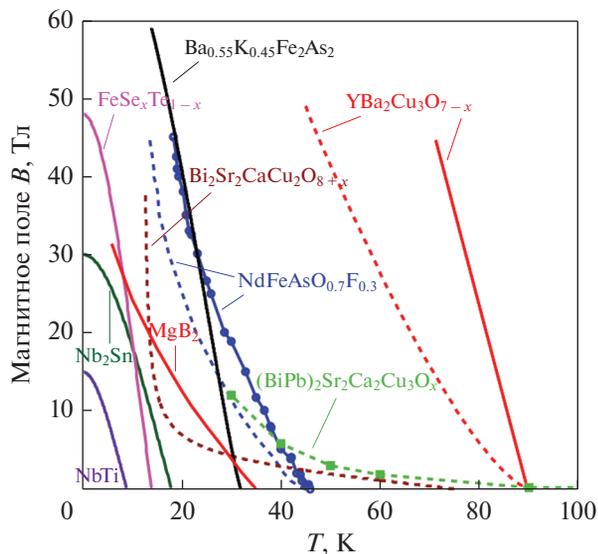


Рис. 13. Сравнительная T – H диаграмма для различных сверхпроводящих соединений.

Для изготовления сверхпроводников на основе железосодержащих соединений используют метод “порошок в трубе”, как *in-situ*, так и *ex-situ*. Принципиальная схема получения сверхпроводника показана на рис. 14.

Впервые сообщение о получении сверхпроводника на основе железосодержащих соединений было в работе [182]. Методом “порошок в трубе”, *in-situ*, был получен провод в железной оболочке на основе соединения $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$, при этом между оболочкой и порошковой сердцевиной располагали титановый барьер. Исходными материалами были порошки La, As, LaF_3 , Fe и Fe_2O_3 , которые измельчали вручную с помощью ступки и пестика. Синтез проводили при температуре 1150°C в течение 40 ч в атмосфере высокочистого аргона. При этом взаимодействия между оболочкой и сверхпроводящим сердечником не наблюдалось. Критическая температура составила 24.6 К, что несколько ниже 26 К, которые характерны для этого высокочистого соединения.

На примере этой работы можно сформулировать основные сложности получения сверхпроводников на основе железосодержащих соединений. Прежде всего – это синтез самого сверхпроводящего соединения, выбор материала оболочки, подбор режима термообработки полученного сверхпроводника.

В 2008–2010 гг. разработчики использовали метод *in-situ*, затем широкое распространение получил метод *ex-situ*. При этом для получения соединения используют двух – трехшаговый процесс. Так, в работе [183] исходный порошок синтезировали путем твердофазной диффузии из

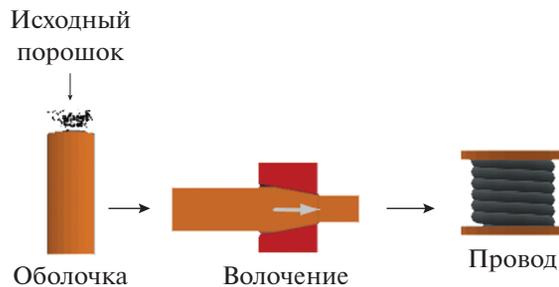


Рис. 14. Принципиальная схема получения сверхпроводников на основе железосодержащих соединений.

исходных порошков. Процесс включал трехшаговый синтез по следующим режимам:

- 1123 К в течение 15 ч, охлаждение и измельчение;
- 1730 К в течение 20 ч, охлаждение и измельчение;
- 1203 К в течение 10 ч, охлаждение и измельчение.

В качестве материалов оболочки пробовали использовать железо, ниобий, тантал. Оказалось, что эти металлы не являются химически инертными к пниктидам при высокотемпературных термообработках. В работах [184, 185] показано, что тантал можно обнаружить внутри сверхпроводящего сердечника на глубине до 200 мкм. По этой причине тантал нежелательно использовать при изготовлении таких сверхпроводников. В процессе синтеза мышьяк проникает в ниобиевую оболочку с образованием слоя толщиной 60 мкм, и небольшое количество этого элемента обнаружили в железной оболочке, несмотря на присутствие листов титана. Анализ электрофизических характеристик показывает, что сверхпроводник с комбинированной оболочкой из железа и титана имеет самую низкую плотность тока.

В работе [186] в качестве материала оболочки было использовано серебро совместно с железом (внешний слой). В отличие от применения ниобия и тантала, в этом случае не образуется слой на границе оболочка/кern, а значит, не снижается величина критического тока. Другими исследователями установлено, что при изготовлении сверхпроводника с соединением $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ для получения наибольшей плотности критического тока предпочтительным является использование биметаллической Cu/Ag оболочки. При этом во многих работах указывается, что при заключительном отжиге происходит взаимодействие между серебряной оболочкой и сверхпроводящим соединением [186, 187]. В настоящее время именно серебро чаще всего используют для изготовления сверхпроводников. Одним из факторов, который влияет на токонесущую способность сверхпроводников этого типа, является связность зерен.

Для снижения влияния межзеренного сопротивления ученые вводят в порошковую смесь металлы, такие как свинец и олово. Отдельной задачей является подбор необходимого количества такого металла. Авторы работы [188] считают, что для достижения высокой токонесущей способности сверхпроводников с соединением $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ необходимо добавить 30 мас. % олова. Следует отметить, что критическая температура при этом составляет 35 К. При создании $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ используется 5 мас. % олова, критическая температура такого провода составляет 37.6 К.

Плотность транспортного критического тока достигла величины $1.5 \times 10^5 \text{ А/см}^2$ ($I_c = 437 \text{ А}$) при 10 Тл и $5.5 \times 10^4 \text{ А/см}^2$ при 27 Тл соответственно. Кроме того, плотность критического тока при 20 К в поле 5 Тл составила $5.4 \times 10^4 \text{ А/см}^2$. Эта величина J_c выше всех ранее сообщенных значений и также превосходит J_c MgB_2 , NbTi и Nb_3Sn [189].

В настоящее время разработаны и получены экспериментальные образцы как одноволоконных, так и многоволоконных сверхпроводников с использованием различных железосодержащих соединений.

В 2013 г. китайскими учеными изготовлен семиволоконный Sr-122 сверхпроводник. В качестве материала барьера использовано серебро, для внешней оболочки всего сверхпроводника выбрано железо [190]. Авторами работы установлено, что с уменьшением толщины ленты J_c возрастает и составляет $21.1 \times 10^3 \text{ А/см}^2$. Анализ представленной зависимости J_c от величины магнитного поля показывает, что J_c одноволоконного сверхпроводника ниже, чем семиволоконного, что связано с более высокой плотностью порошковых волокон. Критическая температура увеличивается на 1 К при уменьшении толщины сверхпроводника до 0.6 мм и составляет 34.5 К.

В 2019 г. более полные исследования семиволоконного ленточного $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ сверхпроводника, толщина ленты 0.35 мм, позволили установить следующее:

- текстурированные $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ ленты имеют анизотропию в магнитном поле, однако степень анизотропии значительно ниже, чем в купратных сверхпроводниках и составляет менее 1.5;

- J_c в перпендикулярном поле ниже, чем в параллельном, хотя это может не выполняться в слабых полях;

- максимальный критический ток появляется, когда угол приложения составляет не 0° , а 15° , что вероятно связано с микроструктурой лент [191].

Увеличение числа волокон в композиционном сверхпроводнике вплоть до 144 приводит к снижению токонесущей способности. По мнению авторов работы [192], это может быть связано с

микроструктурой порошковых волокон. Оценка размеров зерна показала, что с увеличением числа волокон в сверхпроводнике с 7 до 144, размер зерен уменьшается с 2.0 до 1.3 мкм. Это приводит к увеличению плотности границ зерен и уменьшению степени текстуры, что не благоприятно для возрастания плотности критического тока. Также деградация J_c может быть связана с неоднородностью волокон в продольном направлении.

В работах [193, 194] изучено влияние типа деформации на свойства сверхпроводящих $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ лент. Установлено, что плотность критического тока только прокатанных стрендов, выше, чем J_c стрендов, при изготовлении которых применялось волочение или сочетание волочения и прокатки. При этом J_c возрастает при увеличении степени прокатки. Также показано, что направление прокатки – одностороннее или двустороннее – оказывает влияние на равномерность распределения порошкового сердечника в продольном направлении и инженерную J_c . Следует отметить, что критическая температура сверхпроводников данного типа составляет 38.5 К, что выше чем у соединения Sr-122.

Для достижения высокой плотности тока сверхпроводников на основе железосодержащих соединений чаще всего используют два эффективных метода: одноосное прессование для лент и горячее изостатическое прессование для круглых проводов. В случае использования горячего изостатического прессования важным становится качество самого сверхпроводящего порошка, стехиометричность его состава, наличие примесей, размер частиц влияют на величину J_c [195, 196].

Особенностью метода горячего изостатического прессования является применение при заключительной термообработке провода наряду с высокой температурой ($600\text{--}900^\circ\text{C}$) достаточно высокого давления, до 175 МПа. После этого форма порошкового сердечника меняется, круглая превращается почти в квадратную, а в случае ленты середина становится несколько тоньше, чем края.

Магнитооптические исследования показывают наличие равномерного объемного тока, протекающего в сердечнике по многим зернам. Это свидетельствует о снижении влияния слабых связей по границам зерен после приложения давления. Следует также отметить, что в случае ленты величина тока, протекающего в центральной части, несколько ниже, что связано с большей деформацией [197]. Плотность тока образцов $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$, полученных с использованием этого метода, достигает $1.9 \times 10^5 \text{ А/см}^2$ при 4.2 К в собственном поле, и $4.9 \times 10^4 \text{ А/см}^2$ при 4.2 К в поле 10 Тл на ленточных одноволоконных сверхпроводниках с оболочкой Cu/Ag [198]. Для круглых $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ проводов плотность критическо-

го тока составляет 10^5 А/см² в собственном поле при 4.2 К, а в случае использования соединения $\text{KCa}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{F}_2$ – 10^4 А/см² [187]. Несмотря на то, что применение горячего изостатического прессования позволяет увеличить плотность критического тока, плотность порошкового сердечника, оно требует использования специального оборудования, что может привести к увеличению стоимости проводника. В связи с этим рассматривается и проведение заключительной термообработки под давлением окружающей среды. В работе [199] исследованы одноволоконные сверхпроводники $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$, порошковая сердцевина которых различалась добавлением избыточного количества калия (15–25 мас. %) и мышьяка (0–5 мас. %). Дополнительные объемы этих элементов вводятся для компенсации потерь при синтезе [200]. Установлено, что токнесущая способность сверхпроводника с избыточным содержанием калия 15% и мышьяка 5% после термообработки при 740°C в течение 3 ч несколько ниже, чем после применения горячего изостатического прессования и достигает 3.6×10^4 А/см² при температуре 4.2 К в магнитном поле 10 Тл. Это связано с более низкой плотностью сердечника [201].

Таким образом, плотность транспортного тока в железосодержащих сверхпроводниках, изготовленных методом “порошок в трубе”, в основном ограничена связностью зерен и высокоугловыми границами между ними. В процессе деформации провода могут образовываться дефекты, включая окислы и примеси в прекурсор, снижается плотность порошковых сердечников, происходит измельчение зерен, появляются микротрещины и остаточные напряжения, вызванные механической деформацией, а также в процессе окончательного отжига возникают сегрегация состава, поры и вторичные фазы. За счет использования метода *ex-situ*, повышения качества прекурсора и оптимизации процесса термообработки количество большинства из этих дефектов может быть значительно уменьшено в проводах и лентах.

Металлические добавки, такие как Ag, Pb, Sn и Zn, In, хорошо перемешанные с порошковым прекурсором, приводят к возрастанию связности между зернами. Обнаружено, что Ag и Pb могут увеличивать металлический характер вторичных фаз на высокоугловых границах и соединять поры и трещины, увеличивая связность между частицами. Кроме того, добавка Ag может помочь предотвратить образование стекловидных фаз и аморфных слоев на высокоугловых границах. По сравнению с Ag и Pb, Sn, Zn и In, с которыми FeAs смачивание может быть сокращено и количество кристаллической фазы железосодержащего соединения увеличено, наиболее значительно увеличивают плотность критического тока. С другой стороны, как было показано выше, механическое

уплотнение является эффективным путем увеличения связности зерен за счет уменьшения остаточных пустот и пор в сверхпроводящей сердцевине проволочных и прокатанных железосодержащих проводов и лент. Применяя плоскую прокатку к волоочным и прокатанным в калибрах сверхпроводникам для уплотнения сверхпроводящих сердечников, транспортная J_c семейства I22 может быть увеличена на порядок. Путем увеличения коэффициента плоской прокатки или применения одноосного прессования плотность критического тока может в дальнейшем быть увеличена.

Вспомним, что эффект слабых связей из-за разориентации зерен не такой сильный в железосодержащих сверхпроводниках, как в REBCO. Но он все равно подавляет токи независимо от массовой плотности в материале, поскольку очевидный гистерезисный эффект переноса критического тока, измеренный в возрастающих и убывающих полях, можно наблюдать в проводах и лентах железосодержащих сверхпроводников. Аналогичный эффект гистерезиса был изучен для REBCO поликристаллических сверхпроводников и приписывается эффекту высокоугловых границ. Эффективным решением для ослабления влияния слабых связей является усиление текстуры для снижения доли высокоугловых границ. Для REBCO с высокой J_c высоко текстурированные зерна с небольшим смещением по плоскости получают за счет использования технологии сверхпроводников с покрытием. Пленки REBCO осаждаются на текстурированные буферные слои, которые вырабатываются на металлических подложках с использованием метода ионно-лучевого осаждения (IBAD) или на прокатанных биаксиальных текстурированных металлических подложках (RABITs). Кроме легированных калием сверхпроводников на основе $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, которые широко изготавливают методом “порошок в трубе”, сверхпроводники с соединениями, легированными кобальтом и фосфором $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ и $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$, с относительно низким давлением паров легирующих веществ были использованы для изготовления покрытых методом IBAD сверхпроводников по технологии, разработанной для REBCO. Следует отметить, что эти соединения имеют более низкую критическую температуру, до 20–24 К, и их анизотропия примерно равна 1 [200, 202–204]. При получении пленок хорошо текстурированные зерна можно было наблюдать в одной плоскости, их разориентация была ниже, чем 5°. Плотность критического тока, достигнутая в сверхпроводниках, легированных кобальтом и полученных методом IBAD, составила 0.98 и 0.86 МА/см² в магнитном поле 9 Тл при температуре 4.2 К в случае $H \parallel ab$ и $H \parallel c$, соответственно [205]. Схема нанесения слоев при изго-

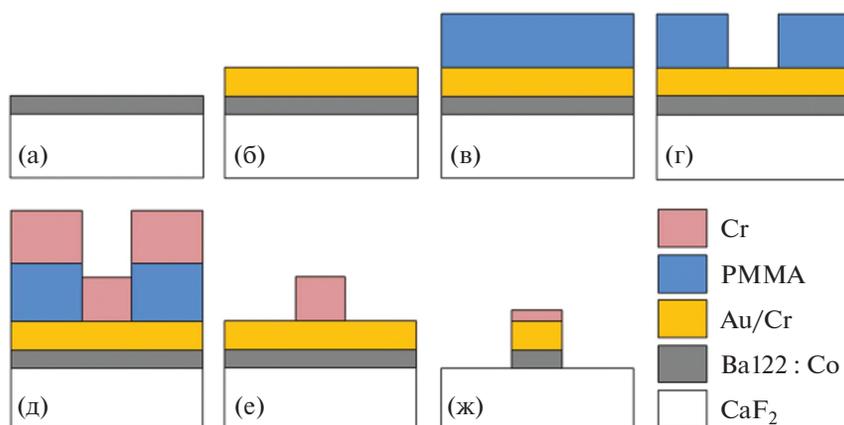


Рис. 15. Последовательная схема нанесения слоев при изготовлении лент $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ [205].

товлении такого сверхпроводника представлена на рис. 15. При этом толщина сверхпроводящего слоя составила менее 30 мкм. Использование буферного слоя CaF_2 обусловлено результатами исследований в работе [206]. Установлено, что ленты, полученные на подложке с таким слоем, имеют критическую температуру на 3 К выше, и максимальную силу пиннинга 4 ГН/м^3 в магнитном поле 22.5 Тл при температуре 4.2 К.

Сверхпроводник, легированный никелем $\text{BaFe}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{As}_{2.05}$ и полученный аналогичным способом, имеет плотность критического тока около 1.14 МА/см^2 в собственном поле и 0.34 и 0.28 МА/см^2 в магнитном поле 9 Тл при температуре 4.2 К для $H \parallel c$ и $H \parallel ab$, соответственно [207]. Следует отметить, что при изготовлении подобных сверхпроводников могут использоваться и другие буферные слои. Например, в работе [208] сверхпроводник $\text{NdFeAs}(\text{O},\text{F})$ был получен по технологии IBAD на подложке из хастеллоя с предварительно нанесенными слоями MgO и

Y_2O_3 . Другие типы пленочных лент и их свойства представлены в табл. 1.

Искусственные центры пиннинга могут быть введены в сверхпроводящую матрицу путем многослойного осаждения, облучения и добавления наночастиц, таких как BaZrO_3 , к мишеням. Несмотря на то, что эти методы эффективны для улучшения свойств в магнитных полях, достигнутый до сих пор уровень J_c в пленках при 4.2 К составляет всего лишь до 6% от плотности критического тока в монокристаллах. Это свидетельствует о возможности дальнейшего увеличения сверхпроводящих характеристик пленок железосодержащих соединений [217].

В настоящее время наряду с продолжающимися работами по получению сверхпроводников с железосодержащими соединениями с высокой токнесущей способностью начаты работы по изготовлению прототипов изделий, таких как катушки различного типа для работы в высоких полях, и совершенствованию контактных соедине-

Таблица 1. Характеристики лент с нанесенными сверхпроводящими слоями

Материал	Подложка	Метод	T_c , К	J_c
$\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ [209]	IBAD-MgO	PLD	11	$>1 \times 10^4 \text{ А/см}^2$ при 25 Тл, 4.2 К
$\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ [210]	RaBiTS с CeO_2	PLD	20	10 МА/см^2 при 30 Тл, 4.2 К
$\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ [211]	RaBiTS с CeO_2	PLD	18	$>2 \times 10^4 \text{ А/см}^2$ при 18 Тл, 4.2 К
Co:Ba-122 [212]	IBAD-MgO	PLD	21	0.1 МА/см^2 в собственном поле, 8 К
Co:Ba-122 [213]	IBAD-MgO	PLD	23	0.1 МА/см^2 при 9 Тл, 4.2 К
Co:Ba-122 [214]	IBAD-MgO	PLD	22	0.1 МА/см^2 при 9 Тл, 4.2 К
P:Ba-122 [215]	IBAD-MgO	PLD	26	$>0.11 \times 10^4 \text{ А/см}^2$ при 9 Тл, 4.2 К
P:Ba-122 [216]	IBAD-MgO	PLD	23	$>0.2 \times 10^4 \text{ А/см}^2$ при 9 Тл, 4.2 К
P:Ba-122 [216]	IBAD-MgO	PLD	28	0.1 МА/см^2 при 15 Тл, 4.2 К

PLD – нанесение покрытия с помощью лазерной абляции.

ний проводов [15, 218, 219]. Китайские ученые предполагают использовать сверхпроводники этого типа при создании магнитной системы СЕРС–SPPC [16, 220].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном обзоре были рассмотрены только те технические композиционные сверхпроводники, в материаловедении которых в ближайшем будущем ожидаются значительные изменения, что может открыть им возможности для более широкого применения в устройствах физики высоких энергий, сверхпроводящих магнитных системах ускорителей элементарных частиц (сверхпроводники на основе Nb_3Sn , пниктиды), устройств энергетики и электротехники, кабелей и систем передачи энергии (ВТСП-2 сверхпроводники и сверхпроводники на основе MgB_2).

В отличие от вышеперечисленных, для коммерчески используемых сверхпроводников на основе сплава ниобий-титан, так называемых Nb–Ti сверхпроводников, основы их металлургии и материаловедения уже сформированы. В последнее время наблюдается процесс совершенствования технологии изготовления с целью снижения их себестоимости (сверхпроводники для магниторезонансных томографов) и достижения требуемого комплекса свойств [221–224].

Таким образом, одновременно с поиском новых сверхпроводящих соединений продолжается поиск способов получения технических сверхпроводников на их основе. Ученые-материаловеды не только пытаются применить известные технологии, но и создают новые материалы и сплавы, разрабатывают неизвестные ранее технологии синтеза соединений и технологические решения получения сверхпроводников.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Matthias B.T., Geballe T.H., Geller S., Corenzwit E. Superconductivity of Nb_3Sn // Phys. Rev. 1954. V. 95. P. 1435.
2. Matthias B.T., Marezio M., Corenzwit E., Cooper A.S., Barz H.E. High-temperature superconductors, the first ternary system // Science. 1972. V. 175. P. 1465–1466.
3. Hebard A.F., Rosseinsky M.J., Haddon R.C., Murphy D.W., Glarum S.H., Palstra T.T.M., Ramirez A.P., Kortan A.R. Superconductivity at 18 K in potassium-doped C_{60} // Nature. 1991. V. 350. P. 600–601.
4. Holczer K., Klein O., Grüner G., Thompson J.D., Diederich F., Whetten R.L. Critical magnetic fields in the superconducting state of K_3C_{60} // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. P. 271–274.
5. Buntar V., Riccò M., Cristofolini L., Weber H.W., Bolzoni F. Critical fields of the superconducting fullerene $RbCs_2C_{60}$ // Phys. Rev. B. Condens. Matter. 1995. V. 52. № 6. P. 4432–4437.

6. Xing J., Li Sh., Ding X., Yang H., Wen H.-H. Superconductivity appears in the vicinity of semiconducting-like behavior in $CeO_{1-x}F_xBiS_2$ // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. № 21. P. 214518.
7. Bednorz J.C., Müller K. A. Possible High T_c Superconductivity in the Ba–La–Cu–O system // Condensed Matter. 1986. № 64. P. 189–193.
8. Nakagawa N., Muranaka T., Zenitani Y., Akimitsu J. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride // Nature. 2001. № 410. P. 63–64.
9. Ren Z.A., Yang J., Lu W., Yi W., Shen X.L., Li Z.C., Che G.C., Dong X.L., Sun L.L., Zhou F., Zhao Z.X. Superconductivity in the iron-based F-doped layered quaternary compound $Nd[O_{1-x}F_x]FeAs$ // Europhys. Lett. 2008. V. 82. № 5. P. 57002.
10. Wang C., Li L.J., Chi S., Zhu Z.W., Ren Z., Li Y.K., Wang Y.T., Lin X., Luo Y.K., Jiang S.A., Xu X.F., Cao G.H., Xu Z.A. Thorium-doping-induced superconductivity up to 56 K in $Gd_{1-x}Th_xFeAsO$ // Europhys. Lett. 2008. V. 83. № 6. P. 67006.
11. Hsu F.C., Luo J.Y., Yeh K.W., Chen T.K., Huang T.W., Wu P.M., Lee Y.C., Huang Y.L., Chu Y.Y., Yan D.C., Wu M.K. Superconductivity in the PbO -type structure α -FeSe // PNAS. 2008. V. 105. № 38. P. 14262–14264.
12. Yao Ch., Ma Y. Superconducting materials: challenges and opportunities for large-scale applications // iScience. 2021. V. 24. № 6. P. 102541. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102541>
13. Parizh M., Lvovsky Y., Sumption M. Conductors for commercial MRI magnets beyond NbTi: requirements and challenges // Supercond. Sci. Technol. 2016. V. 30. № 1. P. 014007.
14. Iwasa Y. Towards liquid-helium-free, persistent-mode MgB_2 MRI magnets: FBML experience // Supercond. Sci. Technol. 2017. V. 30. P. 053001. <https://doi.org/10.1088/1361-6668/aa5fed>
15. Öztürk Y., Shen B., Williams R., Gawith J., Yang J., Ma J., Carpenter A., Coombs T. Current status in building a compact and mobile HTS MRI instrument // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2021. V. 31. № 5. P. 4400405. <https://doi.org/10.1109/TASC.2021.3068305>
16. Yukai Ch., Jingyu T., Lijiao W., Linhao Zh., Jianquan Y., Qingjin Xu. SPPC Status / HK IAS HEP Conference. 2019.
17. Qingjin Xu. High Field Superconducting Magnet Program for Accelerators in China / 10th International particle Accelerator conference. Melbourne, Australia. 2019.
18. Motowidlo L.R., Ozeryansky G.M. A New PIT Nb_3Sn Conductor for High Magnetic Field Applications // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2008. V. 18. № 2. P. 1001–1004.
19. Brown M., Tarantini C., Starch W., Oates W., Lee P.J., Larbalestier D.C. Correlation of filament distortion and RRR degradation in drawn and rolled PIT and RRP Nb_3Sn wires // Supercond. Sci. Technol. 2016. № 29. P. 084008. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/29/8/084008>
20. Kurahashi H., Itoh K., Matsumoto S., Kiyoshi T., Wada H., Murakami Y., Yasunaka H., Hayashi S., Otani Y. Effect of third-element additions on the upper critical

- field of bronze-processed Nb₃Sn // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2005. V. 15. № 2. P. 3385–3388.
21. Shikov A., Nikulin A., Pansyrnyi V., Vorobieva A., Vedernikov G., Silaev A., Dergunova E., Soudiev S., Akimov I. Russian superconducting materials for magnet systems of fusion reactors // J. Nucl. Mater. 2000. V. 283–287. Part 2. P. 968–972.
 22. Potanina L.V., Shikov A.K., Vedernikov G.P., Vorobieva A.E., Pansyrnyi V.I., Gubkin I.N., Sylaev A.G., Plashkin E.I., Dergunova E.A., Soudjev S.V. Recent progress of low temperature superconducting materials at Bochvar Institute // Physica C: Superconductivity. 2003. V. 386. № 15. P. 390–393.
 23. Xu X., Sumption M.D., Collings E.W. A model for phase evolution and volume expansion in tube type Nb₃Sn conductors // Supercond. Sci. Technol. 2013. V. 26. P. 125006. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/26/12/125006>
 24. Neijmeijer W.L. Kolster B.H. The ternary-system Nb–Sn–Cu at 675°C // Intern. J. Mater. Research. 1987. V. 78. № 10. P. 730–737.
 25. Vishal Ryan Nazareth B.E. Characterization of the interdiffusion microstructure A15 layer growth and stoichiometry in tube-type Nb₃Sn composites // A Thesis Presented in Partial Fulfillment of the Requirements for The Degree of Master of Science in the Graduate School of the Ohio State University. 2008. P. 92.
 26. Дергунова Е.А., Каратеев И.А., Васильев А.Л., Мареев К.А., Курилкин М.О., Цаплева А.С., Абдюханов И.М., Алексеев М.В., Ломов А.В. Исследование особенностей формирования и кинетики Nb₃Sn фазы в технических сверхпроводниках // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 2. С. 233–241.
 27. Клименко Е.Ю., Круглов В.С., Мартовецкий Н.Н., Москаленко И.В., Новиков С.И., Черноплеков Н.А., Косенко В.П., Кутный В.Е., Проневич В.В., Слободчиков П.И., Гоголя В.Ф., Давыдов И.И., Калинин И.Б., Ковалева В.А., Никулин А.Д., Филькин В.Я., Шестаков В.В., Шиков А.К., Арзуманян Г.Г., Казанчян Г.П., Казаров В.А. Сверхпроводящий провод для тороидального магнита Т-15 // Атомная энергия. 1987. Т. 63. Вып. 4. С. 248–251.
 28. Flükiger R., Uglietti D., Senatore C., Buta F. Microstructure, composition and critical current density of superconducting Nb₃Sn wires // Cryogenics. 2008. № 48. P. 293–307.
 29. Pansyrny V., Shikov A., Vorobieva A. Nb₃Sn material development in Russia // Cryogenics. 2008. № 48. P. 354–370.
 30. Shikov A., Pansyrny V., Vorobieva A., Dergunova E., Vogdaev L., Kozlenkova N., Mareev K., Tronza V., Sytnikov V., Taran A., Rychagov A. Development of the Bronze Strand of TF Conductor Sample for Testing in SULTAN Facility // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2009. V. 19. № 3. P. 1466–1469.
 31. Абдюханов И.М., Коновалова Н.В. Исследование микроструктуры и механических свойств бронзы с повышенным до 16 мас. % содержанием Sn, используемой для Nb₃Sn сверхпроводников // ВАНТ. Серия “Материаловедение и новые материалы”. 2019. № 3(99). С. 15–25.
 32. Kudashov D.V., Müller H.R., Zauter R. Macro and Micro structure of Spray Formed Tin-Bronze // Continuous Casting: Proceedings of the International Conference on Continuous Casting of Non-Ferrous Metals, Germany. 2005. Wiley-VCH, Weinheim, 2006. P. 256–264.
 33. Дерягина И.Л., Попова Е.Н., Сударева С.В., Романов Е.П., Елохина Л.В., Дергунова Е.А., Воробьева А.Е., Абдюханов И.М. Структура высокоолеваннистой легированной титаном бронзы, полученной оспрей методом // ФММ. 2010. Т. 110. С. 171–183.
 34. Barzi E. Andreev N., Li P., Lombardo V., Turrioni D., Zlobin A.V. Nb₃Sn RRP strand and Rutherford cable development for a 15 T dipole demonstrator // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2016. V. 26. № 4. P. 4804305. <https://doi.org/10.1109/TASC.2016.2535963>
 35. Цаплева А.С., Воробьева А.Е., Абдюханов И.М., Дергунова Е.А., Мареев К.А., Насибулин М.Н. Исследование Nb₃Sn сверхпроводников для сильных магнитных полей // ВАНТ: Материаловедение и новые материалы. 2014. № 2(77). С. 16–24.
 36. Ballarino A., Bottura L. Targets for R&D on Nb₃Sn Conductor for High Energy Physics // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. 2015. V. 25. № 3. P. 6000906.
 37. Suenaga M., Welch D.O., Sabatini R.L., Kramer O.F., Okuda S. Superconducting critical temperatures, critical magnetic fields, lattice parameters, and chemical compositions of “bulk” pure and alloyed Nb₃Sn produced by the bronze process // J. Appl. Phys. 1986. V. 59. № 3. P. 840. <https://doi.org/10.1063/1.336607>
 38. Suenaga M., Okuda S., Sabatini R., Itoh K., Luhman T.S. Superconducting properties of (Nb,Ti)₃Sn wires fabricated by the bronze process // Advances in Cryogenic Engineering, edited by R.P. Reed and A.F. Clark. Plenum. N.Y., 1982. V. 28. P. 379.
 39. Shikov A.K., Pansyrnyi V.I., Vorob'eva A.V., Dergunova E.A., Sud'ev S.V., Mareev K.A., Belyakov N.A., Abdjukhanov I.M., Sergeev V.V. Microstructure and properties of Nb₃Sn superconductors for international thermonuclear experimental reactor // Metal Sci. Heat Treatment. 2004. V. 46. № 11–12. P. 504–513.
 40. Abdjukhanov I.M., Vorobyeva A.E., Beliakov N.A., Dergunova E., Mareev K., Lomaev V., Tractirnikova N.V., Aliev R., Shikov A. Production of Nb₃Sn bronze route strands with high critical current and their study // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2012. V. 22. № 3. P. 6000404. <https://doi.org/10.1109/TASC.2012.2187320>
 41. Deryagina I.L., Popova E.N., Romanov E.P., Dergunova E.A., Vorobyeva A.E., Balaev S.M. Evolution of the nanocrystalline structure of Nb₃Sn superconducting layers upon two-stage annealing of Nb/Cu-Sn composites alloyed with titanium // Phys. Met. Metal. 2012. V. 113. № 4. P. 391–405.
 42. Dergunova E., Vorobyeva A., Abdjukhanov I., Mareev K., Balaev S. The study of Nb₃Sn phase content and structure dependence on the way of Ti doping in superconductors by bronze route // Phys. Procedia. 2015. № 36. P. 1510–1515.

43. Gregory E., Zeitlin B.A., Tomsic M., Pyon T., Sumption M.D., Collings E.W., Barzi E., Dieterich D.R., Scanlan R.M., Polyanskii A.A., Lee P.J. Attempts to reduce a.c. losses in high current density internal-tin Nb₃Sn // AIP Conference Proceedings. 2004. V. 711. P. 789.
<https://doi.org/10.1063/1.1774643>
44. Dhaka R.K. Sn and Ti diffusion, phase formation, stoichiometry, and superconducting properties of internal – Sn-type Nb₃Sn conductors. The Ohio State University. 2007.
45. Parrell J. The (challenges to) industrialization of HEP-grade Nb₃Sn and BSCCO-2212. Oxford Superconducting Technology Carteret. 2014.
46. Suenaga M., Aihara K., Kaiho K., Luchman T.S. Superconducting properties of (Nb,Ta)₃Sn wires fabricated by the bronze process // Rep. BNL – 29391. 1979. P. 19.
47. Parrell J., Zhang Y., Field M., Meinesz M., Huang Y., Miao H., Hong S., Cheggour N., Goodrich L. Internal tin Nb₃Sn conductors engineered for Fusion and Particle Accelerator Applications // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2009. V. 19. № 3. P. 2573–2579.
48. Abächerli V., Uglietti D. The influence of Ti doping methods on the high field performance of (Nb,Ta,Ti)₃Sn multifilamentary wires using Osprey bronze // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2005. V. 15. P. 3482–3485.
49. Abächerli V., Butaïet F. Investigation on the Effect of Ta Additions on J_c and n of (Nb, Ti)₃Sn Bronze Processed Multifilamentary Wires at High Magnetic Fields // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2007. V. 17. P. 2564–2567.
50. Abdyukhanov I.M., Pansyrny V.I., Silaev A.G., Tsapleva A.S., Konovalova N.V., Alekseev M., Dergunova E., Mareev K., Nasibulin M., Drobyshev V., Kravtsova M., Lykianov P.A., Krylova M. Study of the superconducting layer microstructure and structure (Nb,Ti,Ta)₃Sn bronze strands properties // IOP Conf. Series: J. Physics: Conf. Series. 2019. № 1293. P. 012040.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1293/1/012040>
51. Field M.B., Zhang Y., Miao H., Gerace M., Parrell J.A. Optimizing Nb₃Sn Conductors for High Field Applications // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2014. V. 24. № 3. P. 6001105.
<https://doi.org/10.1109/TASC.2013.2285314>
52. Wu X., Peng X., Sumption M.D., Tomsic M., Gregory E., Collings E.W. Ti and Sn Diffusion and Its Influence on Phase Formation in Internal-Tin Nb₃Sn Superconductor Strands // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2005. V. 15. № 2. P. 3399–3402.
53. Heald S. M., Tarantini Ch., Lee P. J., Brown M.D., Sung Zu H., Ghosh A.K., Larbalestier D.C. Evidence from EXAFS for different Ta/Ti site occupancy in high critical current density Nb₃Sn superconductor wires // Scientific Reports. 2018. V. 8. P. 4798.
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-22924-3>
54. Banno N., Miyamoto Y., Tachikawa K. Multifilamentary Nb₃Sn wires fabricated through internal diffusion process using brass matrix // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2016. V. 26. № 3. P. 6001504.
<https://doi.org/10.1109/TASC.2016.2531123>
55. Banno N., Miyamoto Y., Yu Zh., Morita T., Yagai Ts., Nimori Sh., Tachikawa K. Effects of element addition into Cu matrix for IT- processed Nb₃Sn wires // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2018. V. 28. № 4. P. 6000905.
56. Spina T., Ballarino A., Bottura L., Scheuerlein Ch., Flukiger R. Artificial Pinning in Nb₃Sn Wires // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2017. V. 27. № 4. P. 8001205.
57. Dieterich D.R., Kelman M., Litty J.R., Scanlan R.M. High critical current densities in Nb₃Sn films with engineered microstructures – artificial pinning microstructures // ICMC '97, Portland, Oregon, July 28–August, 1997.
58. Rumaner L.E., Benz M.G., Hall E.L. The Role of Oxygen and Zirconium in the Formation and Growth of Nb₃Sn Grains // Metal. Mater. Trans. A. 1994. V. 25A. P. 213–219.
59. Zeitlin B.A., Gregory E., Marte J., Benz M., Pyon T., Scanlan R., Dieterich D. Results on mono element internal tin Nb₃Sn conductors (MEIT) with Nb_{7.5}Ta and Nb(1Zr + Ox) filaments // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2005. V. 15. № 2. P. 3393–3368.
60. Xu X., Sumption M.D., Peng X. Internally oxidized Nb₃Sn strands with fine grain size and high critical current density // Adv. Mater. 2015. V. 27. P. 1346–1350.
61. Xu X., Peng X., Sumption M., Superconducting wires and methods of making there of. WO/2015/175064 (US2015/016431). 2015.
62. Xu X., Peng X., Sumption M., Collings E.W. Recent progress in application of internal oxidation technique in Nb₃Sn strands // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2017. V. 27. № 4. P. 6000105.
63. Абдюханов И.М., Цаплева А.С., Коновалова Н.В., Лукьянов П.А., Савельев И.И., Алексеев М.В., Новосилова Д.С. Влияние легирования цирконием на микроструктуру сверхпроводящего слоя и электрофизические свойства Nb₃Sn сверхпроводников // ВАИТ. 2020. № 1(102). С. 12–21.
64. Xu X., Rochester J., Peng X., Sumption M., Tomsic M. Ternary Nb₃Sn superconductors with artificial pinning centers and high upper critical fields // Supercond. Sci. Technol. 2019. № 32. P. 02LT01.
65. Balachandran Sh., Tarantini Ch., Lee P.J., Kametani F., Su Yi-Feng, Walker B., Starch W.L., Larbalestier D.C. Beneficial influence of Hf and Zr additions to Nb 4 at. % Ta on the vortex pinning of Nb₃Sn with and without an O source // Supercond. Sci. Tech. 2019. V. 32. № 4. P. 044006.
66. Альтов В.А. Nb₃Sn multifilamentary wires and tapes for high-field magnetic systems // Advances Cryogenic Eng. 1997. № 42(B). P. 521–1487.
67. Kozlenkova N.I., Akimov I.I., Rakov D.N., Shikov A.K. Multifilamentary conductors based on Bi-2212 HTS-compound // Proceeding of International Conference on Magnet Technology (MT-15). China. Oct. 1997. Science Press, 1998. P. 1064–1066.
68. Shikov A.K., Gusakov D.B., Rakov D.N., Vargin V.A., Akimov I.I., Kotova E.V., Medvedev M.I., Kruglov V.S. The influence of processing conditions on the structure and critical properties of Bi-2223 composite tapes // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2005. V. 15. № 2. P. 2466–2469.

69. Krinitsina T.P., Kuznetsova E.I., Surnin D.V., Blinova Yu.V., Sudareva S.V., Romanov E.P., Rakov D.N., Belotelova Yu.N. Structure and critical currents of multiple-filament composite superconductors Bi,Pb-2223/Ag // *Phys. Metals Metal.* 2010. V. 110. P. 42–51.
<https://doi.org/10.1134/S0031918X10070069>
70. Никуфоров А.С., Никулин А.Д., Филькин В.Я., Шишков Н.В., Давыдов И.И., Шиков А.К., Антюпова Е.В., Черноплеков Н.А., Клименко Е.Ю. Композиционные проводники на основе сверхпроводящих соединений La-sr-Cu-O и Y-Ba-Cu-O // *Атомная энергия.* 1987. Т. 62. Вып. 6. С. 421–422.
71. Goyal A., Paranthaman M.P., Schoop U. The RABiTS approach: Using rolling-assisted biaxially textured substrates for high-performance YBCO superconductors // *MRS bulletin.* 2004. V. 29. № 08. P. 552–561.
72. Rupich M.W., Li X., Sathyamurthy S., Thieme C.L.H., DeMoranville K., Gannon J., Fleshler S. Second Generation Wire Development at AMSC // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2013. V. 23. № 3. P. 6601205.
73. Selvamaniyam V., Xie Y., Reeves J., Chen Y. MOCVD-Based YBCO-Coated Conductors // *MRS Bulletin.* 2004. V. 29. № 8: High-Performance YBCO-Coated Superconductor Wires. P. 579–582.
74. Kashima N., Niwa T., Nagaya S., Onabe K., Saito T., Muroga T., Miyata S., Watanabe T., Yamada Y. Long tape processing for coated conductors by multiple-stage CVD method // *Physica C: Superconductivity.* 2004. V. 412–414. Part 2. P. 944–947.
75. Ma Y. Present Status of Development of Superconducting Materials in China // *Superconductivity News Forum (SNF).* 2017. № 39.
76. Usoskin A., Freyhardt A., Herbert C. YBCO-Coated Conductors Manufactured by High-Rate Pulsed Laser Deposition // *MRS Bulletin.* 2004. V. 29. № 8. P. 583–589.
77. <https://www.fujikura.co.jp/eng/products/newbusiness/superconductors/01/superconductor.pdf>.
78. Hahakura S., Fujino K., Konishi M., Ohmatsu K. Development of HoBCO coated conductor by PLD method // *Physica C: Superconductivity.* 2004. V. 412–414. P. 931–936.
79. Jae-Hun Lee, Jaemin Kim, Hunju Lee, Seung-Hyun Moon. RCE-DR, a novel process for coated conductor fabrication with high performance // *Материалы конференции “The workshop on Advanced Superconducting Materials and Magnets”.* 2019. P. 044018.
80. <https://www.suptech.com/superconducting-wire/>.
81. <https://www.theva.com/products/#pro-line>.
82. Molodyk A., Samoilonov S., Markelov A., Degtyarenko P., Lee S., Petrykin V., Gaifullin M., Mankevich A., Vavilov A., Sorbom B., Cheng J., Garberg S., Kesler L., Hartwig Z., Gavrilkin S., Tsvetkov A., Okada T., Awaji S., Abraimov D., Francis A., Bradford G., Larbalestier D., Senatore C., Bonura M., Pantoja A.E., Wimbush S.C., Strickland N.M., Vasiliev A. Development and large volume production of extremely high current density YBa₂Cu₃O₇ superconducting wires for fusion // *Sci. Rep.* 2021. № 11. P. 2084.
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-81559-z>
83. Hirata W., Muto Sh., Adachi Yu., Yoshida T., Fujita S., Kakimoto K., Iijima Y., Daibo M., Awaji S. Artificial Pinning Centers-doped RE-based Coated Conductors // *Fujikura Technical Review.* 2019. P. 23–28.
84. Zhang Yifei, Yamano Satoshi, Hazelton Drew, Fukushima Toru. REBCO HTS Wire Manufacturing and Continuous Development at SuperPower // *IAS-HEP Mini-Workshop on High Temperature Superconducting Materials and Magnets.* Hong Kong, 2018.
85. Nariki S., Seo S.J., Sakai N., Murakami M. Influence of the size of Gd211 starting powder on the critical current density of Gd-Ba-Cu-O bulk superconductor // *Supercond. Sci. Technol.* 2000. V. 13. P. 778–784.
86. Nariki S., Sakai N., Murakami M. Preparation and properties of OCMG-processed Gd-Ba-Cu-O bulk superconductors with very fine Gd211 particles // *Physica C.* 2001. V. 357–360. Part 1. P. 811–813.
87. Бобылев И.Б., Зюзева Н.А., Кузнецова Е.И., Криуцица Т.П., Сударева С.В., Романов Е.П. Влияние легирования и замещений на низкотемпературный распад нестехиометрического Ва₂YCu₃O_{7-d} // *ФММ.* 2009. Т. 108. С. 63–70.
88. Yokoyama K., Igarashi R., Togasaki R., Oka T. Improvement of the Trapped Field Performance of a Holed Superconducting Bulk Magnet // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2015. V. 25. № 3. P. 6800804.
89. Zhou D., Izumi M., Fujimoto T., Zhang Y., Zhou W.L., Xu K. Introducing Nanosized Pinning Centers Into Bulk Gd-Ba-Cu-O by Infiltration Method // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2015. V. 25. № 3. P. 6800204.
90. Hardy V., Wahl A., Hébert S., Ruyter A., Provost J., Groult D., Simon Ch. Accommodation of vortices to tilted line defects in high-Tc superconductors with various electronic anisotropies // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 54. P. 656–664.
91. Sparing M., Backen E., Freudenberg T., Huhne R., Relinghaus B., Schultz L., Holzzapfel B. Artificial pinning centres in YBCO thin films induced by substrate decoration with gas-phase-prepared Y₂O₃ nanoparticles // *Supercond. Sci. Technol.* 2007. № 20. P. S239.
92. Baca F.J., Fisher D., Emergo R.L.S., Wu J.Z. Pore formation and increased critical current density in YBa₂Cu₃O_x films deposited on a substrate surface modulated by Y₂O₃ nanoparticles // *Supercond. Sci. Technol.* 2007. № 20. P. 554.
93. Haugan T., Barnes P.N., Wheeler R., Meisenkothen F., Sumption M. Addition of Nanoparticle Dispersions to Enhance Flux Pinning of YBa₂Cu₃O_{7-x} Superconductors // *Nature.* 2004. V. 430. P. 867–870.
94. Aytug T., Paranthaman M., Gapud A.A., Kang S., Christen H.M., Leonard K.J., Martin P.M., Thompson J.R., Christen D.K., Meng R., Rusakova I., Chu C.W., Johansen T. Enhancement of flux pinning and critical currents in YBa₂Cu₃O_{7-δ} films by nanoscale iridium pretreatment of substrate surfaces // *J. Appl. Phys.* 2005. № 98. P. 114309.
95. Mikheenko P., Sarkar A., Dang V.-S., Tanner J.L., Abell J.S. and Crisan A. c-Axis correlated extended defects and critical current in YBa₂Cu₃O_x films grown on Au and Ag-nano dot decorated substrates // *Physica C.* 2009. V. 469. P. 798.

96. *Aytug T., Paranthaman M., Leonard K.J., Kim K., Ijadoula A.O., Zhang Y., Tuncer E., Thompson J.R., Christen D.K.* Enhanced flux pinning and critical currents in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films by nanoparticle surface decoration: Extension to coated conductor templates // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 104. P. 043906.
97. *Yamada K., Mukaida M., Kai H., Teranishi R., Ichinose A., Kita R., Kato S., Horii S., Yoshida Y., Matsu-moto K., Toh S.* Transmission electron microscopy characterization of nanorods in BaNb_2O_6 -doped $\text{Er-Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. P. 112503.
98. *MacManus Driscoll J.L., Foltyn S.R., Jia Q.X., Wang H., Serquis A., Civale L., Maiorov B., Hawley M.E., Malley M., Peterson D.E.* Strongly enhanced current densities in superconducting coated conductors of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} + \text{BaZrO}_3$ // *Nature Materials*. 2004. № 3. P. 439–443.
99. *Goyal A., Kang S., Leonard K.J., Martin P.M., Gapud A.A., Varela M., Paranthaman M., Ijadoula A.O., Specht E.D., Thompson J.R., Christen D.K., Pennycook S.J., List F.A.* Irradiation-free, columnar defects comprised of self-assembled nanodots and nanorods resulting in strongly enhanced flux-pinning in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films // *Supercond. Sci. Technol.* 2005. № 18. P. 1533–1538.
100. *Yamada Y., Takahashi K., Kobayashi H., Konishi M., Watanabe T., Ibi A., Muroga T., Miyata S.* Epitaxial nanostructure and defects effective for pinning in $\text{Y}(\text{RE})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ coated conductors // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 87. P. 132502.
101. *Kang S., Goyal A., Li J., Gapud A., Martin P., Heatherly L., Thompson J., Christen D., List F., Paranthaman M., Lee D.* High-Performance High-Tc Superconducting Wires // *Science*. 2006. V. 311. № 5769. P. 1911–1914.
102. *Traito K., Peurla M., Huhtinen H., Stepanov Yu.P., Safonchik M., Tse Y.Y., Paturi P., Laiho R.* Magnetic field dependence of the critical current and the flux pinning mechanism in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ films doped with BaZrO_3 // *Phys. Rev. B*. 2006. V. 73. P. 224522.
103. *Mele P., Matsumoto K., Horide T., Ichinose A., Mukaida M., Yoshida Y., Horii S., Kita R.* Incorporation of double artificial pinning centers in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films // *Physica C: Superconductivity*. 2008. V. 468. P. 1631–1634.
104. *Peurla M., Huhtinen H., Shakhov M.A., Traito K., Stepanov Yu.P., Safonchik M., Paturi P., Tse Y.Y., Palai R., Laiho R.* Effects of nanocrystalline target and columnar defects on flux pinning in pure and BaZrO_3 -doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ films in fields up to 30 T // *Phys. Rev. B*. 2007. V. 75. P. 184524.
105. *Paturi P., Irjala M., Huhtinen H.* Greatly decreased critical current density anisotropy in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ thin films ablated from nanocrystalline and BaZrO_3 -doped nanocrystalline targets // *J. Appl. Phys.* 2008. № 103. P. 123907.
106. *Wee S.H., Goyal A., Zuev Y.L., Cantoni C.* High performance superconducting wire in high applied magnetic fields via nanoscale defect engineering // *Supercond. Sci. Technol.* 2008. V. 21. P. 092001.
107. *Safonchik M., Traito K., Tuominen S., Paturi P., Huhtinen H., Laiho R.* Magnetic field dependence of the optimal BaZrO_3 concentration in nanostructured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films // *Supercond. Sci. Technol.* 2009. V. 22. P. 065006.
108. *Baca F.J., Barnes P.N., Emergo R.L.S., Haugan T.J., Reichart J.N., Wu J.Z.* Control of BaZrO_3 nanorod alignment in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films by microstructural modulation // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 94. P. 102512.
109. *Maiorov B., Baily S.A., Zhou H., Ugurlu O., Kennison J.A., Dowden P.C., Holesinger T.G., Foltyn S.R., Civale L.* Synergistic combination of different types of defect to optimize pinning landscape using BaZrO_3 -doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ // *Nature Materials*. 2009. № 8. P. 398–404.
110. *Chen Y., Selvamanickam V., Zhang Y., Zuev Y., Cantoni C., Specht E., Parans Paranthaman M., Aytug T., Goyal A., Lee D.* Enhanced flux pinning by BaZrO_3 and $(\text{Gd},\text{Y})_2\text{O}_3$ nanostructures in metal organic chemical vapor deposited GdYBCO high temperature superconductor tapes // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 94. P. 062513.
111. *Tobita H., Notoh K., Higashikawa K., Inoue M., Kiss T., Kato T., Hirayama T., Yoshizumi M., Izumi T., Shiohara Y.* Fabrication of BaHfO_3 doped $\text{Gd}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ coated conductors with the high I_c of 85 A/cm-w under 3 T at liquid nitrogen temperature (77 K) // *Supercond. Sci. Technol.* 2012. V. 25. P. 062002.
112. *Matsumoto K., Mele P.* Artificial pinning center technology to enhance vortex pinning in YBCO coated conductors // *Supercond. Sci. Technol.* 2010. V. 23. P. 014001.
113. *Selvamanickam V.* Progress in development of high-performance REBCO tapes and wires // *IEEE/CSC & ES-AS superconductivity news forum (global edition)*. 2019. Invited presentation 1-MO-CS-011.
114. *Selvamanickam V., Chen Y., Xiong X., Xie Y.Y., Recent J.L., Zhang X., Qiao Y., Lenseith K.P., Schmidt R.M., Rar A., Hazelton D.W., Tekletsadik K.* Progress in Second-Generation HTS Conductor Scale-Up at SuperPower // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2007. V. 17. № 2. P. 3231–3234.
115. <https://www.s-innovations.ru/vtsp-provod/>.
116. *Moon S.H.* Coated Conductors by RCE-DR: Process details and scale-up issue / *Материалы конференции “Coated Conductors for Applications Workshop 2018”*. 2018.
117. *Lee J.-H., Lee H., Lee J.-W., Choi S.-M., Yoo S.-I., Moon S.-H.* RCE-DR, a novel process for coated conductor fabrication with high performance // *Supercond. Sci. Technol.* 2017. V. 27. № 4. P. 6603204.
118. *MacManus-Driscoll J.L., Bianchetti M., Kursumovic A., Kim G., Jo W., Wang H., Lee J.H., Hong G.W., Moon S.H.* Strong pinning in very fast grown reactive co-evaporated $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ coated conductors // *APL Materials*. 2014. V. 2. P. 086103.
119. *Yoshida T., Ibi A., Takahashi T., Yoshizumi M., Izumi T., Shiohara Y.* Fabrication of $\text{Eu}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} + \text{BaHfO}_3$ coated conductors with 141 A/cm-w under 3 T at 77 K using the IBAD/PLD process // *Physica C*. 2014. V. 504. P. 42–46.
120. *Ballarino A., Flükiger R.* Status of MgB_2 wire and cable applications in Europe // *J. Physics: Conf. Series*.

2017. V. 871. № 1. P. 012098.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/871/1/012098>
121. *Birajdar B., Braccini V., Tumino A., Wenzel T., Eibl O., Grasso G.* MgB₂ multifilamentary tapes: microstructure, chemical composition and superconducting properties // *Supercond. Sci. Technol.* 2006. V. 19. P. 916.
 122. *Oha S., Kim J.H., Lee Ch., Choi H., Kim Chan-Joong, Dou S.X., Rindfleisch M., Tomsic M.* Field, temperature and strain dependence of the critical current for multi-filamentary MgB₂ wire // *Physica C.* 2008. V. 468. P. 1821–1824.
 123. *Alknes P., Hagner M., Bjoerstad R., Scheuerlein C.* Mechanical properties and strain induced filament degradation of ex – situ and in – situ MgB₂ wires // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2016. V. 26. P. 8401205.
<https://doi.org/10.1109/TASC.2015.2509166>
 124. *Saglietti L., Perini E., Ripamonti G., Bassani E., Carcano G., Giunchi G.* Boron purity effects on structural properties of the MgB₂ obtained by Mg-reactive liquid infiltration // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2009. V. 19. № 3. P. 2739–2743.
 125. *Xu X., Kim J.H., Yeoh W., Zhang Y., Dou S.X.* Improved J_c of MgB₂ superconductor by ball milling using different media // *Supercond. Sci. Tech.* 2006. V. 19. № 11. P. 47–50.
 126. *Kim J.H., Oh S., Kumakura H., Matsumoto A., Yoon-Uk Heo, Kyeongse Song, Yong Mook Kang, Maeda M., Rindfleisch M., Tomsic M., Seyong Choi, Dou S.* Tailored materials for high-performance MgB₂ wire // *Advanced Mater.* 2011. V. 23. P. 4942–4946.
 127. *Marzik J.V., Suplinskas R.J., Wike R.H.T., Canfield P., Finnemore D., Rindfleisch M., Margolies J., Hannahs S.* Plasma synthesized doped B powders for MgB₂ superconductors // *Physica C.* 2005. V. 423. P. 83–88.
 128. *Xu Da, Wang D., Yao C., Zhang X., Ma Y., Oguro H., Awaji S., Watanabe K.* Fabrication and superconducting properties of internal Mg diffusion processed MgB₂ wires using MgB₄ precursors // *Supercond. Sci. Technol.* 2016. V. 29. P. 105019.
<https://doi.org/10.1088/0953-2048/29/10/105019>
 129. *Matera D., Bonura M., Giannini E., Senatore C.* Electrical connectivity in MgB₂: the role of precursors and processing routes in controlling voids and detrimental secondary phases // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2017. V. 27. № 4. P. 6200806.
<https://doi.org/10.1109/TASC.2017.2654545>
 130. *Fujii H., Itoh S., Ozawa K., Kitaguchi H.* Improved critical current density in ex- situ processed carbon-substituted MgB₂ tapes by Mg-addition // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2013. V. 23. № 3. P. 6200405.
<https://doi.org/10.1109/TASC.2012.2234194>
 131. *Vignolo M., Bovone G., Bernini C., Kawale S., Palenzona A., Romano G., Siri A.* High temperature heat treatment on boron precursor and PIT process optimization to improve the J_c performance of MgB₂-based conductors // *Supercond. Sci. Technol.* 2013. V. 26. P. 105022.
<https://doi.org/10.1088/0953-2048/26/10/105022>
 132. *Malagoli A., Braccini V., Tropeano M., Vignolo M., Bernini C., Fanciulli C., Romano G., Putti M., Ferdighini C., Mossang E., Polyanskii A., Larbalestier D.C.* Effect of grain refinement on enhancing critical current density and upper critical field in undoped MgB₂ ex-situ tapes // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 104. P. 103908.
<https://doi.org/10.1063/1.3021468>
 133. *Wang C., Ma Y., Zhang X., Wang D., Gao Z., C. Yao, Wang C., Oguro H., Awaji S., Watanabe K.* Effect of high-energy ball milling time on superconducting properties of MgB₂ with low purity boron powder // *Supercond. Sci. Technol.* 2012. V. 25. P. 035018.
<https://doi.org/10.1088/0953-2048/25/3/035018>
 134. *Ma J., Sun A., Wei G., Zheng L., Yang G., Zhang X.* Al-doping effects on the structural change of MgB₂ // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2010. V. 23. P. 187–191.
 135. *Rui X.F., Chen J., Chen X., Guo W., Zhang H.* Doping effect of nano-alumina on MgB₂ // *Physica C: Superconductivity.* 2004. V. 412–414. № 1. P. 312–315.
<https://doi.org/10.1016/j.physc.2004.02.189>
 136. *Karpinski J., Zhigadlo N.D., Schuck G., Kazakov S.M., Batlogg B., Rogacki K., Puzniak R., Jun J., Müller E., Wägli P., Gonnelli R., Daghero D., Ummerino G.A., Stepanov V.A.* Al substitution in MgB₂ crystals: Influence on superconducting and structural properties // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 71. P. 174506.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.174506>
 137. *Cimberle M.R., Novak M., Manfrinetti P., Palenzona A.* Magnetic characterization of sintered MgB₂ samples: effect of substitution or 'doping' with Li, Al and Si // *Supercond. Sci. Technol.* 2002. V. 15. P. 43–47.
 138. *Kuhberger M., Gritzner G.* Effects of Sn, Co and Fe on MgB₂ // *Physica C.* 2002. V. 370. P. 39–43.
 139. *Kea C., Cheng C.H., Yanga Y., Zhang Y., Wang W.T., Zhao Y.* Flux pinning behavior of MgB₂ doped with Fe and Fe₂O₃ nanowires // *Physics Procedia.* 2012. V. 27. P. 40–43.
 140. *Wang D., Gao Z., Zhang X., Yao C., Wang C., Zhang S., Ma Y., Awaji S., Watanabe K.* Enhanced J_c-B properties of MgB₂ tapes by yttrium acetate doping // *Supercond. Sci. Technol.* 2011. V. 24. P. 075002.
<https://doi.org/10.1088/0953-2048/24/7/075002>
 141. *Dyson J., Rinaldi D., Barucca G., Albertini G., Sprio S., Tampieri A.* Flux pinning in Y- and Ag-doped MgB₂ // *Advanc. Mater. Phys. Chem.* 2015. V. 5. P. 426–438.
 142. *Batalu D., Aldica Gh., Burdusel M., Badica P.* Short review on rare earth and metalloïd oxide additions to MgB₂ as a candidate superconducting material for medical applications // *Key Eng. Mater.* 2015. V. 638. P. 357–362.
 143. *Agostino A., Panetta M., Volpe P., Truccato M., Cagliero S., Gozzelino L., Gerbaldo R., Ghigo G., Lavianno F., Lopardo G., Minetti B.* Na substitution effects on MgB₂ synthesized with a microwave-assisted technique // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2007. V. 17. № 2. P. 2774–2777.
 144. *Muralidhar M., Higuchi M., Diko P., Jirsa M., Murakami M.* Record critical current density in bulk MgB₂ using carbon-coated amorphous boron with optimum sintering conditions // *IOP Conf. Series: J. Physics: Conf. Series.* 2017. V. 871. P. 012056.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/871/1/012056>
 145. *Li W.X., Li Y., Zhu M.Y., Chen R., Xu X., Yeoh W., Kim J., Dou S.* Benzoic acid doping to enhance electromagnetic properties of MgB₂ superconductors // *IEEE*

- Trans. Appl. Supercond. 2007. V. 17. № 2. P. 2778–2781.
146. Zhang X., Ma Y., Gao Zh., Wang D., Awaji S., Nishijima G., Watanabe K. Effect of nano-C doping on the critical current density and flux pinning of MgB₂ tapes // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. 2007. V. 17. № 2. P. 2915–2918.
 147. Lim J.H., Lee C.M., Won Seog Kim, Joo J., Seung-Boo Jung, Young Hee Lee, Chan-Joong Kim. Fabrication and characterization of the MgB₂ bulk superconductors doped by carbon nanotubes // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2009. V. 19. № 3. P. 2767–2770.
 148. Kim J.H., Yeoh W.K., Xu X., Shi D., Dou S. Improvement of upper critical field and critical current density in single walled CNT doped MgB₂ Fe wires // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2007. V. 17. № 2. P. 2907–2910.
 149. De Silva K.S.B., Xu X., Li W.X., Zhang Y., Rindfleisch M., Tomsic M. Improving superconducting properties of MgB₂ by graphene doping // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2011. V. 21. № 3. P. 2686–2689.
 150. Parakkandy J.M., Shahabuddin M., Shah M.Sh., Alzayed N., Qaid S.A.S., Madhar N.A., Ramay S., Shar M.A. Effects of glucose doping on the MgB₂ superconductors using cheap crystalline boron // Physica C. 2015. V. 519. P. 137–141.
 151. Ağil H., Aksu E., Ali. G. Role of Aniline Addition in Structural and Superconducting Properties of MgB₂ Bulk Superconductor // J. Supercond. Nov. Magn. 2017. V. 30. P. 2735–2740.
 152. Okur S., Kalkanci M., Yavas M., Egilmez M., Ozyuzer L. Microstructural and electrical characterization of Ti and Mg doped Cu-clad MgB₂ superconducting wires // J. Optoelectronics Advanced Materials. 2005. V. 7. P. 411–414.
 153. Yamada Y., Nakatsuka M., Kato Y. Superconducting properties of in situ PIT MgB₂ tapes with different ceramic powder // International cryogenic materials conference – ICMC. 2006. P. 631–638.
 154. Dou S.X., Horvat J., Soltanian S., Wang X.L., Qin M., Shifang Zhou, Liu H., Munroe P. Transport critical current density in Fe-sheathed nano-SiC doped MgB₂ wires // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2002. V. 13. P. 3199–3202.
 155. Grivel J.-C., Pitillas A., Namažkar S., Alexiou A., Holte O.J. Preparation and characterization of MgB₂ with Pd, Pt and Re doping // Physica C: Superconductivity and its applications. 2016. V. 520. P. 37–41.
 156. Hwang S.M., Sung K., Choi J.H., Kim W., Joo J., Lim J., Kim C., Park Y.S., Kim D. O-free polyacrylonitrile doping to improve the $J_c(B)$ and H_{c2} of MgB₂ wires // Physica C: Superconductivity. 2010. V. 470. № 20. P. 1430–1434.
<https://doi.org/10.1016/j.physc.2010.05.130>
 157. Grovenor C.R.M., Goodsir L., Salter C.J., Kováč P., Hušek I. Interfacial reactions and oxygen distribution in MgB₂ wires in Fe, stainless steel and Nb sheaths // Supercond. Sci. Technol. 2004. V. 17. P. 479–484.
<https://doi.org/10.1088/0953-2048/17/3/030>
 158. Kovac P., Husek I., Melisek T., Kulich M., Širbik V. MgB₂ composite wires with Fe, Nb and Ta sheaths // Supercond. Sci. Technol. 2006. V. 19. P. 600.
<https://doi.org/10.1088/0953-2048/19/6/031>
 159. Holubek T., Dhalle M., Kovac P. Current transfer in MgB₂ wires with different sheath materials // Supercond. Sci. Technol. 2007. V. 20. P. 123.
<https://doi.org/10.1088/0953-2048/20/3/002>
 160. Fujii H., Kumakura H., Togano K. Influence of MgB₂ powder quality on the transport properties of Cu-sheathed MgB₂ tapes // Physica C. 2001. V. 363. P. 237–242.
 161. Kováč P., Hušek I., Melišek T., Holubek T. Properties of stabilized MgB₂ composite wire with Ti barrier // Supercond. Sci. Technol. 2007. V. 20. № 8. P. 771–776.
<https://doi.org/10.1088/0953-2048/20/8/008>
 162. Jln S., Mavoort H., Bover C. High critical currents in iron-clad superconducting MgB₂ wires // Nature. 2001. V. 411. P. 563–562.
 163. Hušek I., Kováč P., Melišek T., Kopera L. Thermally stabilized MgB₂ composite wires with different barriers // Cryogenics. 2011. V. 51. P. 550–554.
 164. Kopera L., Kováč P., Hušek I. Calculated and measured normal state resistivity of 19-filament MgB₂/Ti/Cu/stainless steel wire // Supercond. Sci. Technol. 2012. V. 25. P. 025021.
<https://doi.org/10.1088/0953-2048/25/2/025021>
 165. Kováč P., Melišek T., Hušek I., Kopera L., Reissner M. Cu stabilized MgB₂ composite wire with an NbTi barrier // Supercond. Sci. Technol. 2010. V. 23. № 4. P. 025014.
<https://doi.org/10.1088/0953-2048/23/2/025014>
 166. Schlachter S.I., Frank A., Ringsdorf B., Orschulko H., Obst B., Liu B., Goldacker W. Suitability of sheath materials for MgB₂ powder-in-tube superconductors // Physica C: Superconductivity and its Applications. 2006. V. 445–448. № 1. P. 777–783.
<https://doi.org/10.1016/j.physc.2006.05.021>
 167. Кузнецова Е.И., Сударева С.В., Криницина Т.П., Блинова Ю.В., Романов Е.П., Акишенцев Ю.Н., Дегтярев М.В., Тихоновский М.А., Кисляк И.Ф. Механизм образования и особенности структуры массивных образцов соединения MgB₂ // ФММ. 2014. Т. 115. № 2. С. 186–197.
 168. Криницина Т.П., Кузнецова Е.И., Блинова Ю.В., Раков Д.Н., Белотелова Ю.Н., Сударева С.В., Дегтярев М.В., Романов Е.П. Структура и стабильность сверхпроводящей сердцевинки одножильного трубчатого композита MgB₂/Cu,Nb с высокими критическим током // ФММ. 2014. Т. 115. № 6. С. 573–582.
 169. Abdyukhanov I.M., Tsapleva A.S., Alekseev M.V., Zubok E.A. Heat Treatment of MgB₂ Superconductors with Different Metal Sheaths // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2018. V. 28. № 3. P. 6200504.
 170. Абдюханов И.М., Цаплева А.С., Борисов А.В., Крымская О.А., Исаенкова М.Г., Физуровский Д.К. Влияние условий синтеза на структуру и фазовый состав диборида магния // Материаловедение. № 6. 2018. С. 40–46.
 171. Abdyukhanov I., Tsapleva A., Bazaleeva K., Lykuanov P., Alekseev M., Potanin A. Microstructure and properties MgB₂ superconductors after heat treatment // IOP

- Conf. Series: J. Physics: Conf. Series. 2018. V. 1134. P. 012062.
172. Kamihara Y., Watanabe T., Hirano M., Hosono H. Iron-based layered superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05-0.12$) with $T_c = 26$ K // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. № 11. P. 3296-7.
 173. Chu C.W., Chen F., Gooch M., Guloy A.M., Lorenz B. Lv B., Sasmal K., Tang Z.J., Tapp J.H., Xue Y.Y. The synthesis and characterization of LiFeAs and NaFeAs // Physica C: Supercond. 2009. V. 469. № 9-12. P. 326-331.
 174. Deng Z., Wang X.C., Liu Q.Q., Zhang S.J., Lv Y.X., Zhu J.L., Yu R.C., Jin C.Q. A new "111" type iron pnictide superconductor LiFeP // Europhys. Lett. 2009. V. 87. № 3. P. 37004.
 175. Just G., Paufler P. On the coordination of ThCr_2Si_2 (BaAl_4)-type compounds within the field of free parameters // J. Alloys Compd. 1996. V. 232. № 1-2. P. 1-25.
 176. Dagotto E. Colloquium: the unexpected properties of alkali metal iron selenide superconductors // Rev. Mod. Phys. 2013. V. 85. № 2. P. 849.
 177. Cheng P., Shen B., Mu G., Zhu X.Y., Han F., Zeng B., Wen H.H. High T_c superconductivity induced by doping rare-earth elements into CaFeAsF // Europhys. Lett. 2009. V. 85. № 6. P. 67003.
 178. Iyo A., Kawashima K., Kinjo T., Nishio T., Ishida S., Fujihisa H., Gotoh Y., Kihou K., Eisaki H., Yoshida Y. New-Structure-Type Fe-Based Superconductors: $\text{CaAFe}_4\text{As}_4$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) and $\text{SrAFe}_4\text{As}_4$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$) // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. № 10. P. 3410-3415.
 179. Рослова М.В. Синтез, строение и свойства сверхпроводников на основе арсенидов и селенидов железа с щелочными металлами. Диссертация Москва. 2014. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. 169 с.
 180. Yao Ch., Ma Y. Recent breakthrough development in iron-based superconducting wires for practical applications // Supercond. Sci. Technol. 2018. V. 32. № 2. P. 023002.
<https://doi.org/10.1088/1361-6668/aaf351>
 181. Gao Zh., Wang L., Qi Y., Wang D., Zhang X., Ma Y. Preparation of $\text{LaFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$ wires by the powder-in-tube method // Supercond. Sci. Technol. 2008. V. 21. P. 105024.
<https://doi.org/10.1088/0953-2048/21/10/105024>
 182. Contarino D., Lohnert C., Johrendt D., Genovese A., Bernini C., Malagoli A., Putti M. Development and Characterization of P-doped Ba-122 Superconducting Tapes // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2017. V. 27. № 4. P. 7300504.
 183. Zhang X., Wang L., Qi Y., Wang D., Gao Zh., Zhang Zh., Ma Y. Effect of sheath materials on the microstructure and superconducting properties of $\text{SmO}_{0.7}\text{F}_{0.3}\text{FeAs}$ wires // Physica C. 2010. V. 470. P. 104-108.
 184. Ma Y., Gao Zh., Qi Y., Zhang X., Wang L., Zhang Zh., Wang D. Fabrication and characterization of iron pnictide wires and bulk materials through the powder-in-tube method // Physica C. 2009. V. 469. P. 651-656.
 185. Ma Y., Lei Wang, Qi Y., Gao Zh., Wang D., Zhang X. Development of Powder-in-Tube Processed Iron Pnictide Wires and Tapes // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2011. V. 21. № 3. P. 2878-2881.
 186. Cheng Zh., Liu Sh., Dong Ch., Huang He, Li L., Zhu Y., Awaji S., Ma Y. Effects of core density and impurities on the critical current density of $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ superconducting tapes // Supercond. Sci. Technol. 2019. V. 32. № 10. P. 105014.
<https://doi.org/10.1088/1361-6668/ab3a87>
 187. Huang H., Yao Ch., Dong Ch., Zhang X., Wang D., Zhe Cheng, Li J., Awaji S., Wen H., Ma Y. High transport current superconductivity in powder-in-tube $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ tapes at 27T // Supercond. Sci. Technol. 2018. V. 31. P. 015017.
<https://doi.org/10.1088/1361-6668/aa9912>
 188. Yao Ch., Ma Y., Zhang X., Wang D., Wang Ch., He Lin, Zhang Q. Fabrication and transport properties of $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ multifilamentary superconducting wires // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. P. 082602.
<https://doi.org/10.1063/1.4794059>
 189. Dong Q., Tian B., Hong W., Ma Y., Xin Y. Critical Currents of 100-m Class Ag-Sheathed $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ Tape Under Various Temperatures, Magnetic Fields, and Angles // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2019. V. 29. № 5. P. 7300705.
 190. Yao Ch., Lin H., Zhang Q., Zhang X., Wang D., Dong Ch., Ma Y., Awaji S., Watanabe K. Critical current density and microstructure of iron sheathed multifilamentary $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2/\text{Ag}$ composite conductors // J. Appl. Phys. 2015. № 118. P. 203909.
<https://doi.org/10.1063/1.4936370>
 191. Malagoli A., Wiesenmayer E, Marchner S., Johrendt D., Genovese A., Putti M. Role of heat and mechanical treatments in the fabrication of superconducting $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ ex-situ powder-in-tube tapes // Supercond. Sci. Technol. 2015. V. 28. P. 095015.
<https://doi.org/10.1088/0953-2048/28/9/095015>
 192. Xu G., Zhang X., Yao Ch., Huang H., Zhu Y., Li L., Cheng Zh., Liu Sh., Huang Sh., Ma Y. Effects of different directional rolling on the fabrication of 7-flament $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ tapes // Physica C: Superconductivity and its applications. 2019. V. 561. P. 30-34.
<https://doi.org/10.1016/j.physc.2019.03.004>
 193. Pyon S., Suwa T., Park A., Kajitani H., Koizumi N., Tsuchiya Y., Awaji S., Watanabe K., Tamegai T. Enhancement of critical current densities in $(\text{Ba},\text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ wires and tapes using HIP technique // Supercond. Sci. Technol. 2016. V. 29. P. 115002.
<https://doi.org/10.1088/0953-2048/29/11/115002>
 194. Hecher J., Baumgartner T., Weiss J.D., Tarantini C., Yamamoto A., Jiang J., Hellstrom E.E., Larbalestier D.C., Eisterer M. Small grains: a key to high-field applications of granular Ba-122 superconductors // Supercond. Sci. Technol. 2016. V. 29. P. 025004.
<https://doi.org/10.1088/0953-2048/29/2/025004>
 195. Pyon S., Suwa T., Tamegai T., Takano K., Kajitani H., Koizumi N., Awaji S., Zhou N., Shi Zh. Improvements of fabrication processes and enhancement of critical current densities in $(\text{Ba},\text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ HIP wires and tapes // Supercond. Sci. Technol. 2018. V. 31. P. 055016.
<https://doi.org/10.1088/1361-6668/aab8c3>

196. Liu Sh., Cheng Zhe, Yao Chao, Dong Ch., Wang D., He Huang, Liu Li, Xu G., Zhu Y., Liu F., Liu H., Ma Y. High critical current density in Cu/Ag composited sheathed $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ tapes prepared via hot isostatic pressing // *Supercond. Sci. Technol.* 2019. V. 32. № 4. P. 044007.
<https://doi.org/10.1088/1361-6668/aaff27>
197. Pyon S., Miyawaki D., Tamegai T., Kajitani H., Koizumi N., Awaji S., Kito H., Ishida S., Yoshida Y. Fabrication and Characterizations of $\text{KCa}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{F}_2$ Superconducting HIP Wires // *J. Phys.: Conference Series*. 2020. V. 1590. P. 012026.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1590/1/012026>
198. Li L., Zhang X., Yao Ch., Dong Ch., Wang D., Xu Zh., Ma Y. Large critical current density in Cu/Ag composite sheathed $(\text{Ba},\text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ tapes fabricated under ambient pressure // *Supercond. Sci. Technol.* 2019. V. 32. P. 065008.
<https://doi.org/10.1088/1361-6668/ab0935>
199. Liu Sh., Lin K., Yao Ch., Zhang X., Dong Ch., Wang D., Awaji S., Kumakura H., Ma Y. Transport current density at temperatures up to 25 K of Cu/Ag composite sheathed 122-type tapes and wires // *Supercond. Sci. Technol.* 2017. V. 30. P. 115007.
<https://doi.org/10.1088/1361-6668/aa87ec>
200. Yuan P., Xu Zh., Li Ch., Quan B., Li J., Gu Ch., Ma Y. Transport properties of ultrathin $\text{BaFe}_{1.84}\text{Co}_{0.16}\text{As}_2$ superconducting nanowires // *Supercond. Sci. Technol.* 2017. V. 31. P. 025002.
<https://doi.org/10.1088/1361-6668/aa9b61>
201. Власенко В.А., Соболевский О.А., Садаков А.В., Перваков К.С., Гаврилкин С.Ю., Дик А.В., Ельцев Ю.Ф. Систематическое исследование пиннинга вихрей Абрикосова и фазового перехода вихревая жидкость—стекло в монокристаллах $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ // *Письма в ЖЭТФ*. 2018. Т. 107. Вып. 2. С. 121–127.
202. Ельцев Ю.Ф., Перваков К.С., Власенко В.А., Гаврилкин С.Ю., Хлыбов Е.П., Пудалов В.М. Магнитные и транспортные свойства кристаллов железосодержащих сверхпроводников семейства 122 // *Успехи физич. наук*. 2014. Т. 184. № 8. С. 897–902.
203. Bioletti G., Williams G.V.M., Susner M.A., Haugan T.J., Uhrig D.M., Chong S.V. The effect of pressure and doping on the critical current density in nickel doped BaFe_2As_2 // *Supercond. Sci. Tech.* 2019. V. 32. № 6. P. 064001.
<https://doi.org/10.1088/1361-6668/ab0b81>
204. Tokuta Sh., Yamamoto A. Enhanced upper critical field in Co-doped Ba122 superconductors by lattice defect tuning // *APL Mater.* 2019. V. 7. P. 111107.
<https://doi.org/10.1063/1.5098057>
205. Tarantini C., Kametani F., Lee S., Jiang J., Weiss J.D., Jaroszynski J., Hellstrom E.E., Eom C.B., Larbaestier D.C. Development of very high J_c in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ thin films grown on CaF_2 // *Scientific Reports*. 2014. V. 4. P. 7305.
<https://doi.org/10.1038/srep07305>
206. Xu Zh., Dong Ch., Fan F., Vlasko-Vlasov V., Welp Ul., Kwok Wai-Kwong, Ma Y. Transport characterization and pinning analysis of $\text{BaFe}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{As}_{2.05}$ thin films // *Supercond. Sci. Technol.* 2020. V. 33. P. 044002.
<https://doi.org/10.1088/1361-6668/ab72c4>
207. Iida K., Kurth F., Chihara M., Sumiya N., Grinenko V., Ichinose A., Tsukada I., Hänisch J., Matias V., Hatano T., Holzapfel B., Ikuta H. Highly textured oxypnictide superconducting thin films on metal substrates // *Appl. Phys. Letters*. 2014. V. 105. P. 172602.
<https://doi.org/10.1063/1.4900931>
208. Si W., Zhou J., Jie Q., Dimitrov I., Solovyov V., Johnston P.D., Jaroszynski J., Matias V., Sheehan C., Li Q. Iron-chalcogenide $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ coated superconducting tapes for high field applications // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 98. P. 262509.
209. Si W., Han J.S., Shi X., Ehrlich S.N., Jaroszynski J., Goyal A., Li Q. High current superconductivity in $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -coated conductors at 30 tesla // *Nat. Commun.* 2013. V. 4. P. 1347.
<https://doi.org/10.1038/ncomms2337>
210. Braccini V., Leo A., Bellingeri E., Ferdeghini C., Galluzzi A., Polichetti M., Nigro A., Pace S., Grimaldi G. Anisotropy Effects on the Quenching Current of $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ Thin Films // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2018. V. 28. № 4. P. 7300204.
211. Iida K., Hänisch J., Trommler S., Matias V., Haindl S., Kurth F., del Pozo I.L., Huhne R., Kieszun M., Engelmann J., Schultz L., Holzapfel B. Epitaxial Growth of Superconducting $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ Thin Films on Technical Ion Beam Assisted Deposition MgO Substrates // *Appl. Phys. Express*. 2011. V. 4. P. 013103.
<https://doi.org/10.1143/APEX.4.013103>
212. Trommler S., Hänisch J., Matias V., Hühne R., Reich E., Iida K., Haindl S., Shultz L., Holzapfel B. Architecture, microstructure and J_c anisotropy of highly oriented biaxially textured Co-doped BaFe_2As_2 on $\text{Fe}/\text{IBAD}-\text{MgO}$ buffered metal tapes // *Supercond. Sci. Technol.* 2012. V. 25. № 8. P. 084019.
<https://doi.org/10.1088/0953-2048/25/8/084019>
213. Katase T., Hiramatsu H., Matias V., Sheehan C., Ishimaru Y., Kamiya T., Tanabe K., Hosono H. Biaxially textured cobalt-doped BaFe_2As_2 films with high critical current density over $1 \text{ MA}/\text{cm}^2$ on MgO -buffered metal-tape flexible substrates // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 98. № 4. P. 242510.
<https://doi.org/10.1063/1.3599844>
214. Sato H., Hiramatsu H., Kamiya T., Hosono H. Enhanced critical-current in P-doped BaFe_2As_2 thin films on metal substrates arising from poorly aligned grain boundaries // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 36828.
<https://doi.org/10.1038/srep36828>
215. Iida K., Sato H., Tarantini C., Hänisch J., Jaroszynski J., Hiramatsu H., Holzapfel B., Hosono H. High-field transport properties of a P-doped BaFe_2As_2 film on technical substrate // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. P. 39951.
<https://doi.org/10.1038/srep39951>
216. Iida K., Hänisch J., Tarantini C. Fe-based superconducting thin films on metallic substrates: growth, characteristics and relevant properties // *Appl. Phys. Rev.* 2018. V. 5. № 3. P. 031304.
<https://doi.org/10.1063/1.5032258>
217. Wang D., Zhang Zh., Zhang X., Jiang D., Dong Ch., Huang He, Chen W., Xu Q., Ma Y. First performance test of a 30 mm iron-based superconductor single pancake coil under a 24T background field // *Supercond. Sci. Technol.* 2019. V. 32. P. 04LT01.
<https://doi.org/10.1088/1361-6668/ab09a4>

218. *Zhu Y., Wang D., Huang He, Xu G., Liu Sh., Cheng Zhe, Ma Y.* Enhanced transport critical current of iron-based superconducting joints // *Supercond. Sci. Technol.* 2019. V. 32. P. 024002.
<https://doi.org/10.1088/1361-6668/aaf45a>
219. *Zhang Zh., Wang D., Liu F., Jiange D., Wei Sh., Wang Y., Gong L., Zhang X., Zhang Zh., Liu H., Tian Ch., Ma Y., Xu Q.* Fabrication and Test of Diameter 35 mm Iron-Based Superconductor Coils // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2020. V. 30. № 4. P. 1–4.
<https://doi.org/10.1109/TASC.2020.2976987>
220. *Qingjin Xu High.* Field Superconducting Magnet Program for Accelerators in China // 10th International particle Accelerator conference. Melbourne, Australia. 2019.
221. *Larbalestier D.C., West A.W., Starch W., Warnes W., Lee P., McDonald W.K., O'Larey P., Hemachalam K., Zeitlin B., Scanlan R., Taylor C.* High critical current densities in industrial scale composites made from high homogeneity Nb_{46.5}T // *IEEE Trans. Mag.* 1985. V. 21. P. 269–272.
222. *Larbalestier D.C., West A.W.* New perspectives on flux pinning in Niobium-Titanium composite superconductors // *Acta Metal.* 1984. V. 32. P. 1871–1881.
223. *McCambridge J.D., Rizzo N.D., Ling X.S., Wang J.Q., Prober D.E., Motowidlo L.R., Zeitlin B.A.* Flux pinning in NbTi/Nb multilayers // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 1995. V. 5. P. 1697–1699.
224. *Lee P.-J.* Superconductor: Wires and Cables: Materials and Processes // *Encyclopedia of materials: science and technology.* Elsevier. 2003.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.638.5

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЯХ ErM_2Mn_x ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$)© 2022 г. А. А. Инишев^{a, b, *}, Е. Г. Герасимов^{a, b}, П. Б. Терентьев^{a, b},
В. С. Гавико^{a, b}, Н. В. Мушников^{a, b}^aИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620990 Россия^bИнститут естественных наук и математики, УрФУ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: inishev@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 19.04.2022 г.

После доработки 19.06.2022 г.

Принята к публикации 27.06.2022 г.

Исследованы структура, магнитные и магнитотепловые свойства нестехиометрических сплавов ErM_2Mn_x с $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$. Показано, что сплавы ErNi_2Mn_x с $x \leq 1.25$, ErCo_2Mn_x с $x \leq 0.8$ и ErFe_2Mn_x с $x \leq 0.4$ кристаллизуются в кубической структуре типа MgCu_2 . На основе магнитных измерений, с использованием термодинамического соотношения Максвелла проведена оценка магнитокалорического эффекта в соединениях ErM_2Mn_x . Обнаружено, что соединение $\text{ErFe}_2\text{Mn}_{0.4}$ демонстрирует плато-подобную температурную зависимость изменения магнитной энтропии в широком диапазоне температур от 77 до 300 К.

Ключевые слова: интерметаллические соединения, фаза Лавеса типа MgCu_2 , магнитокалорический эффект, температура Кюри

DOI: 10.31857/S0015323022090042

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы активно исследуют магнитные материалы с большим магнитокалорическим эффектом (МКЭ) [1]. Величина магнитокалорического эффекта определяется величиной магнитного момента соединений. Максимальными значениями магнитного момента обладают редкоземельные ионы. Поэтому ожидается, что в соединениях RM_2 (R – редкоземельный элемент, M – $3d$ -переходный элемент) МКЭ будет достаточным, чтобы считать их одними из перспективных материалов для использования в магнитных рефрижераторах [2–4].

Недавно были обнаружены новые нестехиометрические соединения RM_2Mn_x ($M = \text{Ni}, \text{Co}$) с кубической структурой фазы Лавеса типа MgCu_2 [5–7]. В RM_2Mn_x атомы Mn могут частично занимать как позиции атомов R (8a), так и позиции атомов M (16d), в отличие от обычных твердых растворов, где замещение $3d$ -элементов происходит только в эквивалентном $16d$ атомном положении. При этом в нестехиометрических соединениях происходит возрастание температуры Кюри T_C до значений, значительно превышающих T_C в бинарных соединениях RNi_2 и RCO_2 , что открывает потенциальные возможности для практического использования этих материалов для раз-

личных как магнитотепловых, так и магнито-стрикционных применений. Например, для $\text{TbCo}_2\text{Mn}_{0.4}$ температура Кюри увеличивается с 225 К для TbCo_2 до 347 К, и при этом соединение $\text{TbCo}_2\text{Mn}_{0.4}$ обладает высокой линейной магнито-стрикцией 400 ppm в магнитном поле 5 кЭ при комнатной температуре [8]. Температура Кюри $\text{GdNi}_2\text{Mn}_{0.4}$ составляет 190 К, что существенно выше $T_C = 80$ К для бинарного соединения GdNi_2 . Максимальный магнитокалорический эффект при изменении магнитного поля от 0 до 90 кЭ достигает 4.6 Дж/(кг К) и наблюдается в широком диапазоне температур, что является важным для практического применения термомагнитных устройств [9].

Таким образом, была показана возможность сильно влиять на магнитные свойства нестехиометрических соединений путем изменения концентрации марганца в широких пределах, что ставит цель исследовать свойства нестехиометрических соединений типа RM_2Mn_x ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$).

В данной работе исследованы структура, магнитные и магнитотепловые свойства и проведено их сравнение для нестехиометрических соединений со структурой типа MgCu_2 в системе сплавов ErM_2Mn_x с $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$.

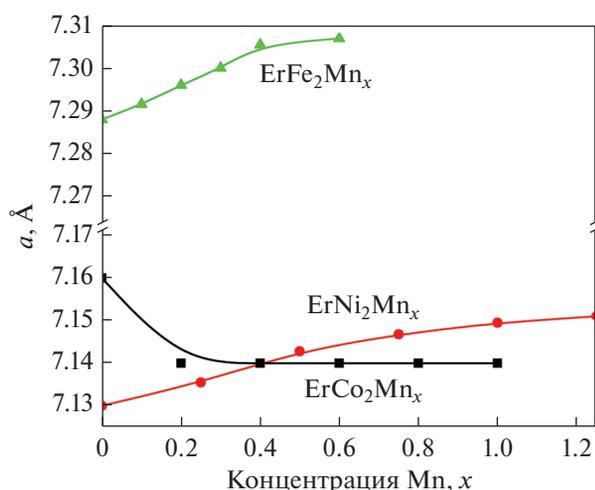


Рис. 1. Концентрационные зависимости параметра решетки a соединений ErM_2Mn_x со структурой типа MgCu_2 .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Слитки сплавов ErNi_2Mn_x , ErCo_2Mn_x , ErFe_2Mn_x массой 30 г получены индукционным сплавлением исходных компонент в атмосфере аргона в алундовом тигле. Для компенсации испарения в процессе плавки и последующего отжига в шихту был добавлен избыток марганца и редкоземельного элемента. С целью получения однофазного состояния образцы подвергли гомогенизирующему отжигу при температурах от 870 до 900°C в течение 1 нед.

Структурные и магнитные исследования проводили в Центре коллективного пользования Института физики металлов УрО РАН. Рентгеноструктурный анализ проводили на порошковых образцах на дифрактометре Empyrean (PANalytical) в излучении $\text{CuK}\alpha$ при комнатной температуре. Для расчета параметров и количество фаз использовали программный комплекс HighScore v.4.x.

Магнитные измерения проводили на образцах в форме шара. Намагниченность измеряли на магнетометре (MPMS, Quantum Design) в магнитных полях с напряженностью до 50 кЭ в диапазоне температуры 4–320 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, нестехиометрические сплавы ErNi_2Mn_x ($x \leq 1.25$) [10], ErCo_2Mn_x ($x \leq 0.8$) [11], ErFe_2Mn_x ($x \leq 0.4$) являются однофазными и кристаллизуются в кубической решетке типа MgCu_2 (тип C15, пространственная группа Fd-3m). На рис. 1 показана зависимость параметра решетки a от содержания Mn для ErM_2Mn_x . В бинарных соединени-

ях ErM_2 параметр решетки возрастает с ростом металлического радиуса M элемента от Ni (1.24 Å) к Co (1.25 Å), достигая максимального значения для Fe (1.26 Å).

С добавлением марганца, обладающего металлическим радиусом (1.29 Å) большим, чем у Ni, Co и Fe параметр решетки нестехиометрических соединений изменяется по-разному. В ErNi_2Mn_x и ErFe_2Mn_x наблюдается монотонный рост параметра решетки с ростом концентрации марганца. В сплавах ErCo_2Mn_x в фазе со структурой типа MgCu_2 наблюдается резкое уменьшение параметра кристаллической решетки при малых концентрациях марганца и в дальнейшем параметр решетки практически не зависит от концентрации марганца.

Монотонный рост параметра решетки в нестехиометрических соединениях ErNi_2Mn_x и ErFe_2Mn_x можно объяснить замещением атомов никеля и железа в позициях 16d более крупными атомами Mn. Противоположная тенденция сжатия решетки в соединениях с кобальтом, которая может возникать в результате замещения относительно больших атомов Er меньшими атомами Mn в позициях 8a менее выражена в системе ErCo_2Mn_x .

Таким образом, в нестехиометрических соединениях возникают две противоположные тенденции, которые могут приводить к слабому или даже немонотонному изменению параметра кристаллической решетки при изменении концентрации легирующего элемента. Такие особенности концентрационных зависимостей параметра решетки отличают нестехиометрические соединения от твердых растворов замещения $R(M_{1-x}M'_x)_2$, в которых параметры решетки обычно монотонно изменяются с изменением концентрации x , поскольку замещение происходит только в позициях 16d.

Принципиальное отличие в магнетизме сплавов ErM_2Mn_x с разными M заключается в том, что в сплавах $M = \text{Co}, \text{Ni}$ преобладает зонный магнетизм 3d-подрешетки, а в сплавах с $M = \text{Fe}$ — локализованный магнетизм 3d-подрешетки. В частности, в бинарных сплавах ErNi_2 отсутствует магнитный момент на Ni, а в сплавах ErCo_2 магнитный момент на Co при температурах ниже T_C индуцируется обменным полем подрешетки Er. [13]. В сплавах ErFe_2 магнитный момент железа можно рассматривать как локализованный [14, 15]. Соответственно, изменение магнитных свойств с ростом концентрации марганца в нестехиометрических сплавах ErM_2Mn_x с разными M происходит принципиально по-разному.

На рис. 2 показано изменение температуры Кюри соединений ErM_2Mn_x с ростом концентрации марганца. В соединениях с $M = \text{Fe}$ с увеличе-

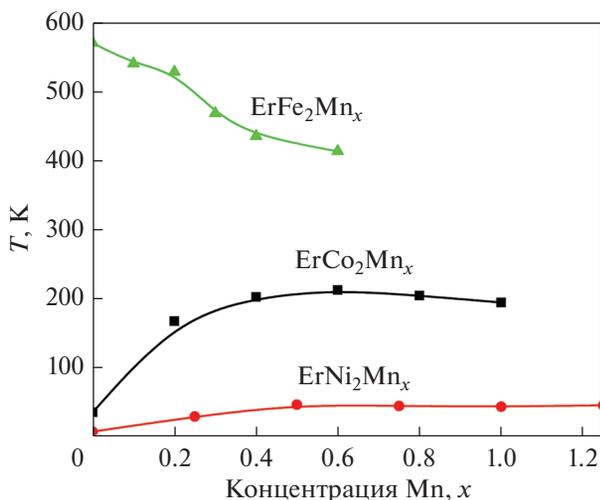


Рис. 2. Концентрационная зависимость температуры Кюри соединений ErM_2Mn_x .

нием содержания марганца температура Кюри монотонно уменьшается и достигает значения $T_C = 430$ К в соединении $ErFe_2Mn_{0.4}$. Температура Кюри $T_C \approx 570$ К для исходного бинарного соединения $ErFe_2$ совпадает с литературными данными [12]. Уменьшение температуры Кюри в соединениях Er_2FeMn_x обусловлено ослаблением Fe–Fe обменных взаимодействий вследствие частичного замещения железа марганцем.

В нестехиометрических соединениях ErM_2Mn_x с $M = Ni$ и Co наблюдается возрастание температуры Кюри, которое происходит уже при малых концентрациях марганца (рис. 2). В соединении $ErCo_2Mn_{0.2}$ температура Кюри ($T_C = 167$ К) увеличивается в 4.8 раза по сравнению с температурой Кюри бинарного соединения $ErCo_2$ ($T_C = 35$ К). При дальнейшем увеличении концентрации марганца температура Кюри продолжает возрастать, достигая максимального значения 212 К при $x = 0.6$, а затем начинает уменьшаться. Увеличение температуры Кюри обусловлено изменением электронной структуры сплавов, приводящей к увеличению магнитного момента кобальта и, как следствие, к увеличению Er–Mn, Er–Co и Co–Mn обменных взаимодействий. Наблюдаемое повышение температуры Кюри для $ErNi_2Mn_x$ с ростом концентрации марганца может быть объяснено появлением магнитного момента на атомах Ni, приводящего к усилению Er–Ni, Ni–Ni обменных взаимодействий [16].

Таким образом, в нестехиометрических сплавах ErM_2Mn_x с $M = Ni$ и Co удается значительно повысить температуру Кюри с ростом концентрации марганца, однако T_C остается все еще значительно ниже комнатной, что ограничивает возможности их практического применения. В не-

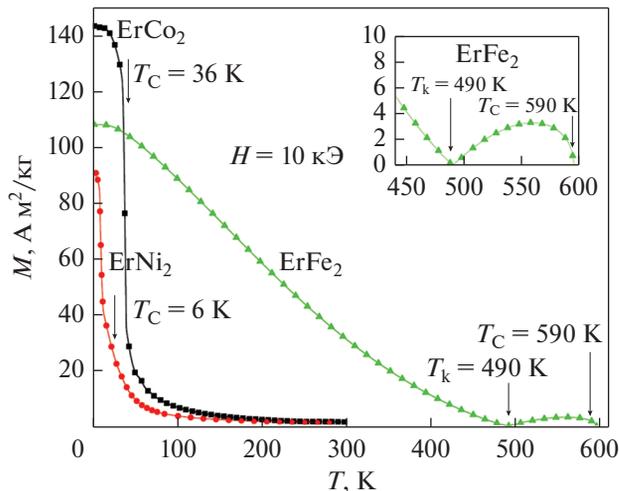


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности сплавов ErM_2 в магнитном поле $H = 10$ кЭ.

стехиометрических сплавах ErM_2Mn_x с $M = Fe$ удастся понизить температуру Кюри до температур, более близких к комнатной, что расширяет возможность их использования для магнитотепловых приложений.

Для оценки магнитокалорического эффекта с использованием соотношений Максвелла, нами были измерены температурные зависимости намагниченности $M(T)$ бинарных ErM_2 (рис. 3) и нестехиометрических соединений с максимальным содержанием марганца однофазных ErM_2Mn_x (рис. 4) в магнитном поле с напряженностью $H = 10$ кЭ. Для $ErFe_2$ зависимости $M(T)$ характеризуются наличием точки компенсации при температуре $T_k = 490$ К. При добавлении марганца температура Кюри уменьшается, а положение точка компенсации не изменяется. В соединении $ErCo_2$ фазовый переход в парамагнитное состояние является фазовым переходом первого рода и на температурной зависимости $M(T)$ происходит скачкообразное уменьшение намагниченности с ростом температуры. В соединении $ErCo_2Mn_{0.8}$ намагниченность монотонно уменьшается с ростом температуры, что позволяет предполагать, что фазовый переход в парамагнитное состояние в соединениях с марганцем становится фазовым переходом второго рода.

Зависимости $M(T)$ для $ErNi_2Mn_x$ показывают постепенное уменьшение намагниченности с увеличением температуры, начиная с очень низких температур. Соединения $ErNi_2Mn_x$ упорядочиваются ферромагнитно при гораздо более низких температурах, чем в ErM_2Mn_x с другими M -металлами, поскольку магнитный момент никеля в соединениях почти равен нулю и магнитное упорядочение обусловлено относительно слабым Er–Er взаимодействием. Магнитный фазовый

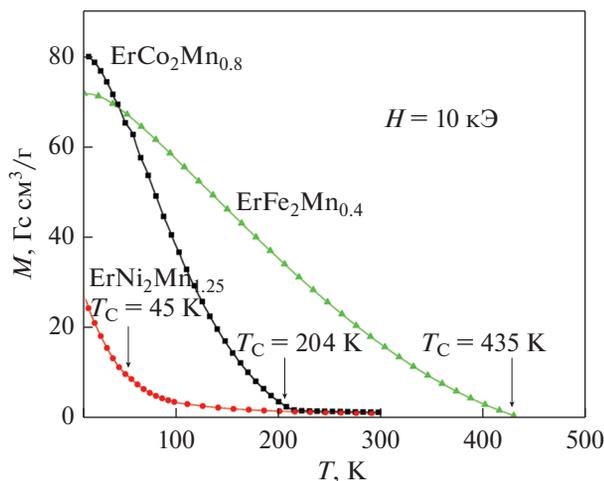


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности сплавов ErM_2Mn_x с $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ в магнитном поле $H = 10 \text{ кЭ}$.

переход из ферромагнитного состояния в парамагнитное состояние является переходом второго порядка.

Из рис. 3 и 4 видно, что при низкой температуре намагниченность уменьшается при добавлении марганца. Это происходит из-за противоположной ориентации магнитных моментов Er и 3d-переходного элемента и роста магнитного момента 3d-подрешетки для всех исследуемых систем с $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$.

Используя данные по температурной зависимости намагниченности $M(T)$ в постоянном магнитном поле H и термодинамическое соотношение Максвелла:

$$\Delta S_m(T, H) = \int_{H_1}^{H_2} (\partial M(T, H) / \partial T)_H dH, \quad (1)$$

мы определили температурное изменение энтропии $\Delta S_m(T)$ в соединениях ErM_2Mn_x при изменении магнитного поля на 10 кЭ.

Характерная особенность температурных зависимостей $\Delta S_m(T)$ нестехиометрических соединений заключается в отсутствии ярко выраженных максимумов вблизи температуры Кюри. На рис. 5 видно, что для соединений с $M = \text{Co}, \text{Fe}$ при малых температурах значение ΔS_m резко возрастает и достигает максимального значения, а затем плавно уменьшается с ростом температуры. Для $\text{ErNi}_2\text{Mn}_{1.25}$ наблюдается плавное уменьшение ΔS_m при увеличении температуры. Такое поведение ΔS_m может быть обусловлено плавным изменением намагниченности соединений с ростом температуры (рис.4), возникающим вследствие ферромагнитного упорядочения магнитных под-

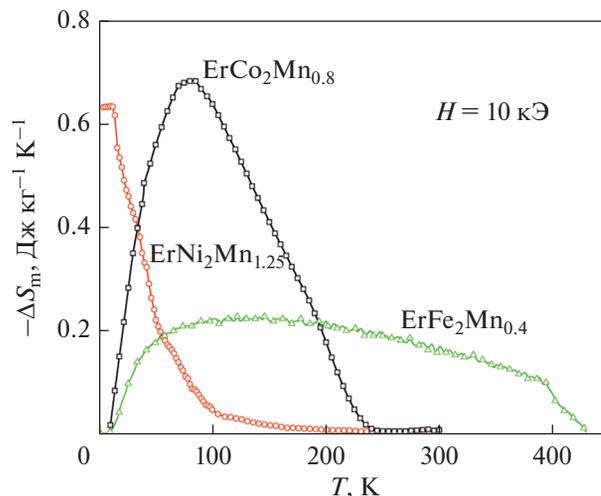


Рис. 5. Температурная зависимость изменения магнитной энтропии соединений ErM_2Mn_x с $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ в магнитном поле $H = 10 \text{ кЭ}$.

решеток Er и M (Mn). Плавное изменение ΔS_m в широком температурном диапазоне позволяет использовать магнитокалорический эффект в соединениях в более широком диапазоне температур в отличие от материалов, в которых ΔS_m имеет резкий максимум вблизи температур магнитных фазовых переходов.

В последнее время [17] ведется поиск материалов с платоподобной температурной зависимостью ΔS_m . Данная характеристика желательна для применения в магнитном охлаждении, в широком интервале температур, например, для непрерывного охлаждения от комнатной температуры (~293 К) до температуры кипения азота (~77 К) или водорода (~20 К). В настоящее время известно лишь относительно небольшое количество материалов, которые имеют максимум ΔS_m на широком температурном интервале. Например, $\text{Er}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)$, в котором происходит замещение кобальта железом [18], и $(\text{Gd}_{1-x}\text{Er}_x)\text{NiAl}$, в котором происходит замещение редкоземельных элементов [19]. Нестехиометрические соединения расширяют круг таких материалов. В частности, недавно изученные нестехиометрические $\text{Er}_{0.65}\text{Gd}_{0.35}\text{Co}_2\text{Mn}_x$, где Mn занимает позиции редкоземельных и 3d-переходных металлов, также демонстрируют плато-подобный магнитокалорический эффект в очень широком диапазоне температур [20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные в работе исследования показали, что путем введения дополнительного 3d-элемента можно изменять магнитные свойства не-

стехиометрических ErM_2Mn_x с $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$ в широком диапазоне концентрации Mn.

Однофазные нестехиометрические соединения ErFe_2Mn_x со структурой типа MgCu_2 существуют до концентрации марганца $x = 0.4$, ErNi_2Mn_x до $x = 1.25$, ErCo_2Mn_x до $x = 0.8$. Образование нестехиометрических соединений ErM_2Mn_x со структурой типа MgCu_2 происходит, по-видимому, как и в случае нестехиометрических соединений RM_2Mn_x , вследствие того, что марганец занимает позиции как редкоземельного элемента (8a), так и железа (16d).

С ростом концентрации марганца в ErFe_2Mn_x температура Кюри монотонно уменьшается. Так для соединения $\text{ErFe}_2\text{Mn}_{0.4}$ $T_C = 430$ К в то время как для ErFe_2 $T_C = 575$ К. Уменьшение температуры Кюри может быть связано с ослаблением $M-M$ и $R-M$ обменных взаимодействий вследствие увеличения концентрации Mn.

Для ErCo_2Mn_x и ErNi_2Mn_x происходит значительное увеличение температуры Кюри с ростом концентрации x . Вероятно, это обусловлено возрастанием магнитного момента 3d-подрешетки, которое может происходить вследствие изменения электронной структуры сплавов.

На основе магнитных измерений проведена оценка величины магнитокалорического эффекта в соединениях. Максимальное изменение энтропии при изменении магнитного поля от 0 до 10 кЭ в соединении $\text{ErFe}_2\text{Mn}_{0.4}$ составляет -0.2 Дж/кг К, в $\text{ErCo}_2\text{Mn}_{0.8}$ -0.7 Дж/кг К, в $\text{ErNi}_2\text{Mn}_{1.25}$ -0.62 Дж/кг К.

Было обнаружено, что $\text{ErFe}_2\text{Mn}_{0.4}$ демонстрируют плато-подобную температурную зависимость изменения магнитной энтропии в широком диапазоне температур от 77 до 300 К. Это позволяет рассматривать нестехиометрические соединения ErFe_2Mn_x как возможные кандидаты для магнитотепловых приложений при охлаждении от комнатной температуры до криогенных температур.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “Магнит”, № 122021000034-9) при частичной поддержке РФФИ (проект № 20-42-660008) и правительства Свердловской области. А.А. Инишев благодарит Институт физики металлов имени М.Н. Михеева за поддержку работы по государственному заданию Минобрнауки России по теме “Магнит”, которая выполнялась в рамках молодежного проекта ИФМ УРО РАН № 13-21/мол.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Franco V., Blazquez J.S., Ipus J.J., Law J.Y., Moreno-Ramirez L.M., Conde A. Magnetocaloric effect: From

materials research to refrigeration devices // Prog. in Mater. Sci. 2018. V. 93. P. 112–232.

2. Plaza E.J.R., de Sousa V.S.R., Reis M.S., von Ranke P.J. A comparative study of the magnetocaloric effect in RNi_2 ($R = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) intermetallic compounds // J. Alloys Compounds. 2010. V. 505. № 1. P. 357–361.

3. Anikin M., Tarasov E., Kudrevatykh N., Inishev A., Semkin M., Volegov A., Zinin A. Features of magnetic and thermal properties of $\text{R}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ ($x \leq 0.16$) quasibinary compounds with $R = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ // JMMM. 2016. V. 418. P. 181–187.

4. Politova G.A., Pankratov N.Yu., Vanina P.Yu., Filimonov A.V., Rudskoy A.I., Burkhanov G.S., Ilyushin A.S., Tereshina I.S. Magnetocaloric effect and magnetostrictive deformation in Tb-Dy-Gd-Co-Al with Laves phase structure // JMMM. 2019. V. 470. P. 50–54.

5. Mushnikov N.V., Gaviko V.S., Gerasimov E.G., Terentev P.B., Tkach I.A. Magnetic properties and structure of nonstoichiometric rare-earth transition-metal intermetallic compounds TbNi_2Mn_x ($0 \leq x \leq 1.5$) // Phys. Met. Metal. 2010. V. 110. P. 210–217.

6. Fang C., Wang J., Hong F., Hutchison W.D., Md Din M.F., Studer A.J., Kimpton J.A., Dou S., Cheng Z. Tuning the magnetic and structural transitions in TbCo_2Mn_x compounds // Phys. Rev. B 2017. V. 96. P. 064425.

7. Inishev A.A., Gerasimov E.G., Mushnikov N.V., Terentev P.B., Gaviko V.S. Structure, magnetic and magnetocaloric properties of nonstoichiometric TbCo_2Mn_x compounds // Phys. Met. Metal. 2018. V. 119. P. 1036–1042.

8. Gerasimov E.G., Inishev A.A., Terentev P.B., Kazantsev V.A., Mushnikov N.V. Magnetostriction and thermal expansion of nonstoichiometric TbCo_2Mn_x compounds // JMMM. 2021. V. 523. P. 167628–167634.

9. Gerasimov E.G., Mushnikov N.V., Terentev P.B., Gaviko V.S., Inishev A.A. Magnetic properties of the off-stoichiometric GdNi_2Mn_x alloys // J. Alloys Compounds. 2013. V. 571. P. 132–138.

10. Balinski K., Kuznetsova T.V., Gerasimov E.G., Protasov A.V., Marchenkov V.V., Mushnikov N.V., Galakhov V.R., Mesilov V.V., Shamin S.N., Gaviko V.S., Senkovskiy B.V., Fijałkowski M., Schneider L., Ślebarski A., Chrobak A., Kuepper K. Electrical resistivity, magnetism and electronic structure of the intermetallic 3d/4f Laves phase compounds ErNi_2Mn_x // AIP Advances. 2018. V. 8. P. 105225-1-11.

11. Gerasimov E.G., Mushnikov N.V., Inishev A.A., Terentev P.B., Gaviko V.S. Structure, magnetic and magnetothermal properties of the non-stoichiometric ErCo_2Mn_x alloys // J. Alloys Compounds. 2016. V. 680. P. 359–365.

12. Fish G.E., Rhyne J.J., Sankar S.G., Wallace W.E. Effect of hydrogen on sublattice magnetization of Laves-phase rare earth iron compounds // J. Applied Physics. 1979. V. 96. P. 064425-1.

13. Gratz E., Markosyan A.S. Physical properties of RCO_2 Laves phases // J. Phys.: Cond. Matter 2001. V. 13(23) P. R385–R413.

14. *Yamada H.* Electronic structure and magnetic properties of the cubic laves phase transition metal compounds // *Physica B + C.* 1988. V. 149. № 1–3. P. 390–402.
15. *Buschow K.H.J.* Intermetallic compounds of rare-earth and 3d transition metals // *Rep. on Progress Phys.* 1977. V. 40. № 10. P. 1179–1256.
16. *Wang J. L., Marquina C., Ibarra M. R., Wu G. H.* Structure and magnetic properties of RNi_2Mn compounds ($R = Tb, Dy, Ho$ and Er) // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. P. 094436.
17. *de Oliveira I.G., von Ranke P.J., Nóbrega E.P.* Understanding the table-like magnetocaloric effect // *JMMM.* 2003. V. 261. № 1–2. P. 112–117.
18. *Chaaba I., Othmani S., Haj-Khlifa S., de Rango P., Fruchart D., Cheikhrouhou-Koubaa W., Cheikhrouhou A.* Magnetic and Magnetocaloric properties of $Er(Co_{1-x}Fe_x)_2$ intermetallic compounds // *JMMM.* 2017. V. 439. P. 269–276.
19. *Korte B.J., Pecharsky V.K., Gschneidner K.A.* The correlation of the magnetic properties and the magnetocaloric effect in $(Gd_{1-x}Er_x)NiAl$ alloys // *J. Appl. Phys.* V. 84. № 10. P. 5677–5685.
20. *Gerasimov E.G., Inishev A.A., Mushnikov N.V., Terentev P.B., Gaviko V.S., Anikin M.S.* Magnetocaloric effect, heat capacity and exchange interactions in non-stoichiometric $Er_{0.65}Gd_{0.35}Co_2Mn_x$ compounds // *Intermetallics.* 2022. V. 140. P. 107386–107394.

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА**

УДК 537.622.4:534.231.3

**ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО
ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА АМОРФНЫХ ПРОВОДОВ НА ОСНОВЕ
КОБАЛЬТА С НЕОДНОРОДНОЙ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРОЙ**© 2022 г. А. А. Моисеев^а*, М. С. Дервянко^а, Д. А. Букреев^а, Г. В. Захаров^а, А. В. Семиров^а^аИркутский государственный университет, ул. К. Маркса, 1, Иркутск, 664003 Россия

*e-mail: Moiseev.Al.An@gmail.com

Поступила в редакцию 25.05.2022 г.

После доработки 28.06.2022 г.

Принята к публикации 29.06.2022 г.

Исследуется и обсуждается влияние постоянного аксиального магнитного поля на температурные зависимости высокочастотного электрического импеданса аморфных цилиндрических проводов состава $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Nb}_{2.5}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{15}$. В области ферромагнитного фазового перехода воздействие аксиального магнитного поля приводит к существенному изменению температурной зависимости импеданса, измеренного на частотах ниже 10 МГц. Обнаруженные особенности объясняются наличием двух магнитных фаз с отличающимися температурами Кюри и разным распределением в объеме провода.

Ключевые слова: магнитоимпедансная спектроскопия, магнитоимпедансный эффект, температура Кюри, аморфные сплавы

DOI: 10.31857/S0015323022090091**ВВЕДЕНИЕ**

Функциональные и эксплуатационные свойства магнитных материалов во многом определяются их внутренней структурой, в связи с чем исследования кристаллических магнетиков всегда включают в себя рентгеноструктурный анализ или другие методы структурных исследований. Однако в случае аморфных материалов традиционные методы исследования внутренней структуры являются неприменимыми либо малоинформативными. В случае аморфных магнетиков актуальными становятся косвенные методы, в основе которых лежит анализ влияния внешних воздействий на структурно-чувствительные свойства. Одним из таких свойств является высокочастотный электрический импеданс ферромагнитного проводника. В рамках классической электродинамики импеданс проводника определяется скин-эффектом. Толщина скин-слоя зависит от частоты переменного тока, протекающего по проводнику, его магнитной проницаемости и электропроводности. Измерение импеданса таких проводников в широком диапазоне частот переменного тока позволяет послойно “сканировать” магнитную проницаемость. При этом измерение частотных зависимостей импеданса при различных внешних воздействиях дает возможность анализировать влияние этих воздействий на магнитную проницаемость и косвенно судить о внутренней структуре данных объектов.

Наиболее сильное влияние на частотные зависимости импеданса ферромагнитного проводника оказывает внешнее магнитное поле. Также существенное влияние на магнитную проницаемость ферромагнетика оказывает его температура, что особенно сильно проявляется в области перехода из ферромагнитного состояния в парамагнитное при температуре Кюри. В системах, состоящих из нескольких магнитных фаз с различными температурами Кюри, на температурной зависимости намагнитченности проявляются особенности [1]. Однако по этим особенностям сложно судить о распределении магнитных фаз в объеме материала. Такая возможность появляется при анализе температурных зависимостей импеданса, измеренных на разных частотах переменного тока [2]. Дополнительная информация о внутренней структуре ферромагнитных проводников может быть получена при анализе влияния внешнего магнитного поля на температурные зависимости импеданса, измеренные в широком диапазоне частот переменного тока, что и обсуждается в рамках данной работы.

**ОБРАЗЦЫ
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ**

Исследования проведены на образцах аморфного сплава $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Nb}_{2.5}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{15}$ в виде отрезков цилиндрических проводов длиной 30 мм и диа-

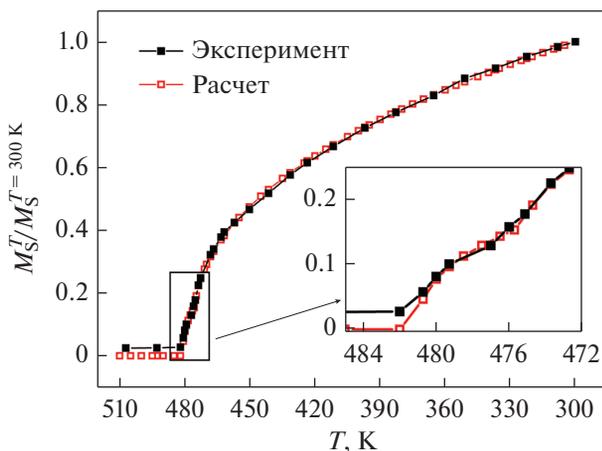


Рис. 1. Температурные зависимости (кривые охлаждения) относительной намагниченности, полученные расчетом по формуле (1) (красные открытые маркеры) и экспериментальным путем (черные сплошные маркеры).

метром 180 мкм. Провода получены методом быстрой закалки из расплава. Намагниченность насыщения образцов составляла около 320 кА/м, константа магнитострикции – порядка 10^{-7} .

Для исключения необратимых изменений импеданса, вызванных перестройкой внутренней структуры образцов, их подвергали изотермической обработке при температуре 520 К в течение 300 мин. В процессе термообработки дополнительных внешних воздействий на образцы не оказывали. Исследуемые провода после обработки при схожих режимах оставались в рентгеноаморфном состоянии [3].

Измерения модуля электрического импеданса Z проведены на установке, разработанной авторами и описанной в [4]. В ходе измерений импеданса переменный ток протекал вдоль образца. Действующее значение силы тока составляло 1 мА, его частоту изменяли в диапазоне от 0.1 до 80 МГц. Изменение температуры образцов осуществляли потоком воздуха заданной температуры. Скорость нагрева и охлаждения поддерживали постоянной около 3 К/мин. Внешнее аксиальное магнитное поле H , ориентированное вдоль оси провода, создавали парой колец Гельмгольца, его напряженность изменяли от 0 до 800 А/м.

Циклическое изменение температуры термообработанных проводов от 300 до 520 К и обратно показало отсутствие необратимых изменений импеданса. При этом температурные зависимости импеданса $Z(T)$, полученные в цикле “нагрев-охлаждение”, демонстрировали значительный гистерезис. Вопрос температурного гистерезиса импеданса требует детального и всестороннего изучения и в данной работе не рассматривается. Обсуждаемые ниже температурные зависимости импеданса получены охлаждением образцов от 520 К до комнатной температуры. Для удобства сопоставле-

ния обсуждаемых температурных зависимостей все значения импеданса приведены к его значению при температуре 520 К.

При интерпретации полученных результатов также используется температурная зависимость намагниченности, полученная индукционным методом в режиме охлаждения образцов от 510 К до комнатной температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Температурная зависимость намагниченности исследуемых проводов имеет классический вид, однако вблизи температуры 478 К наблюдается слабовыраженный перегиб (рис. 1, вставка).

На рис. 2 представлены температурные зависимости (кривые охлаждения) приведенного импеданса, полученные на разных частотах переменного тока, как во внешнем магнитном поле, так и в его отсутствие. На данных зависимостях условно можно выделить три интервала температур, изменение импеданса в которых существенно отличается.

В первом интервале 520–490 К изменения импеданса минимальны во всем исследованном диапазоне частот переменного тока при всех прикладываемых магнитных полях. При последующем уменьшении температуры во втором интервале 490–400 К наблюдается существенное увеличение импеданса с рядом особенностей, которые зависят от напряженности приложенного магнитного поля и частоты переменного тока. В третьем интервале 400–300 К температурное приращение импеданса dZ/dT уменьшается во всем исследованном диапазоне частот переменного тока при всех прикладываемых магнитных полях.

Экспериментальная температурная зависимость относительной намагниченности хорошо аппроксимируется в рамках модели двухфазного ферромагнетика (рис. 1). Согласно данной модели, температурная зависимость намагниченности может быть представлена следующим выражением [5]:

$$M_S(T) = \sum_{i=1}^2 v_i M_{S0i} \left(1 - \frac{T}{T_{Ci}}\right)^{\beta_i}, \quad (1)$$

где v_i , M_{S0i} , T_{Ci} , β_i – объемная доля, намагниченность насыщения при 0 К, температура Кюри и критический показатель i -ой фазы соответственно.

Максимальное значение коэффициента корреляции между экспериментальной и расчетной зависимостями составляет 0.9997 и достигается при соотношении объемной доли фаз 0.4 и 0.6, при этом температуры Кюри данных фаз составляют 475 и 481 К соответственно (критический показатель обеих фаз равняется 0.4). Отметим, что критический показатель очень близок к значению, следующему из модели Гейзенберга. Аналогичные значения критического показателя по-

лучали и другие авторы, изучающие двухфазные аморфно-нанокристаллические материалы [6, 7].

Далее с учетом сделанного предположения о наличии двух фаз с близкими температурами Кюри и близким соотношением объемных долей проанализируем температурное поведение импеданса.

При температурах из первого интервала 520–490 К образец находится в парамагнитном состоянии. Его магнитная проницаемость близка к единице, и температурная зависимость импеданса в основном определяется температурным коэффициентом электросопротивления (ТКС). Для оценки ТКС была измерена температурная зависимость импеданса на частоте 1 кГц во внешнем магнитном поле 12 кА/м. Из полученных данных следует, что ТКС исследуемых образцов составляет примерно $9.8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Принимая во внимание малое значение ТКС, при обсуждении особенностей температурных зависимостей импеданса температурное поведение электросопротивления не рассматривается.

Наиболее интересным представляется второй интервал температур 490–400 К, в котором наблюдается значительный рост импеданса. На частотах переменного тока 10 МГц и выше Z монотонно увеличивается. На частотах переменного тока ниже 10 МГц на температурных зависимостях импеданса $Z(T)$, измеренных во внешнем магнитном поле, вблизи температуры 478 К наблюдается особенность, представляющая собой участок слабого температурного приращения импеданса $dZ/dT \approx 0$. Величина данного участка зависит от напряженности магнитного поля, приложенного к образцу во время измерения: с ростом напряженности магнитного поля участок слабого приращения импеданса становится более выраженным. При этом на температурных зависимостях импеданса, измеренных на частотах переменного тока ниже 1 МГц в отсутствие внешнего магнитного поля, также можно выделить участок, на котором температурное приращение импеданса меняет свой знак.

В третьем интервале температур 450–300 К температурное приращение импеданса примерно постоянно $dZ/dT \approx \text{const}$, а его величина определяется частотой переменного тока и напряженностью приложенного магнитного поля.

Возможна следующая интерпретация описанных выше зависимостей $Z(T)$. Первый температурный диапазон соответствует парамагнитному состоянию образца, и его высокочастотные электрические свойства в основном определяются температурным поведением электросопротивления. Последующее уменьшение температуры приводит к появлению ферромагнитного упорядочения в образце.

Согласно общепринятым моделям цилиндрических проводов из аморфных ферромагнитных сплавов, в них выделяют минимум две области с различным направлением оси легкого намагни-

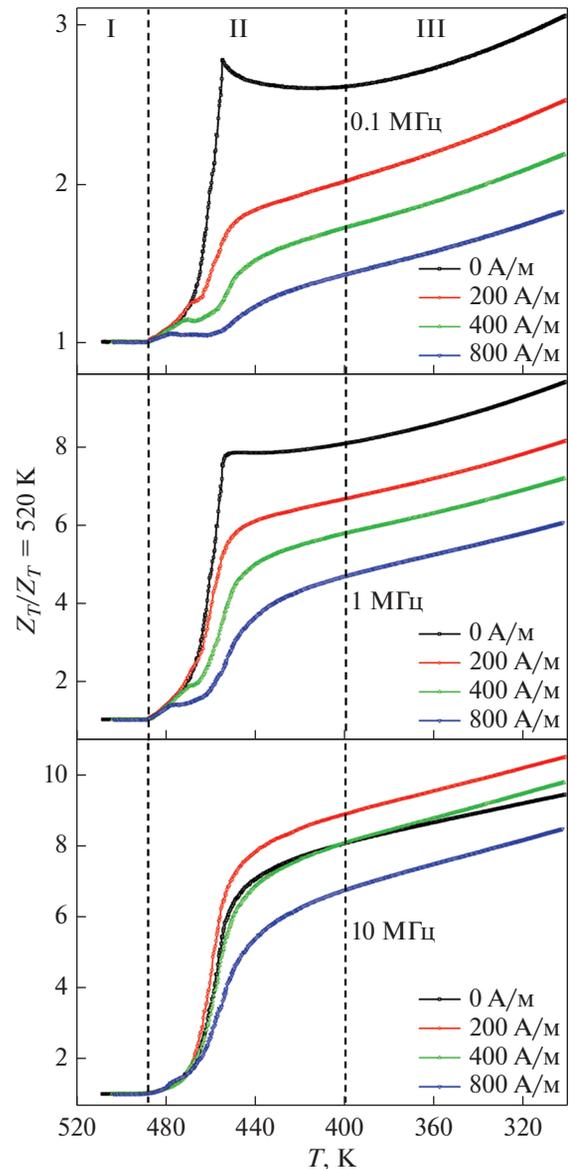


Рис. 2. Температурные зависимости (кривые охлаждения) приведенных значений импеданса, измеренные на частотах переменного тока (а) 0.1; (б) 1; (в) 10 МГц; в отсутствие внешнего аксиального магнитного поля (черные маркеры), а также в магнитных полях напряженностью 200 (красные маркеры), 400 (зеленые маркеры), 800 А/м (синие маркеры).

чивания (ОЛН). В центральной области ОЛН ориентирована аксиально, а в приповерхностной области ОЛН может иметь циркулярную, радиальную либо геликоидальную ориентацию в зависимости от величины и знака константы магнитострикции. Для рассматриваемых сплавов со слабой положительной константой магнитострикции ОЛН в приповерхностной области ориентирована геликоидально [8]. Причиной столь сложного распределения осей анизотропии является распределение внутренних закалочных напряжений в проводе.

Кроме того, для аморфных металлических сплавов, полученных методом быстрой закалки из расплава, характерно неравномерное распределение избыточного свободного объема [9]. В случае цилиндрических проводов аморфных металлических сплавов избыточный свободный объем имеет явно выраженное радиальное распределение. Также для многокомпонентных аморфных сплавов характерно наличие химического и топологического ближних порядков в расположении атомов [10]. Все сказанное выше можно рассматривать в качестве причин появления двух магнитных фаз с отличающимися температурами Кюри. При этом радиальное распределение механических напряжений, а также избыточного свободного объема, вероятно, способствует концентрации данных магнитных фаз в различных областях провода.

Второй интервал температур 490–400 К, в котором наблюдается значительный рост импеданса, соответствует появлению ферромагнитного упорядочения в исследуемых проводниках. Принимая во внимание приведенные выше доводы, ферромагнитное упорядочение в образце возникает не одновременно во всем объеме провода. На частоте переменного тока 10 МГц и выше толщина скин-слоя не превышает 5% от радиуса провода [8], и все особенности изменения импеданса определяются приповерхностной областью провода, в которой сосредоточена магнитная фаза с более низкой температурой Кюри. На частотах переменного тока ниже 10 МГц толщина скин-слоя увеличивается, и в величину импеданса существенный вклад вносит центральная область провода с более высокой температурой Кюри. На частоте 0.1 МГц зависимость $Z(T)$, полученная в отсутствие внешнего магнитного поля (рис. 2а, черная линия), имеет экстремальный характер: dZ/dT меняет знак. Такой характер зависимости $Z(T)$ можно объяснить эффектом Гопкинсона, заключающемся в немономонном изменении магнитной проницаемости и обусловленным разной величиной вклада в магнитную проницаемость температурного приращения намагниченности насыщения и константы эффективной анизотропии.

Предполагается, что магнитная фаза, сосредоточенная в центральной области провода, имеет более высокую температуру Кюри, и возникающая при данной температуре намагниченность, вероятно, будет ориентирована аксиально. Приложение внешнего аксиального магнитного поля приводит к уменьшению циркулярной магнитной проницаемости и, как следствие, к уменьшению импеданса. Появление в этих условиях на зависимостях $Z(T)$ участка, на котором $dZ/dT \approx 0$, вероятно, связано с последовательным появлением намагниченности в разных областях провода.

Наблюдаемый в третьем интервале температур 400–300 К рост импеданса близок к линейному ($dZ/dT \approx \text{const}$). Данный рост обусловлен увеличением магнитной проницаемости и связан с уве-

личением намагниченности насыщения рассматриваемых магнитных фаз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных исследований показано, что исследования температурных зависимостей импеданса в широком диапазоне частот переменного тока при воздействии внешнего аксиального магнитного поля позволяют получить дополнительную информацию о ферромагнитном фазовом переходе. Анализ данной информации указывает на возможное существование в цилиндрических проводах аморфного сплава $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Nb}_{2.5}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{15}$ двух магнитных фаз с отличающимися температурами Кюри и различным распределением в объеме провода.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-00709, <https://rscf.ru/project/22-22-00709/>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Анаев Б.А.* Фазовый магнитный анализ сплавов. М.: Металлургия, 1976.
2. *Букреев Д.А., Моисеев А.А., Деревянко М.С., Семиров А.В.* Высокочастотные электрические свойства аморфных магнитомягких сплавов на основе кобальта в области перехода в парамагнитное состояние. // Изв. Вузов. Физика. 2015. Т. 58. № 2. С. 3–7.
3. *Семиров А.В., Моисеев А.А., Букреев Д.А., Кудрявцев В.О., Захаров Г.В., Гаврилюк А.А., Сапожников А.Н.* Магнитоимпедансное детектирование структурной релаксации аморфных ферромагнитных сплавов // Дефектоскопия. 2010. № 12. С. 26–31.
4. *Bukreev D.A., Derevyanko M.S., Moiseev A.A., Semirov A.V., Savin P.A., Kurylyandskaya G.V.* Magnetoimpedance and Stress-Impedance Effects in Amorphous CoFeSiB Ribbons at Elevated Temperatures // Materials. 2020. V. 13. P. 3216.
5. *Herzer G.* Grain structure and magnetism of nanocrystalline ferromagnets // IEEE Trans. Magn. 1989. V. 25. P. 3327–3329.
6. *Turtelli R.S., Duong V.H., Grossinger R., Schwetz M., Ferrara E., Pillmayr N.* Contribution of the crystalline phase $\text{Fe}_{100-x}\text{Si}_x$ to the temperature dependence of magnetic properties of FINEMET-type alloys // IEEE Trans. Magn. 2000. V. 36. № 2. P. 508–512.
7. *Ślawska-Waniewska A., Gutowski M., Lachowicz H.K., Kulik T., Matyja H.* Superparamagnetism in a nanocrystalline Fe-based metallic glass // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. № 22. P. 14594–14597.
8. *Семиров А.В., Моисеев А.А., Букреев Д.А., Ковалева Н.П., Васюхно Н.В., Немирова В.А.* Асимметричный магнитоимпеданс магнитомягкого провода // ФММ. 2017. Т. 118. № 6. С. 565–570.
9. *Слуцкер А.И., Бетехтин В.И., Кадомцев А.Г., Толочко О.В., Амосова О.В.* Зависимость магнитных свойств аморфного металлического сплава от его нанопористости // ФТТ. 2008. Т. 50. С. 280–284.
10. *Egami T.* Structural relaxation in amorphous alloys – compositional short range ordering // Mater. Res. Bull. 1987. V. 13. P. 557–562.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.638.5

КВАДРУПОЛЬНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ И ОБРАТНЫЙ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В МАГНЕТИКЕ С БИКВАДРАТИЧНЫМ ОБМЕНОМ И СПИНОМ $S = 1$

© 2022 г. Е. Е. Кокорина^а, *, М. В. Медведев^а^аИнститут электрофизики УрО РАН, Амурдсена, 106, Екатеринбург, 620016 Россия

*e-mail: kokorina@ier.uran.ru

Поступила в редакцию 30.05.2022 г.

После доработки 27.06.2022 г.

Принята к публикации 30.06.2022 г.

Исследованы условия возникновения одноосного квадрупольного порядка и его поведение во внешнем магнитном поле в кубическом магнетике с билинейным и биквадратичным обменом и спином $S = 1$. Показано, что спонтанный одноосный квадрупольный порядок возникает из парамагнитного состояния путем фазового перехода I рода по температуре, и изотермическое намагничивание квадрупольного состояния сопровождается фазовым переходом I рода по полю от квадрупольного состояния со слабой намагниченностью к ферромагнитному состоянию с сильной намагниченностью. Магнитная энтропия квадрупольного состояния при намагничивании в невысоких полях плавно увеличивается с ростом поля, а последующий скачок намагниченности в критическом поле перехода I рода также приводит к скачку с резким увеличением магнитной энтропии (обратный магнитокалорический эффект).

Ключевые слова: биквадратичный обмен, одноосное квадрупольное упорядочение, обратный магнитокалорический эффект

DOI: 10.31857/S0015323022090066

1. ВВЕДЕНИЕ

Биквадратичное обменное взаимодействие вида $-K(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2)^2$ в магнетиках с величиной спинов $S \geq 1$ было подробно исследовано Андерсоном [1] и Хуангом и Орбахом [2]. К настоящему времени получено достаточно много экспериментальных свидетельств существования биквадратичного обмена (см. обзор [3]), а для некоторых веществ (например, для ОЦК-железа [4]) проведены первопринципные вычисления параметра K биквадратичного обмена.

Наличие биквадратичного обмена существенно влияет на характер полевого и температурного поведения магнетиков. При этом особенно интересно то, что при определенных соотношениях знаков и величин параметра I билинейного обмена $-I(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2)$ и параметра K биквадратичного обмена в магнетике может возникнуть магнитное квадрупольное упорядочение [5, 6].

Квадрупольное упорядочение характеризуется тем, что при всех температурах, включая $T = 0$, термодинамические средние значения проекций дипольных спиновых операторов равны нулю $\langle S_{\alpha n} \rangle_{\alpha=X,Y,Z} = 0$ для любого узла n магнитной ре-

шетки. В то же время в магнетике ниже определенной температуры возникают ненулевые термодинамические средние значения квадрупольных спиновых операторов, которые определяются как [6, 7]:

$$\begin{aligned} Q_{0n} &= 3S_{Zn}^2 - S(S+1), & Q_{2n} &= S_{Xn}^2 - S_{Yn}^2, \\ Q_{\alpha\gamma n} &= S_{\alpha n}S_{\gamma n} + S_{\gamma n}S_{\alpha n}, & (\alpha, \gamma &= X, Y, Z). \end{aligned} \quad (1)$$

При этом следует иметь в виду, что, поскольку в неупорядоченном парамагнитном состоянии средние значения квадратов спиновых проекций $S_{\alpha n}^2$ равны между собой и удовлетворяют условию:

$$\langle S_{Xn}^2 \rangle = \langle S_{Yn}^2 \rangle = \langle S_{Zn}^2 \rangle = \frac{1}{3}S(S+1), \quad (2)$$

то переход из парамагнитного состояния в более упорядоченное характеризуется появлением либо ненулевого среднего значения квадрупольного оператора $q_0 = \langle Q_{0n} \rangle = 3\langle S_{Zn}^2 \rangle - S(S+1) \neq 0$, либо $q_2 = \langle Q_{2n} \rangle = \langle S_{Xn}^2 \rangle - \langle S_{Yn}^2 \rangle \neq 0$, либо $q_0 \neq 0$ и $q_2 \neq 0$ одновременно. Таким образом, величины q_0 и q_2 играют роль параметров квадрупольного порядка и по своему определению как разность двух вели-

чин могут быть как положительными, так и отрицательными.

Магнитная фазовая диаграмма магнетика с билинейным $I > 0$ и биквадратичным $K > 0$ параметрами обмена ближайших магнитных соседей и спинами $S = 1$ была исследована в работах Чена и Леви [5, 6]. При этом на плоскости переменных отношение параметров обмена K/I – температура T были получены границы существования магнитоупорядоченных состояний, которые выделили ферромагнитную фазу с ненулевой относительной намагниченностью $\sigma_Z \equiv \langle S_{Zn} \rangle \neq 0$ и положительным квадрупольным параметром порядка $q_0 > 0$ и квадрупольную фазу с нулевой намагниченностью $\langle S_{\alpha n} \rangle_{\alpha=X,Y,Z} = 0$ и отрицательным квадрупольным параметром порядка $q_0 < 0$. Кроме того, было рассчитано температурное поведение дипольного параметра порядка σ_Z и квадрупольного q_0 соответствующих фаз как в нулевом магнитном поле $H = 0$, так и в постоянном поле $H \neq 0$. Однако в этой модели с биквадратичным обменом не были исследованы ни особенности изотермического намагничивания магнитоупорядоченных фаз, ни проблемы полевого поведения магнитной энтропии, что существенно для оценок возможных магнитокалорических эффектов (МКЭ) в магнетиках с биквадратичным обменом. Поэтому недавно мы провели расчеты магнитокалорических эффектов в ферромагнитной фазе магнетика с биквадратичным обменом как в случае возникновения ферромагнетизма при переходе II рода [8], так и при переходе I рода [9]. В настоящей работе рассчитан магнитокалорический эффект изотермического намагничивания в квадрупольной фазе магнетика с биквадратичным обменом и показано, что он имеет аномальный характер – увеличение магнитного поля вызывает рост магнитной энтропии.

2. СПОНТАННОЕ КВАДРУПОЛЬНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В НУЛЕВОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Гамильтониан магнетика с кубической решеткой и билинейным и биквадратичным обменом с z ближайшими соседями имеет вид:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{n=1}^N \sum_{\Delta=1}^z \left[I (\mathbf{S}_n \cdot \mathbf{S}_{n+\Delta}) + K (\mathbf{S}_n \cdot \mathbf{S}_{n+\Delta})^2 \right], \quad (3)$$

где параметры обмена $I > 0$ и $K > 0$ положительны.

Биквадратичные произведения спинов $(\mathbf{S}_n \cdot \mathbf{S}_{n+\Delta})^2$ выразим через квадрупольные опера-

торы (1). Тогда гамильтониан (3) принимает форму [6, 7]:

$$H = -\frac{1}{6} NKz [S(S+1)]^2 - \frac{1}{2} J \sum_{n,\Delta} (\mathbf{S}_n \cdot \mathbf{S}_{n+\Delta}) - \frac{1}{4} K \sum_{n,\Delta} \left(\frac{1}{3} Q_{0n} Q_{0,n+\Delta} + Q_{2n} Q_{2,n+\Delta} + Q_{XY,n} Q_{XY,n+\Delta} + Q_{YZ,n} Q_{YZ,n+\Delta} + Q_{ZX,n} Q_{ZX,n+\Delta} \right). \quad (4)$$

При этом в преобразовании от $(\mathbf{S}_n \cdot \mathbf{S}_{n+\Delta})^2$ к квадрупольным операторам дополнительно выделяется билинейное слагаемое $(\mathbf{S}_n \cdot \mathbf{S}_{n+\Delta})$, что ведет к замене параметра $I > 0$ при билинейном обмене в (8) на эффективный параметр $J = I - \frac{1}{2} K$ [7].

Если не конкретизировать магнитную структуру упорядоченного состояния, то вводя приближение среднего поля в гамильтониане (4), получаем выражение:

$$H^{\text{MF}} = \sum_{n=1}^N H^{\text{MF}}(n),$$

$$H^{\text{MF}}(n) = -\frac{1}{6} Kz [S(S+1)]^2 + \frac{1}{2} Jz (\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2) + \frac{1}{4} Kz \left(\frac{1}{3} q_0^2 + q_2^2 + q_{XY}^2 + q_{YZ}^2 + q_{ZX}^2 \right) - Jz (\sigma_x S_{Xn} + \sigma_y S_{Yn} + \sigma_z S_{Zn}) - \frac{1}{2} Kz \times \left(\frac{1}{3} q_0 Q_{0,n} + q_2 Q_{2,n} + q_{XY} Q_{XY,n} + q_{YZ} Q_{YZ,n} + q_{ZX} Q_{ZX,n} \right). \quad (5)$$

Здесь $\sigma_\alpha \equiv \langle S_{\alpha n} \rangle_{\alpha=X,Y,Z}$ и $q_\gamma \equiv \langle Q_{\gamma n} \rangle_{\gamma=0,2,XY,YZ,ZX}$ являются термодинамическими средними значениями дипольных $S_{\alpha n}$ и квадрупольных $Q_{\gamma n}$ спиновых операторов и играют роль параметров порядка. Выбор конкретного вида магнитного упорядочения определяет то, какие из параметров порядка σ_α и q_γ в одноузельном гамильтониане $H^{\text{MF}}(n)$ следует положить равным нулю и какие будут отличны от нуля. Очевидно, что в квадрупольном состоянии все дипольные параметры порядка $\sigma_{\alpha=X,Y,Z} = 0$ следует положить равными нулю (намагниченность на узле отсутствует для любого направления), но средние значения квадрупольных операторов $q_\gamma \neq 0$.

Предварительно попробуем установить вид квадрупольного упорядочения и его параметров порядка $q_\gamma(T=0)$ при нулевой температуре $T=0$. Ограничимся случаем спина $S=1$ и построим волновую функцию основного квадрупольного состояния $|\Psi_{q_0}(n)\rangle$, которая, как любая собственная функция спинового гамильтониана с $S=1$ должна быть линейной комбинацией собственных

волновых функций $|1\rangle, |0\rangle$ и $|-1\rangle$ Z -проекции оператора спина S_{Zn} : $|\Psi_{qu}(n)\rangle = a|1\rangle + b|0\rangle + c|-1\rangle$. Если учесть, что в основном квадрупольном состоянии должно отсутствовать дипольное упорядочение, т.е. потребовать:

$$\begin{aligned} \sigma_X(T=0) &= \langle \Psi_{qu}(n) | S_{Xn} | \Psi_{qu}(n) \rangle = 0, \\ \sigma_Z(T=0) &= \langle \Psi_{qu}(n) | S_{Zn} | \Psi_{qu}(n) \rangle = 0, \end{aligned} \quad (6)$$

и также учесть условие нормировки $\langle \Psi_{qu}(n) | \Psi_{qu}(n) \rangle = 1$, то из трех уравнений на коэффициенты a, b и c можно получить три решения для этих коэффициентов и, соответственно, три варианта волновых функций квадрупольного упорядочения:

$$\begin{aligned} |\Psi_{qu,X}(n)\rangle &= \frac{|1\rangle - |-1\rangle}{\sqrt{2}}, \quad |\Psi_{qu,Y}(n)\rangle = \frac{|1\rangle + |-1\rangle}{\sqrt{2}}, \\ |\Psi_{qu,Z}(n)\rangle &= |0\rangle, \end{aligned} \quad (7)$$

причем эти волновые функции будут взаимно-ортogonalными.

Выбирая $|\Psi_{qu,X}(n)\rangle$ в качестве волновой функции основного состояния для одноузельного гамильтониана $H^{MF}(n)$ (5), можно получить значения квадрупольных параметров порядка при $T=0$:

$$\begin{aligned} q_0(T=0) &\equiv \langle Q_{0,n} \rangle_{T=0} = \\ &= \langle \Psi_{qu,X}(n) | 3S_{Zn}^2 - 2 | \Psi_{qu,X}(n) \rangle = 1, \\ q_0(T=0) &\equiv \langle Q_{2,n} \rangle_{T=0} = \\ &= \langle \Psi_{qu,X}(n) | S_{Xn}^2 - S_{Yn}^2 | \Psi_{qu,X}(n) \rangle = -1, \\ q_{XY}(T=0) &= q_{YZ}(T=0) = q_{ZX}(T=0) = 0. \end{aligned} \quad (8)$$

Отсюда, учитывая соотношение $S_{Xn}^2 + S_{Yn}^2 + S_{Zn}^2 = S(S+1)|_{S=1} = 2$, найдем среднее значение квадратов операторов спиновых проекций в этом квадрупольном упорядочении:

$$\langle S_{Xn}^2 \rangle_{T=0} = 0, \quad \langle S_{Yn}^2 \rangle_{T=0} = \langle S_{Zn}^2 \rangle_{T=0} = 1. \quad (9)$$

Аналогично, при выборе $|\Psi_{qu,Y}(n)\rangle$ в качестве возможной волновой функции получим:

$$\begin{aligned} q_0(T=0) &= 1, \quad q_2(T=0) = 1, \\ q_\gamma(T=0)_{\gamma=XY,YZ,ZX} &= 0, \\ \langle S_{Yn}^2 \rangle_{T=0} &= 0, \quad \langle S_{Xn}^2 \rangle_{T=0} = \langle S_{Zn}^2 \rangle_{T=0} = 1, \end{aligned} \quad (10)$$

а при выборе $|\Psi_{qu,Z}(n)\rangle$ получим:

$$\begin{aligned} q_0(T=0) &= -2, \quad q_2(T=0) = 0, \\ q_\gamma(T=0)_{\gamma=XY,YZ,ZX} &= 0, \\ \langle S_{Zn}^2 \rangle_{T=0} &= 0, \quad \langle S_{Xn}^2 \rangle_{T=0} = \langle S_{Yn}^2 \rangle_{T=0} = 1. \end{aligned} \quad (11)$$

Таким образом, видно, что, если в неупорядоченной парамагнитной фазе ориентации спиновых векторов равномерно распределены по поверхности сферы в трехмерном пространстве с

результатом $S_{Xn}^2 = S_{Yn}^2 = S_{Zn}^2 = \frac{S(S+1)}{3}|_{S=1} = \frac{2}{3}$, то

при понижении температуры до $T=0$ это трехмерное распределение ориентаций спинов трансформируется в равномерное распределение спиновых ориентаций по длине окружности на двумерной плоскости с результатом, например,

$$S_{Zn}^2 = 0, \quad \langle S_{Xn}^2 \rangle = \langle S_{Yn}^2 \rangle = \frac{S(S+1)}{2}|_{S=1} = 1.$$

Следовательно, квадрупольное упорядочение при $T=0$ выражается в том, что третье измерение пространства становится недоступным для ориентаций спиновых векторов. В кубическом магнетике осью цилиндрической симметрии такого квадрупольного порядка может быть любая из осей координат – OX, OY или OZ , что означает существование трех доменов одноосного квадрупольного упорядочения.

Добавим, что энергия основного одноосного квадрупольного состояния $E_{0,qu}$ (в расчете на атом) будет одинакова для любого варианта выбора оси симметрии квадрупольного порядка:

$$\begin{aligned} E_{0,qu} &= \langle \Psi_{\alpha,qu}(n) | H^{MF}(n) | \Psi_{\alpha,qu}(n) \rangle_{\alpha=X,Y,Z} = \\ &= -\frac{2}{3}Kz - \frac{1}{12}Kzq_0^2(T=0) - \frac{1}{4}Kzq_2^2(T=0) = -Kz. \end{aligned} \quad (12)$$

Этот результат для энергии основного состояния интересно сравнить с энергией основного ферромагнитного состояния в этой же модели обменных взаимодействий (3), (4). Основное ферромагнитное состояние с ориентацией всех спинов $S=1$ вдоль оси OZ описывается волновой функцией $|\Psi_{Z,f}(n)\rangle = |1\rangle$, что дает $\sigma_Z(T=0) = 1$, $q_0(T=0) = 1$, а все прочие дипольные и квадрупольные параметры порядка равны 0. Поэтому энергия основного ферромагнитного состояния $E_{0,f}$ равна

$$\begin{aligned} E_{0,f} &= \langle \Psi_{Z,f}(n) | H^{MF}(n) | \Psi_{Z,f}(n) \rangle = \\ &= -\frac{2}{3}Kz - \frac{1}{2}Jz\sigma_Z^2(T=0) - \frac{1}{12}Kzq_0^2(T=0) = \\ &= -\frac{3}{4}Kz - \frac{1}{2}Jz = -\frac{1}{2}Kz - \frac{1}{2}Iz. \end{aligned} \quad (13)$$

Поэтому условие энергетической выгодности квадрупольного упорядочения при $T=0$ $E_{0,f} > E_{0,qu}$ приводит к условию на параметры обмена $K > 2J$ (или с учетом равенства $J = I - \frac{1}{2}K$ из (4) дает требование $K > I$ для параметров обмена исходного гамильтониана (3)).

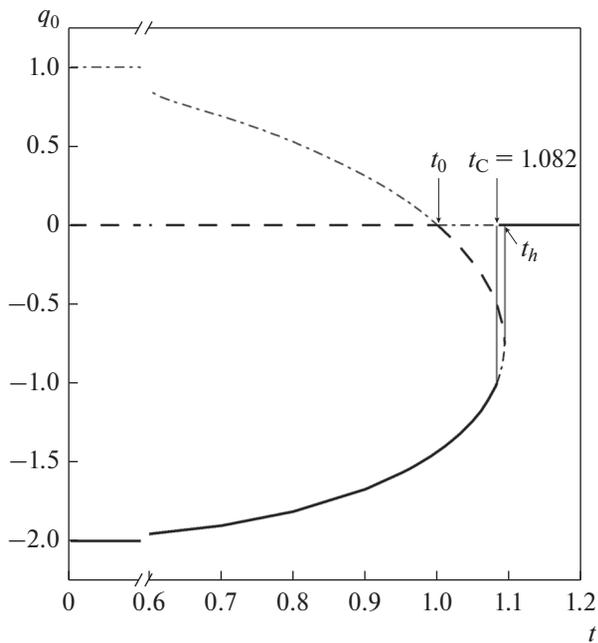


Рис. 1. Зависимость квадрупольного параметра порядка $q_0(t)$ от безразмерной температуры $t = T/T_0$, где $T_0 = \frac{1}{3} Kz/k_B$ (и соответственно $t_0 = 1$) – температурная граница термодинамической устойчивости парамагнитного состояния с $q_0 = 0$. Участки значений q_0 на кривой $q_0(t) \neq 0$ и на прямой тривиальных решений $q_0(t) = 0$, отвечающие термодинамически стабильным состояниям, изображены сплошными линиями; участки значений q_0 для метастабильных состояний – штрих-пунктирной линией, и участки значений q_0 для неустойчивых состояний в точках максимума ТДП – штриховые линии. $t_c (H = 0) = 1.082$ – безразмерная температура фазового перехода I рода; $t_h = 1.093$ – верхняя температурная граница нетривиальных решений $q_0(t) \neq 0$.

Рассмотрим для простоты случай одноосного квадрупольного упорядочения вдоль оси OZ , подразумевающий наличие параметра порядка $q_0 \neq 0$ и равенства нулю параметра $q_2 = 0$ (это означает равенство $\langle S_{xn}^2 \rangle = \langle S_{yn}^2 \rangle$ во всем интервале температур). Одноузельный гамильтониан $H^{MF}(n)$ (5) в приближении среднего поля для квадрупольного упорядочения примет вид:

$$H_{qu,Z}^{MF}(n) = -\frac{2}{3} Kz + \frac{1}{12} Kzq_0^2 - \frac{1}{6} Kzq_0Q_0, \quad (14)$$

и термодинамический потенциал (ТДП) f будет равен

$$f = -\frac{2}{3} Kz + \frac{1}{12} Kzq_0^2 - \beta^{-1} \ln \left[2 \exp\left(\frac{1}{6} \beta Kzq_0\right) + \exp\left(-\frac{1}{3} \beta Kzq_0\right) \right], \quad (15)$$

$$\beta = 1/k_B T.$$

Самосогласованное уравнение для параметров порядка q_0 в точках экстремумов ТДП f получается из условия $\partial f / \partial q_0 = 0$ и выглядит как

$$q_0 = \frac{2 - 2 \exp\left(-\frac{1}{2} \beta Kzq_0\right)}{2 + \exp\left(-\frac{1}{2} \beta Kzq_0\right)}. \quad (16)$$

При этом уравнение (16) полезно преобразовать к альтернативной форме

$$\exp\left(-\frac{1}{2} \beta Kzq_0\right) = \frac{2 - 2q_0}{2 + q_0}. \quad (17)$$

Наконец, чтобы определить термодинамически устойчивые значения q_0 , полученные из (16) и соответствующие локальным минимумам ТДП f , от неустойчивых значений q_0 , отвечающих локальным максимумам ТДП f , необходимо найденные значения q_0 подставить во вторую производную ТДП по параметру порядка $\partial^2 f / \partial q_0^2$ и убедиться в ее положительном знаке:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial q_0^2} = \frac{1}{6} Kz \left\{ 1 - 3\beta Kz \frac{\exp(-1/2 \beta Kzq_0)}{[2 + \exp(-1/2 \beta Kzq_0)]^2} \right\} = \frac{1}{6} Kz \left[1 - \frac{1}{6} \beta Kz (1 - q_0)(2 + q_0) \right] > 0. \quad (18)$$

Поскольку уравнения (16) или (17) для всех температур имеют также тривиальное решение $q_0 = 0$, соответствующее парамагнитному состоянию, то подставляя $q_0 = 0$ в (18), находим, что парамагнитное состояние отвечает минимуму ТДП при температурах $T > T_0$, где

$$T_0 = \frac{1}{3} Kz/k_B. \quad (19)$$

При $T < T_0$ парамагнитное состояние $q_0 = 0$ неустойчиво, так как оно соответствует максимуму ТДП.

На рис. 1 представлены результаты расчета параметра квадрупольного порядка $q_0(t)$ из уравнения (16) как непрерывной функции безразмерной температуры $t = T/T_0$. Видно, что при $t > t_h = 1.093$ в системе существует только одно парамагнитное состояние с $q_0(t) = 0$, а при $t < t_h$ при одной температуре всегда существует три решения для q_0 – два решения $q_0(t) \neq 0$ и одно тривиальное решение $q_0(t) = 0$. При этом два решения q_0 отвечают двум локальным минимумам ТДП, а одно из решений q_0 – локальному максимуму ТДП, т.е. соответствуют термодинамически неустойчивому состоянию (участки значений $q_0(t)$ для неустойчивых состояний изображены штриховыми линиями). Важно, что локальные минимумы ТДП, место-

положение которых в пространстве переменных q_0 дается найденными значениями $q_0(t)$ из (16), различаются по своей глубине, и что более глубокий минимум ТДП соответствует равновесному стабильному состоянию магнитной системы, тогда как состояние системы в точке менее глубокого минимума ТДП является метастабильным. Поэтому, чтобы различить эти ситуации, температурная зависимость квадрупольного параметра порядка $q_0(t)$ в стабильном состоянии изображена сплошной линией, а в метастабильном состоянии – штрихпунктирной линией.

В результате видно, что парамагнитное состояние с $q_0 = 0$ является стабильным при $t > t_c$ и метастабильным на участке $t_0 = 1 < t < t_c$. В точке $t_c = 1.082$, когда локальные минимумы ТДП для парамагнитного состояния с $q_0 = 0$ и для квадрупольного состояния с отрицательным параметром порядка $q_0(t_c) \approx -1$ сравниваются по величине, происходит фазовый переход I рода из парамагнитного состояния в квадрупольное состояние с $q_0(t) < 0$. При этом для ветви отрицательных значений $q_0(t) < 0$ в пределе $t \rightarrow 0$ будет $q_0(t = 0) = -2$, как это и следовало из обсуждения величин параметров порядка основного квадрупольного состояния (11). При температурах $0 \leq t < t_0 = 1$ в роли метастабильного состояния выступает квадрупольное состояние с положительным параметром порядка $q_0(t) > 0$, причем при $t \rightarrow 0$ будет $q_0(t = 0) = 1$.

На рис. 2 представлены зависимости величин безразмерного ТДП $\tilde{f} = f/k_B T$ как функции квадрупольного параметра порядка q_0 для трех значений безразмерной температуры $t = 1.2, 1.05$ и 0.9 , которые иллюстрируют температурные изменения энергетического профиля ТДП и возникновение квадрупольного порядка. При $t = 1.2$ в парамагнитном состоянии ТДП \tilde{f} имеет только один локальный минимум при $q_0 = 0$, а при $t = 1.05$ существует уже два локальных минимума ТДП – более глубокий при $q_0 \approx -1.232$ (стабильное квадрупольное состояние), и менее глубокий при $q_0 = 0$ (метастабильное парамагнитное состояние). Наконец, при $t = 0.9$ более глубокий минимум ТДП приходится на $q_0 = -1.670$ (стабильное квадрупольное состояние с $q_0 < 0$) и менее глубокий минимум на $q_0 = 0.317$ (метастабильное квадрупольное состояние с $q_0 > 0$).

Магнитная теплоемкость квадрупольного магнетика C_M (на один атом) определяется как температурная производная внутренней энергии U_0 :

$$C_M = \frac{\partial U_0}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \langle H_{qu,Z}^{MF}(n) \rangle = -\frac{1}{6} Kz q_0 \frac{\partial q_0(T)}{\partial T}. \quad (20)$$

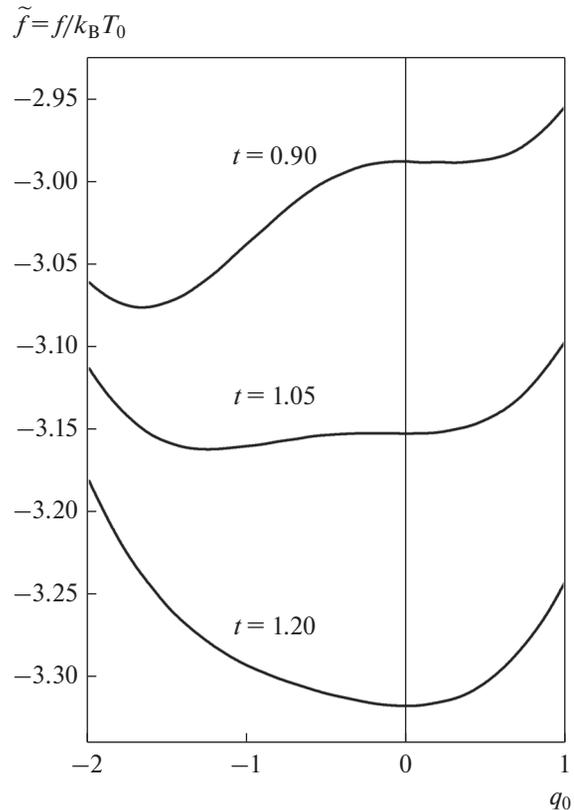


Рис. 2. Безразмерный ТДП $\tilde{f} = f/k_B T_0$ квадрупольного магнетика как функция параметра порядка q_0 , меняющегося в интервале $-2 \leq q_0 \leq 1$, для трех значений безразмерных температур t . 1) При $t = 1.2$ – один минимум ТДП при $q_0 = 0$ (устойчивое парамагнитное состояние); 2) при $t = 1.05$ – локальный минимум ТДП при $q_0 = -1.232$ (стабильное квадрупольное состояние) и менее глубокий минимум ТДП при $q_0 = 0$ (метастабильное парамагнитное состояние); 3) при $t = 0.9$ – глубокий минимум ТДП при $q_0 \sim -1.670$ (стабильное квадрупольное состояние с $q_0 < 0$), локальный максимум при $q_0 = 0$ (неустойчивое парамагнитное состояние) и неглубокий локальный минимум ТДП при $q_0 = 0.317$ (метастабильное квадрупольное состояние с $q_0 > 0$).

Дифференцируя уравнения (16) или (17), находим:

$$\frac{\partial q_0(T)}{\partial T} = \left(\frac{Kz}{k_B T^2} \right) \frac{q_0(1 - q_0)(2 + q_0)}{[(Kz/k_B T)(1 - q_0)(2 + q_0) - 6]} \quad (21)$$

и

$$C_M = \frac{1}{6} k_B \left(\frac{Kz}{k_B T} \right)^2 \frac{q_0^2(1 - q_0)(2 + q_0)}{[6 - (Kz/k_B T)(1 - q_0)(2 + q_0)]}. \quad (22)$$

Согласно результатам численного расчета, в точке фазового перехода I рода $t_c = T_c/T_0 =$

$= 3k_B T_C / Kz \approx 1.082$ будет $q_0(t_C - 0^+) \approx -1.000$, что дает скачок теплоемкости $C_M(t_C - 0^+) = 5.635k_B$. Для сравнения напомним, что в обычном ферромагнетике с билинейным обменом и спином $S = 1$ скачок магнитной теплоемкости при переходе II рода в точке Кюри T_C равен $\Delta C_M(T_C) = C_M(T_C - 0^+) - C_M(T_C + 0^+) = 2k_B$ [10]. Таким образом, эффект скачкообразного изменения магнитной теплоемкости при переходе в квадрупольное состояние сопоставим по своей величине со скачком магнитной теплоемкости при фазовом переходе II рода в дипольное ферромагнитное состояние.

3. КВАДРУПОЛЬНЫЙ МАГНЕТИК ВО ВНЕШНЕМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Рассмотрим поведение квадрупольного упорядочения, когда внешнее магнитное поле H параллельно оси симметрии OZ квадрупольного порядка. Так как в поле $H \parallel OZ$ в спиновой системе появляется ненулевая намагниченность $m = \mu_0 \langle S_{zn}(H) \rangle$, пропорциональная среднему значению спина $\langle S_{zn}(H) \rangle \equiv \sigma_Z(H)$, то одноузельный гамильтониан $H^{MF}(n)$ (5), помимо зеemannовского вклада $-\mu_0 H S_Z$, необходимо дополнить вкладом от билинейного обменного взаимодействия $-Jz\sigma_Z(H)S_Z$. Тогда в присутствии поля гамильтониан $H_{qu,Z}^{MF}(n)$ сменится на

$$H_{qu,Z}^{MF}(n, H) = -\frac{2}{3}Kz + \frac{1}{12}Kzq_0^2 + \frac{1}{2}Jz\sigma_Z^2(H) - (\mu_0 H + Jz\sigma_Z(H))S_Z - \frac{1}{6}Kzq_0Q_0. \quad (23)$$

Разумеется, надо иметь в виду, что в пределе $H \rightarrow 0$ будет $\sigma_Z(H = 0) = 0$, так как в отсутствие поля магнетик находится в ненамагниченном квадрупольном состоянии.

Используя (23), получим ТДП $f(H)$ в магнитном поле:

$$f(H) = -\frac{2}{3}Kz + \frac{1}{12}Kzq_0^2 + \frac{1}{2}Jz\sigma_Z^2 - \beta^{-1} \ln \left[2 \exp\left(\frac{1}{6}\beta Kzq_0\right) \text{ch}[\beta(\mu_0 H + Jz\sigma_Z)] + \exp\left(-\frac{1}{3}\beta Kzq_0\right) \right], \quad (24)$$

и систему самосогласованных уравнений для параметров порядка q_0 и $\sigma_Z(H)$ из условия $\partial f(H)/\partial q_0 = 0$ и $\partial f(H)/\partial \sigma_Z = 0$:

$$q_0 = \frac{2 \text{ch}[\beta(\mu_0 H + Jz\sigma_Z)] - 2 \exp\left(-\frac{1}{2}\beta Kzq_0\right)}{2 \text{ch}[\beta(\mu_0 H + Jz\sigma_Z)] + \exp\left(-\frac{1}{2}\beta Kzq_0\right)}, \quad (25)$$

$$\sigma_Z = \frac{2 \text{sh}[\beta(\mu_0 H + Jz\sigma_Z)]}{2 \text{ch}[\beta(\mu_0 H + Jz\sigma_Z)] + \exp\left(-\frac{1}{2}\beta Kzq_0\right)},$$

которая может быть преобразована к альтернативной форме:

$$\exp[-2\beta(\mu_0 H + Kzq_0)] = \frac{2 + q_0 - \sigma_Z}{2 + q_0 + 3\sigma_Z}, \quad (26)$$

$$\exp\left[-\beta\left(\mu_0 H + Jz\sigma_Z + \frac{1}{2}Kzq_0\right)\right] = \frac{2 - 2q_0}{2 + q_0 + 3\sigma_Z}.$$

Кроме того, среди найденных из (25) или (26) значений q_0 и $\sigma_Z(H)$ необходимо выделить значения q_0 и σ_Z , отвечающие локальным минимумом ТДП $f(H)$. Для этого необходимо проверить, что найденный из (25) $\sigma_Z(H)$ и q_0 удовлетворяют условиям:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial q_0^2} = \frac{1}{6}Kz \left[1 - \frac{1}{6}\beta Kz(1 - q_0)(2 + q_0) \right] > 0,$$

$$\Delta(\sigma_Z, q_0) \equiv \frac{\partial^2 f}{\partial q_0^2} \frac{\partial^2 f}{\partial \sigma_Z^2} - \left(\frac{\partial^2 f}{\partial q_0 \partial \sigma_Z} \right)^2 =$$

$$= \frac{1}{6}JKz^2 \left\{ 1 - \frac{1}{3}\beta Jz(2 + q_0 - 3\sigma_Z^2) - \frac{1}{6}\beta Kz(1 - q_0)(2 + q_0) + \frac{1}{18}\beta^2 JKz^2(1 - q_0)[(2 + q_0)^2 - 9\sigma_Z^2] \right\} > 0. \quad (27)$$

Наконец, магнитная энтропия $S_M(H)$ спонтанной системы в поле H равна (в расчете на один атом):

$$S_M(H)/k_B = \beta \left[\langle H_{qu,Z}^{MF}(n, H) \rangle - f(H) \right] =$$

$$= -\beta \left(\mu_0 H \sigma_Z + Jz\sigma_Z^2 + \frac{1}{6}Kzq_0^2 \right) +$$

$$+ \ln \left[2 \exp\left(\frac{1}{6}\beta Kzq_0\right) \text{ch}[\beta(\mu_0 H + Jz\sigma_Z)] + \exp\left(-\frac{1}{3}\beta Kzq_0\right) \right], \quad (28)$$

и начальная магнитная восприимчивость χ_0 имеет вид:

$$\chi_0(T) = \mu_0 \frac{d\sigma_Z(H)}{dH} \Big|_{H=0} = \frac{2\mu_0^2}{k_B T \left[2 + \exp\left(-\frac{Kz}{2k_B T} q_0\right) \right] - 2Jz} \quad (29)$$

Для низких температур, учитывая, что при $T < 0.3T_0 \sim 0.3T_C$ имеем $q_0(t) \approx -2.000$, получим, что восприимчивость будет экспоненциально мала:

$$\chi_0(T < 0.3T_C) \approx \frac{2\mu_0^2}{k_B T} \exp\left(-\frac{Kz}{k_B T}\right) \quad (30)$$

Что же касается восприимчивости в точке перехода T_C в квадрупольную фазу, то при переходе она уменьшается скачком, причем величина скачка зависит от отношения параметров эффективного билинейного обмена J и биквадратичного обмена K . Действительно, записывая отношение $\chi_0(T_C + 0^+)/\chi_0(T_C - 0^+)$ и переходя к безразмерной температуре $t = T/T_0 = 3k_B T/Kz$, получим:

$$\frac{\chi_0(T_C + 0^+)}{\chi_0(T_C - 0^+)} = \frac{k_B T_C \left[2 + \exp\left(-\frac{Kz}{2k_B T} q_0(T_C)\right) \right] - 2Jz}{3k_B T_C - 2Jz} = \frac{t_C \left[2 + \exp\left(-\frac{3}{2t_0} q_0(T_C)\right) \right] - 6(J/K)}{3t_C - 6(J/K)} \approx \frac{2t_C - 2\left(\frac{J}{K}\right)}{t_C - 2\left(\frac{J}{K}\right)} \quad (31)$$

(здесь использовано, что в критической точке $t_C \approx 1.082$ параметр порядка в нулевом поле $h = 0$ равен $q_0(t_C) \approx -1.000$). С одной стороны, выше получено, что спонтанное квадрупольное упорядочение существует только при $J/K \leq 0.5$. С другой стороны, наше рассмотрение ограничено областью положительных значений эффективного билинейного обмена $J/K \geq 0$. Поэтому на интервале изменений отношений параметров обмена $0.5 \geq J/K \geq 0$ величина $\chi_0(T_C + 0^+)/\chi_0(T_C - 0^+)$ будет меняться от $\chi_0(T_C + 0^+)/\chi_0(T_C - 0^+) \Big|_{J/K=0.5} \approx 14.195$ до $\chi_0(T_C + 0^+)/\chi_0(T_C - 0^+) \Big|_{J/K=0} = 2$.

Рассмотрим теперь процесс изотермического намагничивания магнетика в квадрупольном состоянии, учитывая, что исходно, в нулевом маг-

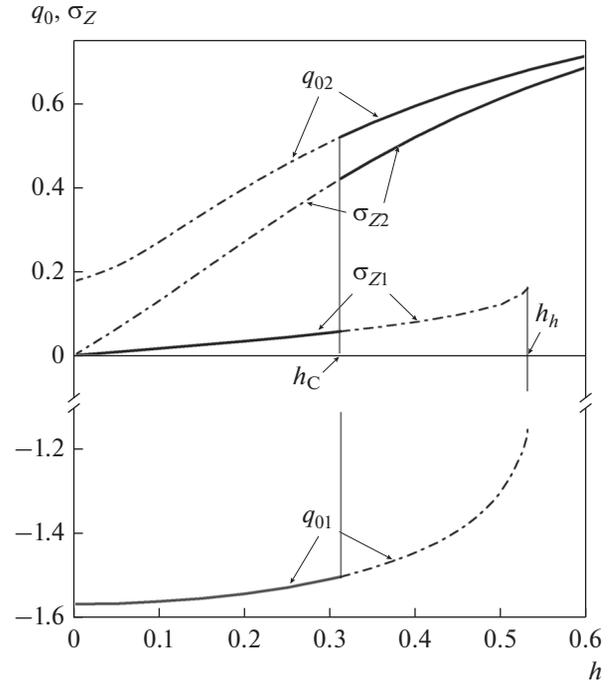


Рис. 3. Зависимость квадрупольных параметров порядка $q_{01} < 0$ и $q_{02} > 0$ и связанных с ними дипольных параметров порядка $\sigma_{Z1} > 0$ и $\sigma_{Z2} > 0$ (относительные намагниченности) от величины безразмерного поля $h = \mu_0 H / (k_B T_0)$ при изотермическом намагничивании при температуре $t = 0.95$. Полевые зависимости параметров порядка в стабильных состояниях изображены сплошной линией, метастабильных – штрих-пунктирной. $h_C \sim 0.313$ критическое магнитное поле фазового перехода I рода по полю между состояниями с $q_{01} < 0$ и $q_{02} > 0$; $h_h \sim 0.532$ – верхняя полевая граница термодинамической устойчивости метастабильного состояния с $q_{01} < 0$ и $\sigma_{Z1} > 0$. Отношение параметров обмена $J/K = 1/6$.

нитном поле, при температурах ниже точки t_C фазового перехода I рода в системе существуют как устойчивое квадрупольное состояние с отрицательным параметром порядка $q_{01}(t) < 0$, так и метастабильное квадрупольное состояние с положительным параметром порядка $q_{02}(t) > 0$. На рис. 3 в качестве примера приведены зависимости квадрупольных параметров порядка $q_{01}(t) < 0$, $q_{02}(t) > 0$ и связанных с ними относительных намагниченностей $\sigma_{Z1}(t)$, $\sigma_{Z2}(t)$ от безразмерного магнитного поля $h = \mu_0 H / k_B T_0$ при температуре $t = 0.95$ и отношении параметров обмена $J/K = 1/6$, что эквивалентно отношению $I/K = 2/3$ для неперенормированных параметров обмена в (3). При этом значения параметров q_0 и σ_Z в стабильном состоянии изображены сплошной линией, а в метастабильном состоянии –

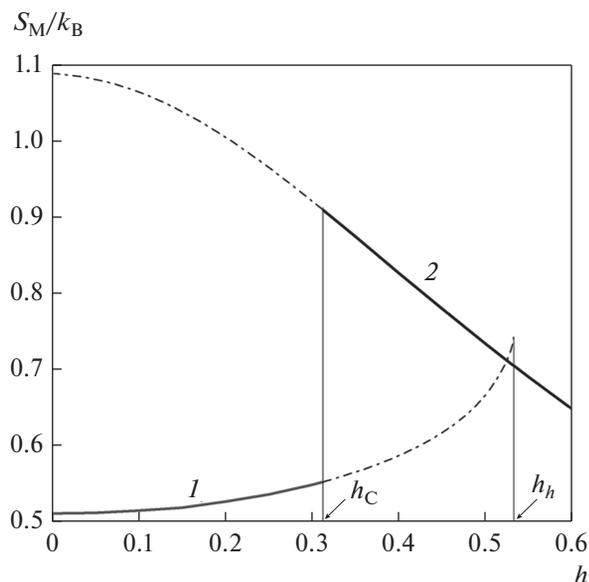


Рис. 4. Изменения магнитной энтропии S_M/k_B при изотермическом намагничивании при $t = 0.95$ для магнитных состояний с $q_{01} < 0$ (кривая 1) и $q_{02} > 0$ (кривая 2) как в стабильных состояниях (сплошные участки кривых), так и в метастабильных (штрихпунктирные участки). $h_C \approx 0.313$ – критическое поле фазового перехода между состояниями с $q_{01} < 0$ и $q_{02} > 0$. Отношения параметров обмена $J/K = 1/6$.

штрих-пунктирной. Видно, что в начале намагничивания при увеличении поля h намагниченность σ_{z1} стабильного состояния с $q_{01}(t) < 0$ нарастает медленно, тогда как намагниченность σ_{z2} метастабильного состояния с $q_{02}(t) > 0$ растет гораздо быстрее. Поскольку основной вклад в понижение энергии в минимуме ТДП пропорционален $-\mu_0\sigma_z h$ и $\sigma_{z2}(h) \gg \sigma_{z1}(h)$, то это приводит к тому, что при достижении критического поля $h_C \approx 0.313$ глубина локального минимума ТДП для состояния с $q_{02}(t) > 0$ становится больше, чем для состояния с отрицательным $q_{01}(t) < 0$. Поэтому происходит фазовый переход I рода по полю – относительная намагниченность σ_z в критическом поле h_C скачком возрастает на $\Delta\sigma_z = \sigma_{z2}(h_C) - \sigma_{z1}(h_C) = 0.421 - 0.057 = 0.364$, и состояние с $q_{02}(t) > 0$ становится стабильным, а состояние с $q_{01}(t) < 0$ – метастабильным.

На рис. 4 представлено изменение магнитной энтропии S_M при изотермическом намагничивании при тех же параметрах системы $t = 0.95$ и $J/K = 1/6$ как в стабильных состояниях (сплошные линии), так и в метастабильных состояниях (штрихпунктирные линии). Видно, что в низких магнитных полях h , когда стабильно квадруполь-

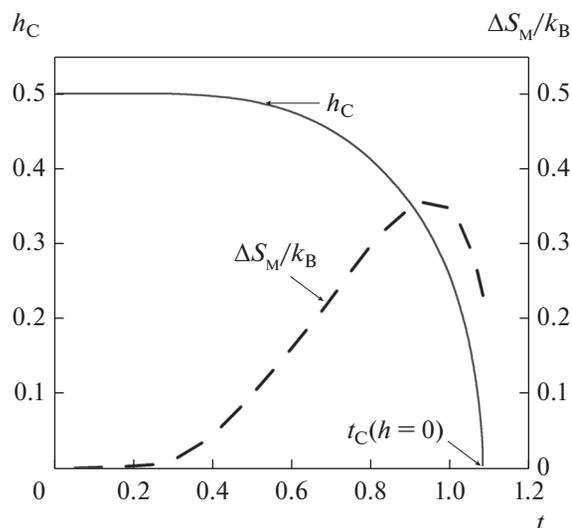


Рис. 5. Зависимости величин критического магнитного поля фазового перехода h_C (сплошная линия) и величины скачка магнитной энтропии $\Delta S_M/k_B$ в критическом поле $h_C(t)$ (штриховая линия) от температуры t изотермического намагничивания. Отношение параметров эффективного билинейного и биквадратичного обменов $J/K = 1/6$.

ное состояние с $q_{01}(t) < 0$, магнитная энтропия плавно растет с увеличением поля (обратный или аномальный МКЭ). В то же время, в этих же магнитных полях энтропия метастабильного квадрупольного состояния с $q_{02}(t) > 0$ примерно в 2 раза больше, чем в стабильном состоянии с $q_{01}(t) < 0$, и при увеличении поля уменьшается подобно тому, как это происходит в обычном ферромагнетике с билинейным обменом (прямой или нормальный МКЭ). В точке фазового перехода I рода по полю h_C квадрупольное состояние с отрицательным параметром порядка $q_{01}(t) < 0$ становится метастабильным, и при переходе системы в новое стабильное состояние с $q_{02}(t) > 0$ энтропия скачком возрастает на величину $\Delta S_M/k_B = S_{M2}/k_B - S_{M1}/k_B \approx 0.358$ (эффект носит аномальный характер). Однако при дальнейшем увеличении поля $h > h_C$ магнитная энтропия стабильного состояния начинает уменьшаться – МКЭ снова имеет нормальный характер.

Очевидно, что критическое магнитное поле $h_C(t)$ фазового перехода I рода между двумя состояниями с квадрупольными параметрами порядка $q_{01}(t) < 0$ и $q_{02}(t) > 0$ зависит от температуры изотермического намагничивания t . На рис. 5 сплошная линия изображает зависимость $h_C(t)$, причем на участке температур $t_0 = 1 < t < t_C = 1.082$, немного ниже точки спонтанного квадрупольного

упорядочения этот переход скорее следует рассматривать как переход из квадрупольного состояния с $q_{01}(t) < 0$ в подмагниченное парамагнитное состояние. Видно, что при понижении температуры критическое поле $h_c(t)$ между двумя состояниями растет и при нулевой температуре намагничивания достигает значения $h_c(t=0) = 0.5$. Если вспомнить выражение (12) для энергии основного квадрупольного состояния $E_{0,qu}$ с параметром порядка $q_0(t=0) = -2$ и выражение (13) для энергии основного ферромагнитного состояния $E_{0,f}$ с параметрами порядка $\sigma_z(T=0) = 1$, $q_0(t=0) = 1$ и перейти к безразмерным энергиям $\tilde{E} = E/(k_B T_0) = E/(Kz/3)$ и полям $h = \mu_0 H/(k_B T_0)$, то видно, что выполняется равенство

$$\tilde{E}_{0,qu} - \tilde{E}_{0,f} = -0.5 = -h_c(t=0). \quad (32)$$

Таким образом, $h_c(t=0)$ – это критическое магнитное поле, которое нужно приложить к системе, чтобы перестроить магнитную структуру основного состояния от квадрупольной к ферромагнитной при нулевой температуре $T = 0$. И поэтому очевидно, что при конечных температурах состояние с $q_{02}(t) > 0$ в высоких полях по своей магнитной структуре следует рассматривать как ферромагнитное состояние, а не как квадрупольное, на что указывает и большая величина относительной намагниченности $\sigma_{z2}(t) \sim 1$ (см. рис. 3), и характер полевых зависимостей магнитной энтропии $S_{M2}(h)$ (см. рис. 4).

Наконец укажем, что с изменением критического поля $h_c(t)$ по температуре одновременно меняется величина скачка магнитной энтропии $\Delta S_M(h_c(t))$ в критическом поле, но это изменение является немонотонным (штриховая линия на рис. 5). При температурах несколько ниже точки спонтанного перехода $t_c(h=0) = 1.082$ скачок энтропии сначала растет, и в рассматриваемом случае отношений $J/K = 1/6$ достигает максимума при $t \approx 0.95$, но затем начинает резко уменьшаться, так что $\Delta S_M(h_c(t \rightarrow 0)) \rightarrow 0$ обращается в нуль при $t = 0$. Это естественно, так как при понижении температуры резко уменьшаются энтропии обоих состояний с $q_{01}(t) < 0$ и $q_{02}(t) > 0$ и, как следствие, уменьшается их разность.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что в кубическом магнетике с билинейным и биквадратичным обменами и спином $S = 1$ при достаточно большом параметре биквадратичного обмена ($K > I$) скачкообразно возникает одноосный квадрупольный порядок

при понижении температуры T . Изотермическое намагничивание этого одноосного квадрупольного упорядочения вдоль оси симметрии сначала ведет к постепенному увеличению магнитной энтропии S_M , а затем, при достижении критического поля приводит к скачку в состояние с более высокой намагниченностью и одновременно к скачку с увеличением магнитной энтропии (обратный МКЭ).

Заметим, что в случае спина $S = 1$ параметр одноосного квадрупольного упорядочения $q(T)$ вдоль оси OZ имеет отрицательный знак в основном состоянии: $q_0(T=0) = 3\langle S_z^2 \rangle_{T=0} - 2 = -2 < 0$ (ввиду того, что в этом состоянии $\langle S_z^2 \rangle_{T=0} = 0$, $\langle S_x^2 \rangle_{T=0} = \langle S_y^2 \rangle_{T=0} = 1$) и что именно с отрицательным знаком параметра порядка $q_0(T) < 0$ связано anomalous полевое поведение магнитной энтропии. Дело в том, что, как отмечено в [7], магнитную структуру одноосного квадрупольного порядка вдоль оси OZ можно представить как распределение ориентаций спиновых векторов S_n внутри эллипсоида вращения – либо внутри сплюснутого эллипсоида с $\langle S_{zn}^2 \rangle < \langle S_{xn}^2 \rangle = \langle S_{yn}^2 \rangle$ и, соответственно, с отрицательным параметром порядка $q_0(T) = 3\langle S_{zn}^2 \rangle - S(S+1) < 0$, либо внутри вытянутого эллипсоида с $\langle S_{zo}^2 \rangle > \langle S_{xn}^2 \rangle = \langle S_{yn}^2 \rangle$ и $q_0(T) > 0$. В случае спина $S = 1$ упорядочение с $q_0(T) < 0$, а не с $q_0(T) > 0$ при $H = 0$ и при невысоких полях $H \neq 0$ дает более низкую энергию основного состояния и более низкую энергию в минимуме ТДП. При этом неравенство средних значений квадратов спиновых переменных $\langle S_{zn}^2 \rangle < \langle S_{xn}^2 \rangle = \langle S_{yn}^2 \rangle$ и усиление этого неравенства при понижении температуры указывают на то, что в квадрупольной структуре с $q_0(T) < 0$ спины S_n стремятся выстроиться перпендикулярно оси симметрии OZ , по возможности ближе к плоскости OXY . Поэтому магнитное поле вдоль оси OZ , перпендикулярное направлению упорядочения, усиливает беспорядок в ориентации спинов и соответственно повышает магнитную энтропию (рис. 4).

В противоположном случае квадрупольной структуры с $q_0(T) > 0$ спиновые векторы S_M при $T = 0$ прилегают максимально близко к оси OZ – либо параллельно, либо антипараллельно, так что Z – проекция S_{zn} равна либо $S_{zn} = S$, либо $S_{zn} = -S$. Тепловые движения при конечных температурах $T \neq 0$ вызывают отклонение вектора S_M от оси OZ и разупорядочивают квадруполь-

ную структуру, а магнитное поле, приложенное вдоль оси OZ , напротив, усиливает упорядочение и тем самым понижает энтропию. В нашем случае $S = 1$ такое происходит в метастабильном состоянии с $q_{02}(T) > 0$ (рис. 4), т.е. в этом состоянии МКЭ является нормальным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Anderson P.W.* New approach to the theory of superexchange interactions // *Phys.Rev.* 1959. V. 115. P. 2–11.
2. *Huang N.L., Orbach R.* Biquadratic superexchange // *Phys.Rev.Lett.* 1964. V. 12. P. 275–277.
3. *Kartsev A., Augustin M., Evans R.F.L., Novoselov K.S., Santes E.J.G.* Biquadratic exchange interactions in two-dimensional magnets // *NPJ: Computational Materials.* 2020. 150 p.
4. *Spisak D., Hafner J.* Theory of bilinear and biquadratic exchange interactions in iron: bulk and surface // *JMMM.* 1997. V. 168. P. 257–268.
5. *Chen H.H., Levy P.M.* Quadrupole phase transitions in magnetic solids // *Phys. Rev. Lett.* 1971. V. 27. P. 1383.
6. *Chen H.H., Levy P.M.* Dipole and quadrupole phase transitions in Spin-1 metals // *Phys.Rev.* 1973. V. 7. P. 4267–4284.
7. *Вальков В.В., Мацулева Г.Н., Овчинников С.Г.* Влияние сильного кристаллического поля на спектральные свойства магнетиков с биквадратичным обменом // *ФТТ.* 1989. Т. 31. С. 60–67.
8. *Кокорина Е.Е., Медведев М.В.* Особенности магнитокалорического эффекта вблизи точки фазового перехода II рода в ферромагнетике с биквадратичным обменом // *ФММ.* 2021. Т. 122. С. 675–683.
9. *Кокорина Е.Е., Медведев М.В.* Магнитокалорический эффект при фазовом переходе I рода в ферромагнетике с биквадратичным обменом // *ФММ.* 2021. Т. 122. С. 1125–1134.
10. *Смарт Дж.* Эффективное поле в теории магнетизма. М.: Мир, 1968. 272 с.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622.4:53.098

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЧАСТОТНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ИМПЕДАНСА КОМПОЗИТНЫХ ПРОВОДОВ

© 2022 г. Д. А. Букреев^{a, *}, М. С. Деревянко^a, А. А. Моисеев^a, В. О. Кудрявцев^a,
Г. В. Курляндская^{b, c}, А. В. Семиров^a

^aИркутский государственный университет, ул. К. Маркса, 1, Иркутск, 664003 Россия

^bУральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

^cUniversity of the Basque Country UPV/EHU, Department of Electricity and Electronics, Leioa, 48940 Spain

*e-mail: da.bukreev@gmail.com

Поступила в редакцию 02.06.2022 г.

После доработки 01.07.2022 г.

Принята к публикации 02.07.2022 г.

Представлены результаты компьютерного моделирования частотных зависимостей импеданса композитного провода типа “высокопроводящая слабомагнитная жила – тонкое магнитное покрытие”. Моделирование выполнено в диапазоне частот переменного тока от 0.01 до 100 МГц для широкого интервала значений удельных электропроводностей жилы и покрытия и магнитной проницаемости покрытия. Обнаружены две характерные частоты, связанные с наличием в композитном проводе двух областей с отличающимися электрическими и магнитными параметрами – жилы и покрытия. Предложен удобный способ определения этих частот. Результаты моделирования сравниваются с экспериментальными частотными зависимостями импеданса композитного провода CuBe/FeCoNi.

Ключевые слова: эффективная магнитная анизотропия, магнитный импеданс, композитные провода, электроосажденные провода, метод конечных элементов, компьютерное моделирование

DOI: 10.31857/S0015323022090029

ВВЕДЕНИЕ

Магнитоимпедансный эффект (далее – МИ) заключается в зависимости комплексного электрического сопротивления ферромагнитного проводника от напряженности внешнего магнитного поля при протекании по нему переменного тока высокой частоты. Ограничиваясь цилиндрической геометрией, в качестве примера объектов с высоким МИ можно привести аморфные магнитомягкие провода, полученные быстрой закалкой из расплава [1], композитные провода типа “высокопроводящая слабомагнитная жила–тонкое магнитомягкое покрытие” [2] и микропровода в стеклянной оболочке [3]. Отметим, что для определения оптимальных режимов эксплуатации аморфных проводов, в том числе с наилучшим магнитоимпедансным откликом, важно иметь представление о распределении намагниченности в объеме провода. Это распределение упрощенно описывается в рамках модели с аксиально намагниченной центральной частью (кором) и циркулярно или радиально намагниченной приповерхностной областью (оболочкой) [4], но в деталях остается неясным [5]. В случае композитно-

го провода, если судить по некоторым экспериментальным и теоретическим результатам, управление оптимальными режимами эксплуатации возможно путем вариации геометрических размеров жилы и покрытия и их электромагнитных свойств, включая особенности эффективной магнитной анизотропии [6–8].

Пренебрегая вкладом внешней индуктивности, выражение для импеданса однородного проводника радиуса r при одинаковой электропроводности σ по всему поперечному сечению можно представить в виде [9]:

$$\dot{Z} = \frac{1}{2} R_{DC} k r \frac{J_0(kr)}{J_1(kr)}, \quad (1)$$

где R_{DC} – сопротивление проводника постоянному току, $k = (1 + i)/\delta$, i – мнимая единица, $\delta = (\pi f \sigma \mu_0)^{-1/2}$ – толщина скин-слоя, f – частота переменного тока, μ_0 – магнитная постоянная, μ – эффективная поперечная (относительно направления переменного тока) магнитная проницаемость, J_0 и J_1 – функции Бесселя первого рода нулевого и первого порядков.

В случае композитных проводов, характеризующихся наличием двух областей с сильно отличающимися электропроводностями, выражение для импеданса существенно усложняется [6, 10].

Каким бы ни было распределение магнитных и электрических параметров по сечению провода, благодаря скин-эффекту оно найдет отражение на зависимостях импеданса от частоты переменного тока $Z(f)$. Например, было обнаружено, что при наличии нескольких областей с отличающимися магнитными проницаемостями, на теоретических кривых $Z(f)$, представленных в логарифмическом масштабе, наблюдаются изменения наклона [11]. Выраженность этих изменений зависит от соотношения электромагнитных параметров областей и координат их границ. Изменения наклона обнаруживали и в случае экспериментальных кривых $Z(f)$ [5].

Это дает основание полагать, что анализ частотной зависимости импеданса позволит оценить координаты областей магнитных проводников, имеющих отличающиеся электромагнитные параметры. На наш взгляд, разработка данного подхода окажется полезной при оценке распределения магнитной проницаемости по сечению и намагниченности в объеме аморфных магнитомягких проводов.

Разработку предложенной задачи наиболее целесообразным представляется начать с компьютерного моделирования импедансного отклика цилиндрических объектов, содержащих области с отличающимися электромагнитными параметрами. Здесь хорошо себя зарекомендовало компьютерное моделирование методом конечных элементов [12]. Задавая координаты границ областей и анализируя смоделированные частотные зависимости импеданса, можно будет установить их взаимосвязь.

Экспериментальная проверка результатов моделирования на аморфных магнитомягких проводах представляется затруднительной, так как распределение магнитной проницаемости по сечению в деталях неизвестно. Поэтому наилучшим решением, на наш взгляд, будет на первоначальном этапе выполнить экспериментальную проверку на композитных проводах, так как размеры областей с отличающимися электромагнитными параметрами задаются при их изготовлении. Полученные выводы в дальнейшем можно распространить на аморфные магнитомягкие провода.

В настоящей работе представлены результаты компьютерного моделирования импедансного отклика композитного провода типа “высокопроводящая слабомагнитная жила–тонкое магнитное покрытие”. Результаты моделирования сопоставляются с экспериментальными зависимостями импеданса от частоты переменного тока, полученными для композитного провода CuBe/FeCoNi.

ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Компьютерное моделирование импедансного отклика композитного провода выполняли методом конечных элементов с помощью программного пакета Comsol Multiphysics (лицензия № 9602434). Провод имел радиус $r_0 = 52.5$ мкм и был представлен двумя соосными областями: цилиндром радиуса $r_0 - a$ (центральная жила) и цилиндрическим слоем толщиной $a = 1$ мкм (покрытие) (рис. 1а, вставка). Удельную электропроводность жилы, σ_1 , варьировали от 5 до 50 МСм/м, а удельную электропроводность материала покрытия, σ_2 , – от 1 до 10 МСм/м. При этом накладывали условие $\sigma_1 > \sigma_2$. Магнитная проницаемость материала жилы, μ_1 , во всех случаях была равна 1, тогда как магнитную проницаемость покрытия, μ_2 , изменяли от 1 до 3000.

Импедансный отклик моделировали в диапазоне частот переменного аксиального тока, f , от 0.01 до 100 МГц, типичных для МИ приложений. Отметим, что частотную зависимость электропроводностей и магнитных проницаемостей материалов жилы и покрытия, равно как и их тензорный характер, во внимание не принимали.

При построении конечно-элементной сетки [12] следили, чтобы размер ее элементов был меньше толщины скин-слоя.

Образцами для экспериментального исследования служили отрезки композитного провода длиной 30 мм, полученного в результате электролитического осаждения ферромагнитного сплава $\text{Fe}_{20}\text{Co}_6\text{Ni}_{74}$ на поверхность предварительно полированного провода состава $\text{Cu}_{98}\text{Be}_2$. Толщина покрытия составляла 1 мкм при общем радиусе провода 52.5 мкм. Образцы никаким термообработкам не подвергали.

Импеданс композитного провода измеряли на автоматизированном измерительном комплексе, который описан в работе [13]. Измерения проводили в диапазоне частот переменного тока от 0.01 до 100 МГц при действующем значении силы тока 1 мА, протекающем вдоль длины образца. Внешнее магнитное поле прикладывали в этом же направлении (конфигурация продольного МИ), его максимальная напряженность составляла 12 кА/м.

Магнитоимпедансный эффект рассчитывали по формуле

$$\Delta Z/Z(H) = \frac{Z(H) - Z(H_{\max})}{Z(H_{\max})} \times 100\%. \quad (2)$$

Зависимости модуля импеданса от частоты переменного тока $Z(f)$, полученные как в результате моделирования, так и экспериментальным путем, пересчитывали в зависимости вида $\lg Z(\lg f)$.

По этим зависимостям численно, методом трех точек, находили вторую производную:

$$D = \frac{d^2(\lg Z)}{d(\lg f)^2}. \quad (3)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На всех кривых $Z(f)$, полученных в результате моделирования, можно выделить некоторую характерную частоту f_1 , в области которой наблюдали переход от практически горизонтального участка к возрастающему (рис. 1а). Например, при $\sigma_1 = 50 \text{ МСм/м}$, $\sigma_2 = 5 \text{ МСм/м}$ и $\mu_2 = 1$ частота $f_1 \approx 4.5 \text{ МГц}$. При $f > f_1$ наблюдали рост импеданса. Также нужно отметить, что чем больше магнитная проницаемость μ_2 , тем меньше частота f_1 . Слабая зависимость импеданса от частоты при $f < f_1$ обусловлена тем, что распределение плотности тока по жиле преимущественно равномерное, скин-эффектом можно пренебречь, а в покрытии плотность тока на порядок меньше, чем в жиле (рис. 2а). На более высоких частотах появляется выраженный скин-эффект, приводящий к росту импеданса с повышением f .

При $\mu_2 > 500$ в области десятков мегагерц наблюдали уменьшение наклона кривых $Z(f)$ (рис. 1а). Частоту переменного тока, в области которой происходит это изменение, обозначили f_2 . Например, при $\mu_2 = 3000$ частота $f_2 \approx 17.8 \text{ МГц}$. С увеличением магнитной проницаемости f_2 уменьшается. Картина распределения плотности тока по сечению композитного провода на частоте f_2 , представленная на рис. 2б, позволяет сделать вывод, что при $f \geq f_2$ переменный ток вытесняется в покрытие композитного провода. Это и приводит к заметному изменению наклона кривых $Z(f)$.

Частоты f_1 и f_2 удобно определять из частотных зависимостей второй производной $D(f)$, рассчитанных с помощью выражения (3) (рис. 1б). Видно, что при f_1 на кривых $D(f)$ наблюдаются хорошо заметные максимумы, а при f_2 – четко выраженные минимумы, сопоставимые по величине с упомянутыми максимумами. Минимумы появляются при $\mu_2 > 500$, как и соответствующие изменения наклона кривых $Z(f)$. С увеличением магнитной проницаемости и максимум, и минимум смещаются влево, т.е. f_1 и f_2 уменьшаются (рис. 3).

Частота f_1 , кроме уже отмеченной зависимости от магнитной проницаемости покрытия, также демонстрирует зависимость от электропроводности жилы σ_1 – чем больше электропроводность, тем меньше f_1 (рис. 3а). Зависимость величины f_1 от электропроводности покрытия σ_2 не обнаружили. Частота f_2 , напротив, кроме μ_2 зависит от σ_2 , но от σ_1 не зависит (рис. 3б).

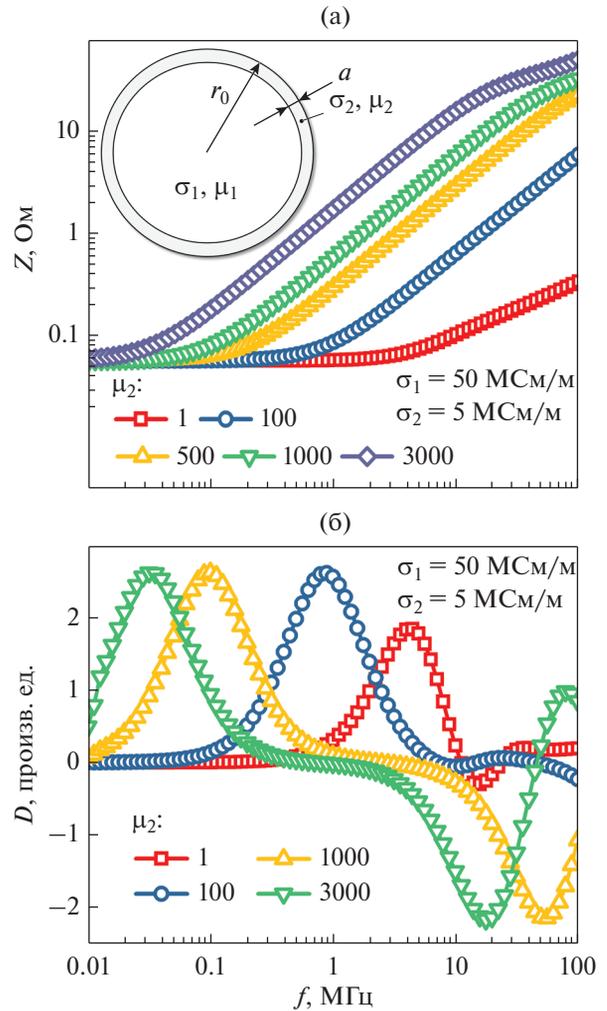


Рис. 1. Частотные зависимости: (а) импеданса (на вставке – геометрия модели провода, масштаб не соблюден); (б) второй производной D , рассчитанной по формуле (3). Зависимости построены на основе данных, полученных в результате компьютерного моделирования в Comsol Multiphysics.

Опираясь на то, что при $f > f_2$ переменный ток сосредоточен преимущественно в покрытии композитного провода, воспользовались выражением для импеданса цилиндрического проводника (1), полагая, что $R_{DC} = l / (s_2 p r_0^2)$, где l – длина провода. Получили, что значению импеданса $Z(f_2)$ соответствует толщина скин-слоя $\delta \approx a$. Такой же результат получили по выражению для δ , принимая, что $f = f_2$, $\sigma = \sigma_2$, $\mu = \mu_2$.

На частотах $f < f_2$, когда ток распределен по областям композитного провода с отличающимися электропроводностями, для описания частотной зависимости импеданса в общем случае требуются более сложные подходы [6, 10]. Однако при $f \leq f_1$ ток в основном сосредоточен в жиле, поэтому вновь можно воспользоваться выражением для импе-

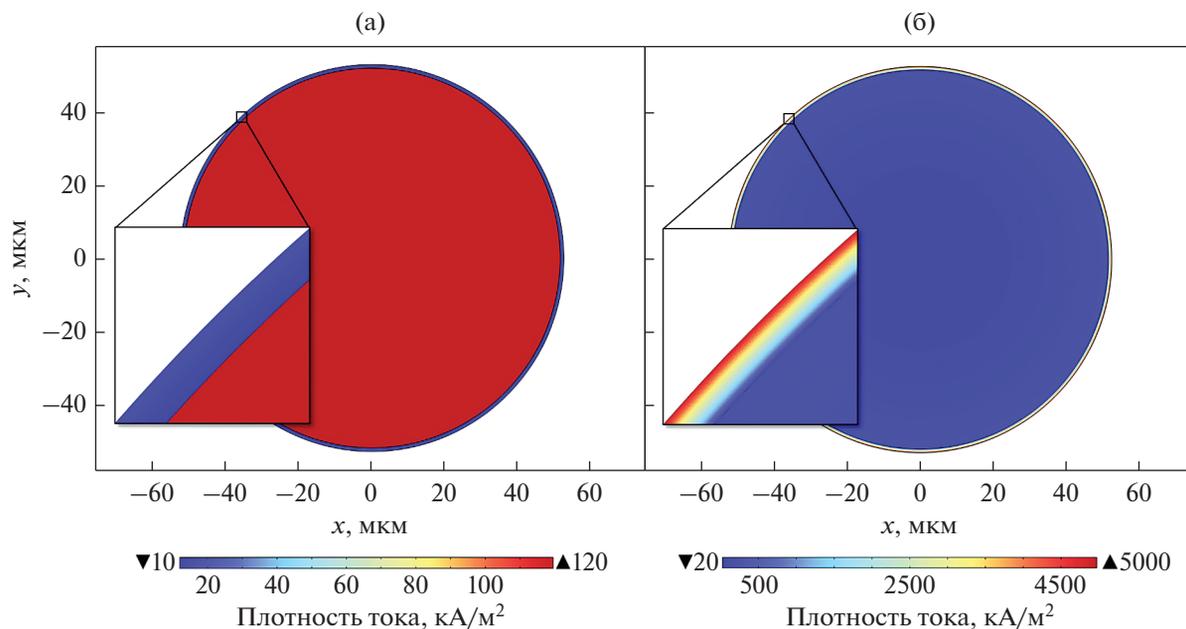


Рис. 2. Распределение плотности тока по сечению композитного провода на частоте переменного тока: (а) f_1 ; (б) f_2 . Распределения получены методом компьютерного моделирования в Comsol Multiphysics.

данса цилиндрического проводника (1), приняв $R_{DC} = l/[\sigma_1\pi(r_0 - a)^2]$. Исходя из этого, получили, что значению $Z(f_1)$ соответствует параметр $\delta \approx r_0 - a$, равный радиусу жилы.

Обратимся к экспериментальным результатам. Кривые $(\Delta Z/Z)(H)$ имеют вид “двойного пика”, хорошо известного из литературы [14] (рис. 4а). Это свидетельствует о наличии циркулярной компоненты намагнитченности, что характерно для электроосажденных проводов в исходном состоянии и обусловлено технологией их получения [7, 14]. Напряженность магнитного поля H_p , в котором магнитоимпедансный эффект достигает максимального значения $(\Delta Z/Z)_{max}$, с ростом частоты переменного тока увеличивается от 0.3 до 0.5 кА/м. Это обусловлено тем, что поле H_p связано с полем магнитной анизотропии, параметры которой в покрытии электроосажденных проводов могут иметь некоторую дисперсию. Также нужно отметить, что перемагничивание покрытия в полях, меньших поля анизотропии, может осуществляться достаточно сложным образом [14]. По этим причинам анализируются зависимости $Z(f)$, полученные в полях $H \geq H_p$ (рис. 5).

Частотная зависимость максимального значения магнитоимпедансного эффекта $(\Delta Z/Z)_{max}$, соответствующего правому максимуму на кривых $\Delta Z/Z(H)$, имеет довольно округлый пик: в диапазоне частот от 2 до 10 МГц величина $(\Delta Z/Z)_{max}$ изменяется не более чем на 20%: от 380 до 400% (рис. 4б).

Экспериментальные зависимости $Z(f)$ (рис. 5а) имеют тот же характер, что и зависимости, смоделированные при $\mu_2 > 1$ (рис. 1а). Отметим, что при $H \geq H_p$ с уменьшением напряженности магнитного поля магнитная проницаемость покрытия увеличивается. С ростом магнитной проницаемости частоты f_1 и f_2 , в области которых происходит изменение наклона экспериментальных кривых, как и в случае смоделированных кривых, уменьшаются.

Частотные зависимости второй производной $D(f)$, рассчитанные по экспериментальным данным, представлены на рис. 5б. Они аналогичны зависимостям, полученным в результате моделирования (рис. 1а). Экспериментальные кривые $D(f)$ также имеют максимум в области низких частот и минимум, который появляется на более высоких частотах с ростом магнитной проницаемости покрытия. Другими словами, анализируя частотные зависимости импеданса, можно уверенно установить наличие областей с отличающимися электромагнитными параметрами.

Используя формулу для импеданса цилиндрического проводника (1), выяснили, что экспериментальные значения $Z(f_2)$, если считать параметр δ равным a , достигаются при электропроводности покрытия $\sigma_2 \approx 3.9$ МСм/м. Такое значение электропроводности лежит в пределах значений, обычных для пермаллоя. Из экспериментальных значений $Z(f_1)$, считая $\delta = r_0 - a$, получили, что $\sigma_1 \approx 16$ МСм/м. Это значение близко к удельной электропровод-

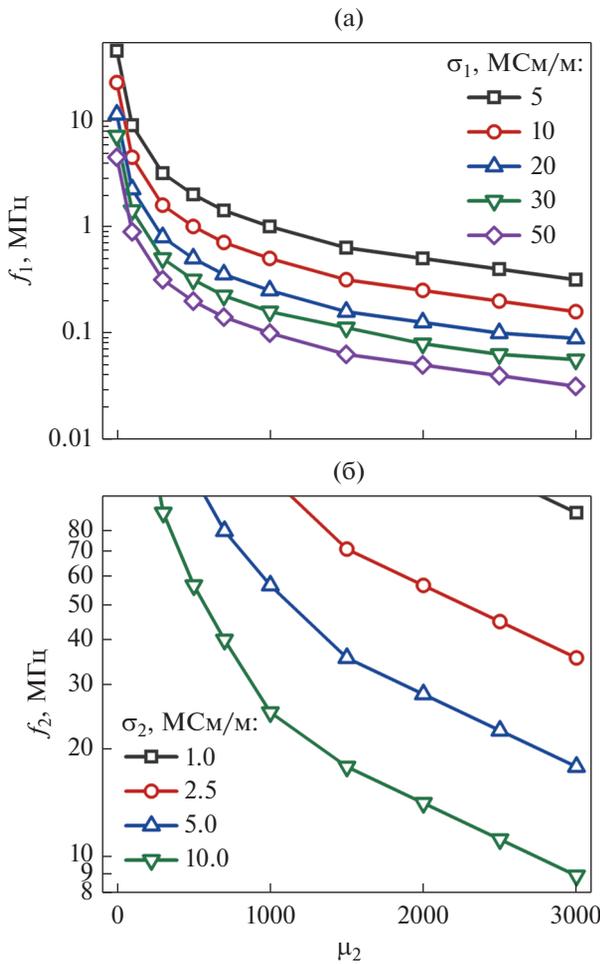


Рис. 3. Зависимости от магнитной проницаемости покрытия (а) частоты переменного тока f_1 , соответствующей максимуму на зависимости $D(f)$; (б) частоты переменного тока f_2 , соответствующей минимуму на зависимости $D(f)$. Зависимости построены на основе данных, полученных в результате компьютерного моделирования в Comsol Multiphysics.

ности материала $\text{Cu}_{98}\text{Ve}_2$, из которого изготовлена жила композитного провода.

В случае аморфных магнитомягких проводов можно допустить, что удельная электропроводность одинакова по сечению. В этом случае определение границ областей с отличающимися магнитными проницаемостями по зависимостям $D(f)$ будет значительно проще, так как в выражении для импеданса цилиндрического проводника (1) можно будет использовать значение R_{DC} , определенное экспериментально.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, с помощью компьютерного моделирования в Comsol Multiphysics были получены и проанализированы частотные зависимо-

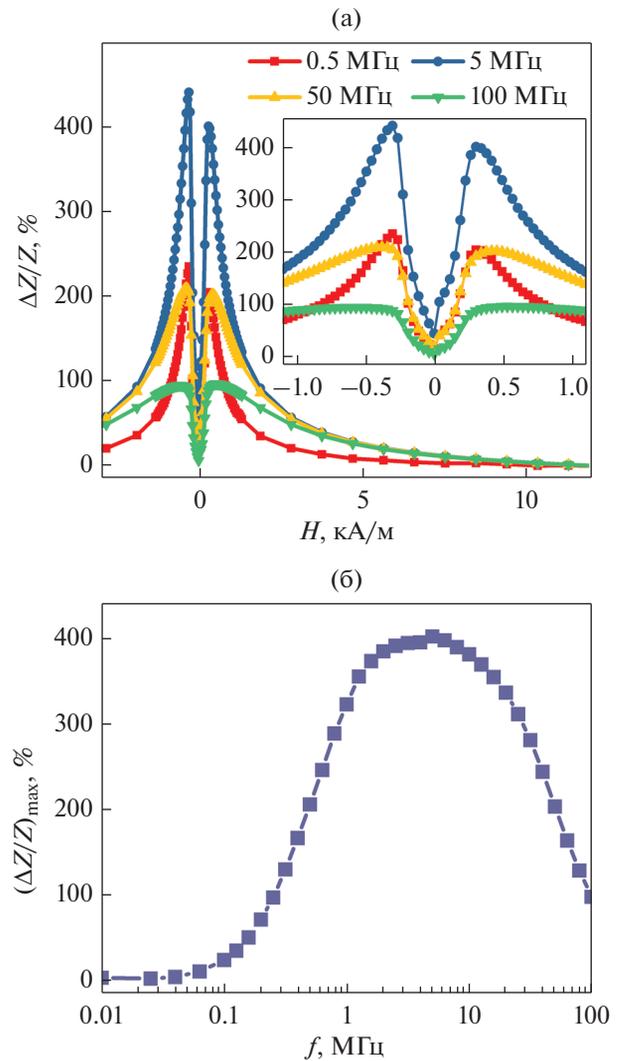


Рис. 4. Экспериментальные зависимости: (а) величины магнитоимпедансного эффекта от напряженности внешнего магнитного поля $\Delta Z/Z(H)$, полученные на разных частотах переменного тока; (б) максимального значения магнитоимпедансного эффекта от частоты переменного тока $(\Delta Z/Z)_{\text{max}}(f)$.

сти электрического импеданса композитного провода типа “высокопроводящая слабомагнитная жила–тонкое магнитное покрытие”. Были обнаружены две характерные частоты переменного тока f_1 и f_2 . Первая является верхней границей диапазона частот, в котором плотность тока в жиле значительно больше плотности тока в покрытии, а ее распределение по сечению жилы преимущественно равномерное. Вторая обнаруженная частота является нижней границей диапазона, в котором плотность тока в покрытии значительно больше плотности тока в жиле и при этом в данной области композитного провода сильно выражен скин-эффект. Другими словами, существование частот f_1 и f_2 связано с наличием

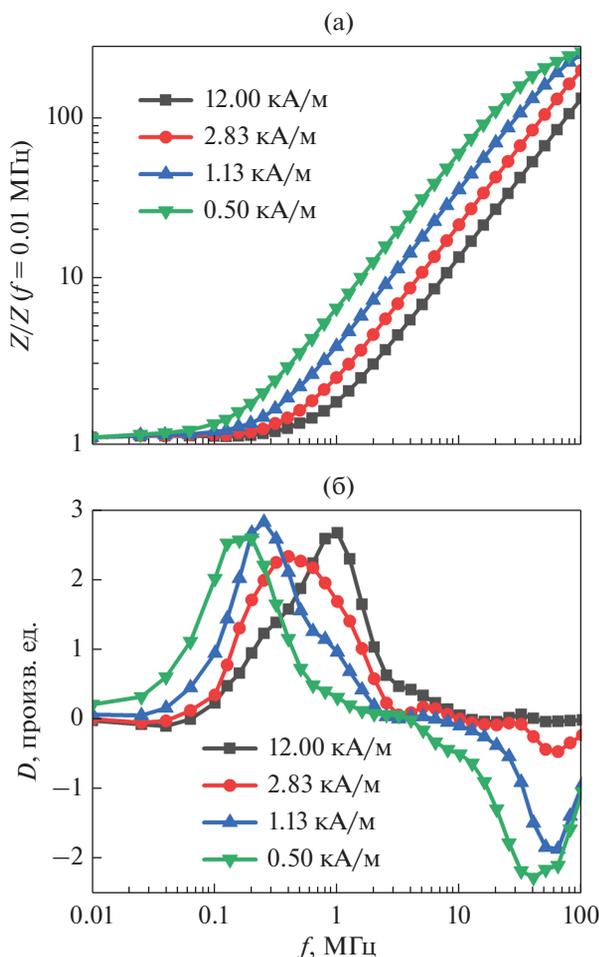


Рис. 5. Экспериментальные зависимости от частоты переменного тока: (а) приведенного модуля импеданса; (б) второй производной D , рассчитанной по формуле (3). Зависимости получены при различных значениях напряженности внешнего магнитного поля.

двух областей с отличающимися электрическими и магнитными параметрами. Их конкретное значение при заданных геометрических параметрах жилы и покрытия зависит от электропроводностей и магнитных проницаемостей областей композитного провода.

Было показано, что значения частот f_1 и f_2 удобно определять с помощью второй производной логарифма импеданса по логарифму частоты переменного тока: f_1 соответствует максимуму второй производной, f_2 — минимуму.

Экспериментальные частотные зависимости импеданса композитного провода CuBe/FeCoNi имеют тот же вид, что и зависимости, полученные компьютерным моделированием. Вторая производная логарифма экспериментально измеренного импеданса по логарифму частоты также имеет хорошо выраженные максимум и минимум. Другими словами, анализируя частотные зависимости импеданса, можно установить наличие в ци-

линдрическом проводнике областей с отличающимися электромагнитными параметрами.

Моделирование и измерения импеданса электроосажденных проводов были выполнены в Иркутском государственном университете за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-00709, <https://rscf.ru/project/22-22-00709/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beach R.S., Berkowitz A.E. Giant magnetic field dependent impedance of amorphous FeCoSiB wire // Appl. Phys. Letters. 1994. V. 64. P. 3652–3654.
2. Beach R.S., Smith N., Platt C.L., Jeffers F., Berkowitz A.E. Magneto-impedance effect in NiFe plated wire // Appl. Phys. Letters. 1996. V. 68. P. 2753–2755.
3. Kozejova D., Fecova L., Klein P., Sabol R., Hudak R., Sullá I., Mudronova D., Galik J., Varga R. Biomedical applications of glass-coated microwires // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 470. P. 2–5.
4. Vázquez M., Hernando A. A soft magnetic wire for sensor applications // J. Physics D: Appl. Phys. 1996. V. 29. P. 939–949.
5. Semirov A.V., Moiseev A.A., Kudryavtsev V.O., Bukreev D.A., Kovaleva N.P., Vasyukhno N.V. Component analysis of the impedance of a CoFeNbSiB magnetically soft conductor with a nonuniform magnetic structure // Techn. Phys. 2015. V. 60. P. 767–771.
6. Usov N., Antonov A., Granovsky A. Theory of giant magneto-impedance effect in composite amorphous wire // J. Magn. Magn. Mater. 1997. V. 171. P. 64–68.
7. Kurlyandskaya G.V., Barandiarán J.M., Gutiérrez J., García D., Vázquez M., Vas'kovskiy V.O. Magneto-impedance effect in CoFeNi plated wire with ac field annealing destabilized domain structure // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. P. 5438–5440.
8. Antonov A.S., Buznikov N.A., Prokoshin A.F., Rakhmanov A.L., Iakubov I.T., Yakunin A.M. Nonlinear magnetization reversal in copper-permalloy composite wires induced by a high-frequency current // Techn. Phys. Letters. 2001. V. 27. P. 313–315.
9. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 621 с.
10. Gromov A., Korenivski V. Electromagnetic analysis of layered magnetic/conductor structures // J. Phys. D: Appl. Phys. 2000. V. 33. P. 773–779.
11. Chen D.-X., Pascual L., Fraga E., Vazquez M., Hernando A. Magnetic and transport eddy-current anomalies in cylinders with core-and-shell regions // J. Magn. Magn. Mater. 1999. V. 202. P. 385–396.
12. Volchkov S.O., Pasynkova A.A., Derevyanko M.S., Bukreev D.A., Kozlov N.V., Svalov A.V., Semirov A.V. Magnetoimpedance of CoFeCrSiB Ribbon-Based Sensitive Element with FeNi Covering: Experiment and Modeling // Sensors. 2021. V. 21. P. 6728.
13. Bukreev D.A., Derevyanko M.S., Moiseev A.A., Semirov A.V., Savin P.A., Kurlyandskaya G.V. Magneto-impedance and Stress-Impedance Effects in Amorphous CoFeSiB Ribbons at Elevated Temperatures // Materials. 2020. V. 13. P. 3216.
14. Kurlyandskaya G.V., Bebenin N.G., Vas'kovskiy V.O. Giant magnetic impedance of wires with a thin magnetic coating // Phys. Met. Metal. 2011. V. 111. P. 133–154.

**СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
И ДИФФУЗИЯ**

УДК 621.789:620.18

**ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЙ
УДАРНОЙ ОБРАБОТКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ
И МИКРОТВЕРДОСТЬ ЭЛС-СОЕДИНЕНИЯ
3D-НАПЕЧАТАННОГО СПЛАВА Ti–6Al–4V**© 2022 г. О. Б. Перевалова^{a, *}, А. В. Панин^{a, b}, Е. Н. Боянгин^c, С. А. Мартынов^a^aИнститут физики прочности и материаловедения СО РАН, Академический пр., 2/4, Томск, 634055 Россия^bНациональный исследовательский политехнический университет, Ленина пр., 30, Томск, 634050 Россия^cТомский научный центр СО РАН, Академический пр., 10/4, Томск, 634055 Россия

*e-mail: perevalova52@mail.ru

Поступила в редакцию 01.04.2022 г.

После доработки 29.06.2022 г.

Принята к публикации 01.07.2022 г.

Методами рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии показано, что ультразвуковая электроимпульсная ударная обработка (УЗОТ) сварного шва в образцах сплава Ti–6Al–4V, полученных электронно-лучевой провололочной аддитивной технологией, приводит к образованию градиентной структуры в поверхностных слоях: на глубине 1–2 мкм – нанокристаллической структуры титановых и титаново-железных оксидов, аморфной фазы и нанокристаллической структуры α -фазы, на глубине от 2 до 10 мкм – нанокристаллической структуры в слоях с $\beta + \alpha''$ и $\alpha + \beta$ -фазами, на глубине более 10 мкм – субмикро- и микрокристаллической структуры α -фазы. Установлено, что при УЗОТ металла в зоне шва происходит легирование железом поверхностных слоев глубиной 1–2 мкм, а также увеличение микротвердости, обусловленное увеличением зернограничного вклада в упрочнение за счет образовавшихся при обработке нанокристаллической и субмикро- и микрокристаллической структур в α и β -фазах и дисперсионным упрочнением за счет нанокристаллических фаз титаново-железных оксидов и α'' -фазы.

Ключевые слова: электронно-лучевая провололочная аддитивная технология, ультразвуковая электроимпульсная ударная обработка, рентгеноструктурный анализ, просвечивающая электронная микроскопия, энергодисперсионный анализ элементного состава, фазовый состав, микроструктура, микротвердость

DOI: 10.31857/S0015323022090108

ВВЕДЕНИЕ

Электронно-лучевая сварка (ЭЛС), проводимая в условиях вакуума, имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными видами сварки: дуговой, аргонодуговой и др. [1–3]. Использование ЭЛС для сплава Ti–6Al–4V, полученного электронно-лучевой провололочной аддитивной технологией, является перспективным, т. к. сварка проводится в вакууме, что предохраняет сварной шов от проникновения атмосферных газов. ЭЛС напечатанного сплава Ti–6Al–4V приводит к увеличению микротвердости металла шва по сравнению с микротвердостью основного материала [4]. Увеличение микротвердости металла шва обусловлено как увеличением макронапряжений растяжения, так и изменениями в микроструктуре. В [4] показано, что при ЭЛС соединения в металле шва по сравнению с основным материалом происходит уменьшение поперечных

размеров пластинчатых зерен α -фазы и образование нанокристаллической фазы α'' -Ti внутри зерен α -фазы.

Одним из способов повышения качества сварных соединений является их ультразвуковая ударная обработка (УЗО) [5], а для увеличения глубины модифицированного слоя – ультразвуковая ударная обработка, совмещенная с воздействием импульсного электрического тока (УЗОТ) [6]. Кроме того, УЗОТ может приводить к уменьшению упругих остаточных макронапряжений растяжения, которые, как правило, возрастают в зоне сплавления сварных соединений напечатанного сплава Ti–6Al–4V. УЗОТ сочетает в себе воздействие на металл ультразвука и электрофизическое воздействие электрического тока [7, 8], когда в момент образования искры между образцом и ударником происходит оплавление поверхности как образца так и ударника. Как правило, как

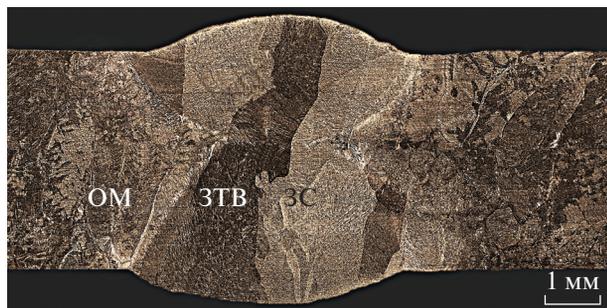


Рис. 1. Оптическое изображение микроструктуры поперечного сечения напечатанного образца сплава Ti–6Al–4V со сварным швом: ЗС – зона сплавления, ЗТВ– зона термического влияния, ОМ– зона основного металла вдали от шва [4].

при УЗО, так и при УЗОТ используют либо ударники из стали либо из твердого сплава Co + WC. При оплавлении поверхности образца и стального ударника происходит легирование поверхностных слоев образца железом [9], которое для титана является β -стабилизатором и аморфизатором в системе Ti–Fe [10–14]. Теоретически показано [10], что аморфизация в твердом растворе железа на основе титана возможна при концентрации железа в интервале $X_{Fe} = 0.23–0.81$. Аморфная фаза в системе Fe–Ti наблюдалась экспериментально в [11, 12], а в титановом сплаве Ti–6Al–4V – в [13, 14] после УЗО поверхности стальным бойком. Оплавление при УЗОТ сопровождается высокой скоростью охлаждения, что также может создавать условия для аморфизации.

Глубина оплавления поверхности при УЗОТ зависит от микротвердости поверхностного слоя. В [15] показано, что увеличение микротвердости в сплаве Ti–6Al–4V сопровождается уменьшением электропроводности, а, следовательно, теплопроводности и глубины оплавления.

В [9] показано, что УЗОТ напечатанного сплава Ti–6Al–4V приводит к образованию градиентной многофазной структуры в поверхностных слоях и к увеличению микротвердости. Целью настоящей работы является исследование воздействия УЗОТ с использованием стального ударника на микроструктуру и микротвердость сварных соединений в образцах напечатанного сплава Ti–6Al–4V.

Таблица 1. Концентрация элементов ($C_{эл}$, ат. %) в зависимости от расстояния (r) от поверхности, подвергнутой УЗОТ, в металле шва

r , мкм	$C_{эл}$, ат. %				
	V	Al	Fe	O	Ti
1	3	5	26	8	58
2	4	8	3	1	84
5	4	8	1	1	86

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Заготовки из сплава Ti–6Al–4V были получены на установке 6E400 (ООО “НПК ТЭТА”) с использованием электронно-лучевой проволоочной аддитивной технологии печати [16]. Размеры заготовок составляли $22 \times 30 \times 80$ мм, из которых затем вырезали образцы для сварных соединений. Химический состав исходной проволоки в вес. %: 5.95Al, 4.37V, 0.02Si, 0.05C, 0.03N, 0.02Fe, 0.18O, 0.015H, 89.36Ti. Технологии электронно-лучевой сварки и УЗОТ описаны в разделе Материалы исследования в [9]. Ударник, используемый при УЗОТ, был изготовлен из стали следующего состава в вес. %: 0.95–1.05C, 0.17–0.37Si, 0.20–0.40Mn, 1.30–1.65Cr, остальное Fe. Направление движения ударника было перпендикулярно поверхности образца. Обрабатывали обе поверхности образца со сварным швом. Толщина образца составляла 1.8 мм.

Микроструктуру сплава исследовали с использованием оптического микроскопа AXIOVERT-200MAT (рис. 1) и электронного микроскопа JEM 2100 как в режиме просвечивающей растровой (ПРЭМ), так и в режиме просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Электронный микроскоп JEM 2100 оснащен приставкой Oxford Instruments INCAx-act для энергодисперсионного анализа элементного состава образцов.

Фазовый состав образцов определяли с использованием дифрактометра ДРОН-7. Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили методом симметричной съемки в $Co K_{\alpha}$ -излучении [17].

Микротвердость по Виккерсу измеряли с использованием твердомера ПМТ-3 при нагрузке 0.4905Н. Измерения микротвердости проводили в поперечном сечении образцов со сварным соединением от одной поверхности обработки до противоположной.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Элементный анализ. Элементный состав поверхностных слоев шва после УЗОТ на разной глубине от поверхности представлен в табл. 1. Если концентрации ванадия и алюминия близки к значениям в необработанном сплаве Ti–6Al–4V, то концентрации железа и кислорода значительно превышают исходные значения. На расстоянии от поверхности в пределах 1 мкм их концентрация имеет максимальные значения. Так, концентрация железа составляет 26 ат. %, кислорода – 8 ат. %. Как видно из табл. 1, концентрации этих элементов уменьшаются с удалением от поверхности обработки. На расстоянии от поверхности, равном 2 мкм, концентрация железа уменьшается на порядок, кислорода – в 8 раз. На расстоянии 5 мкм и более концентрации железа и кислорода

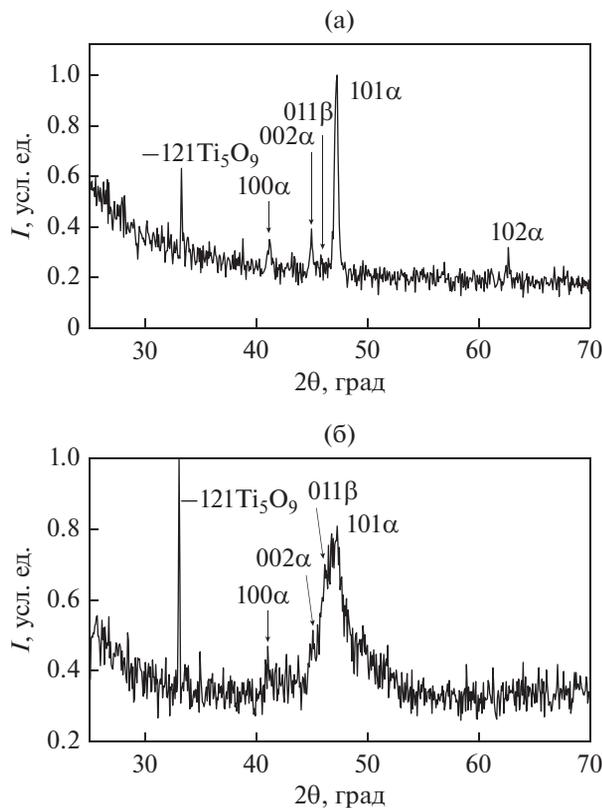


Рис. 2. Участки дифрактограмм образца напечатанного сплава Ti–6Al–4V в зоне шва до (а) и после УЗОТ (б) в интервале углов дифракции 2θ 25°–70°.

составляют около 1 ат. %, как и в необработанном образце. Сравнение изменения концентраций железа и кислорода с удалением от поверхности как в зоне шва так и вдали от него [9] показывает, что в металле вдали от шва концентрация железа достигает 15–20 ат. % на глубине до 5 мкм, в металле зоны шва – на глубине не более 1–2 мкм. Таким образом, в зоне шва глубина поверхностного слоя с повышенными значениями концентраций железа и кислорода более чем вдвое меньше, чем вдали от шва.

Рентгеноструктурное исследование сварного шва. На дифрактограмме сварного шва до УЗОТ (рис. 2а) присутствуют пики фаз α -Ti и пик 011 β -Ti, а также пик, соответствующий межплоскостному расстоянию, равному 0.312 нм, который может принадлежать оксиду титана Ti_5O_9 . УЗОТ приводит к увеличению интенсивности оксидного пика и к появлению широкого асимметричного пика, занимающего угловой интервал, в котором до обработки находились пики 002 α , 011 β и 101 α (рис. 2б). Межплоскостное расстояние, соответствующее данному пику, равно 0.224 нм. Поскольку на данном пике хорошо видны подпики (рис. 3), то он может быть представлен как суперпозиция пиков следующих фаз: 002 α , 011 β ,

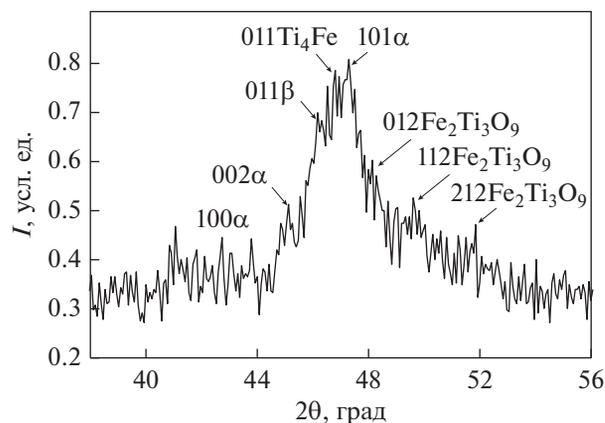


Рис. 3. Участок дифрактограммы напечатанного образца сплава Ti–6Al–4V в зоне шва после УЗОТ.

011 Ti_4Fe , 101 α , (012, 112 и 212 $Fe_2Ti_3O_9$). В табл. 2 представлены углы дифракции 2θ и межплоскостные расстояния d для этих пиков. Второй подъем фона наблюдается при угле дифракции $2\theta = 91.9^\circ$ и соответствует межплоскостному расстоянию 0.124 нм. Появление двух широких пиков, соответствующих $d = 0.224$ нм и $d = 0.124$ нм, позволяет предположить наличие аморфной фазы в поверхностных слоях образца после УЗОТ.

Другие авторы также наблюдали в сплаве на основе титана, а именно, в системе Ti–Ta появление на дифрактограмме двух широких пиков, соответствующих межплоскостным расстояниям $d_1 = 0.224$ нм и $d_2 = 0.134$ нм [18], свидетельствующих о присутствии аморфной фазы. Наличие аморфной фазы в данной системе было подтверждено также и методом ПЭМ, а именно, наблюдением двух диффузных гало на микродифракционных картинах [18]. Как отмечалось выше, в системе Ti–Fe возможна аморфизация. Помимо пика 011 β на рис. 3 можно выделить пик 011 Ti_4Fe , соответствующий межплоскостному расстоянию, равному 0.225 нм. Фаза Ti_4Fe представляет собой твердый раствор же-

Таблица 2. Углы дифракции (2θ) и межплоскостные расстояния (d) фаз в зоне сварного шва образца напечатанного сплава Ti–6Al–4V

№ пика	2θ , град	d , нм	Фазы
1	41.10	0.255	100 α
2	45.04	0.233	002 α
3	46.14	0.228	011 β
4	46.86	0.225	011 Ti_4Fe
5	47.40	0.223	101 α
6	48.15	0.219	012 $Fe_2Ti_3O_9$
7	49.60	0.213	112 $Fe_2Ti_3O_9$
8	51.67	0.205	212 $Fe_2Ti_3O_9$

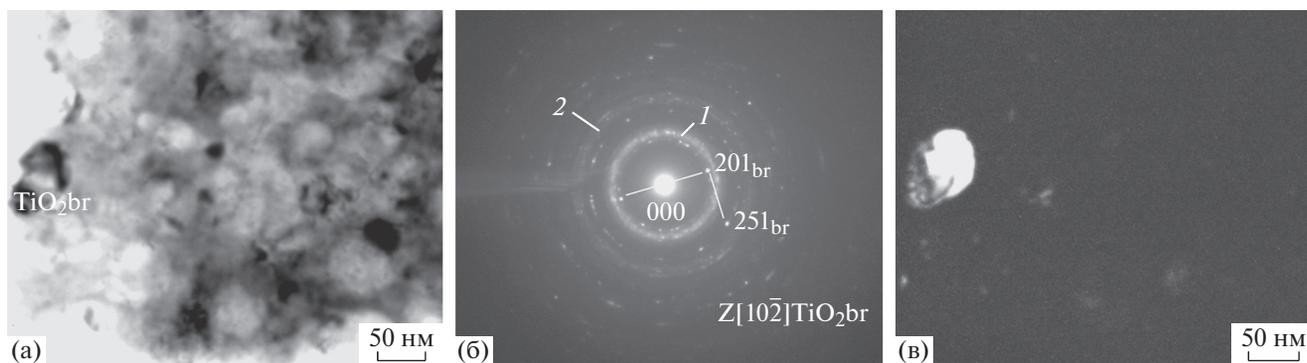


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения микроструктуры на расстоянии менее 1 мкм от поверхности, подвергнутой УЗОТ. Светлое поле (а), микродифракционная картина (б), темное поле, полученное в рефлексе 201 оси зоны $[10\bar{2}]$ TiO_2 (brookite) (в).

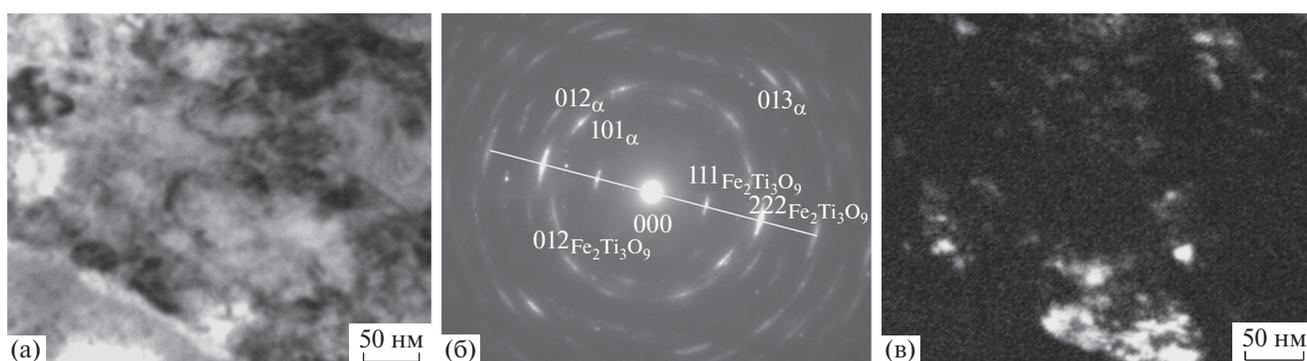


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения микроструктуры на расстоянии 2 мкм от поверхности, подвергнутой УЗОТ. Светлое поле (а), микродифракционная картина (б), темное поле, полученное в рефлексе 111 оси зоны $[\bar{2}11]$ $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ (в).

леза на основе β -Ti [19]. Присутствие на дифрактограмме пиков 011β и $011\text{Ti}_4\text{Fe}$ свидетельствует о градиенте концентрации железа в поверхностных слоях. Появление на дифрактограмме пиков титаново-железных оксидов также обусловлено высокой концентрацией железа в поверхностных слоях.

Исследование микроструктуры зоны шва методом ПЭМ. Рассмотрим микроструктуру на разных расстояниях от обработанной поверхности. На рис. 4 представлена микроструктура на расстоянии менее 1 мкм от поверхности. На микродифракционной картине (рис. 4б) присутствуют два диффузных гало от аморфной фазы и отдельные рефлексы, принадлежащие нанокристаллическому оксиду TiO_2 . Аморфную структуру может иметь как твердый раствор железа на основе титана [10–12], так как в слое глубины 1 мкм концентрация железа достигает 26 ат. %, так и оксид титана [20]. Однако мы предполагаем, что наиболее вероятным является образование аморфной фазы в титане, легированном железом. Оксиды титана имеют нанокристаллическую структуру. Их размеры находятся в интервале 40–80 нм. Частицы

как глобулярной так и анизотропной формы наблюдаются на темнопольном изображении в рефлексе оксида TiO_2 (brookite) (рис. 4в).

На расстоянии 2 мкм от поверхности α фаза и оксид $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ также имеют нанокристаллическую структуру (рис. 5). Размер зерен α фазы не превышает 30 нм, оксида $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ – 5 нм. На микродифракционной картине присутствуют участки дифракционных колец 111, 222 и 333 оксида $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$, а также участки совмещенных дифракционных колец 002 оксида $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ и 101α фазы.

На расстоянии 5 мкм от поверхности расположен слой толщиной 2 мкм, в котором основной является β -фаза с средним размером зерен 50 нм (рис. 6). Внутри зерен β -фазы наблюдается полосчатый контраст. Предположительно, полосчатый контраст создается прослойками α -фазы в β -фазе, так как темное поле получено в рефлексах 110β и 002α с близкими значениями d (рис. 6в). Концентрация V и Fe в данном слое меньше, чем в вышележащем слое на глубине 2 мкм, однако при этом основной является β -фаза. Отсутствие рефлексов титаново-железных оксидов свидетельствует о том, что железо находится только в

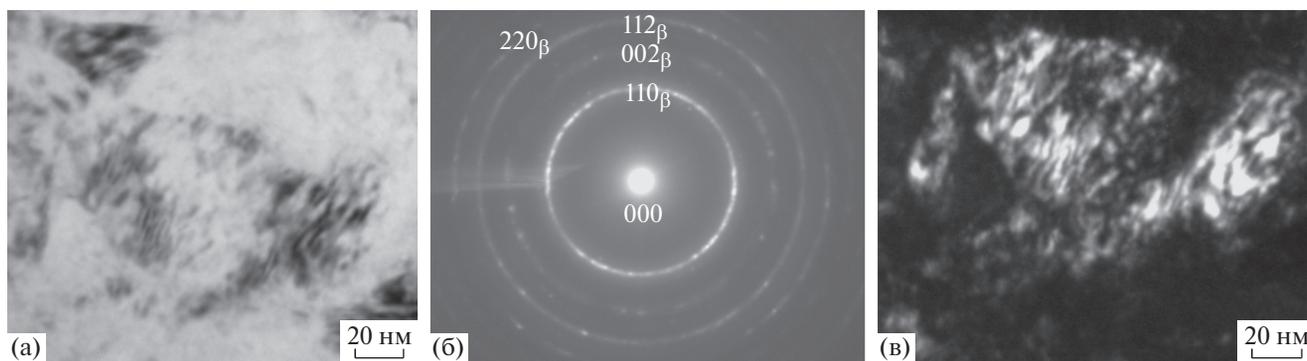


Рис. 6. Электронно-микроскопические изображения микроструктуры на расстоянии 5 мкм от поверхности, подвергнутой УЗОТ. Светлое поле (а), микродифракционная картина (б), темное поле в рефлексе 110 β (в).

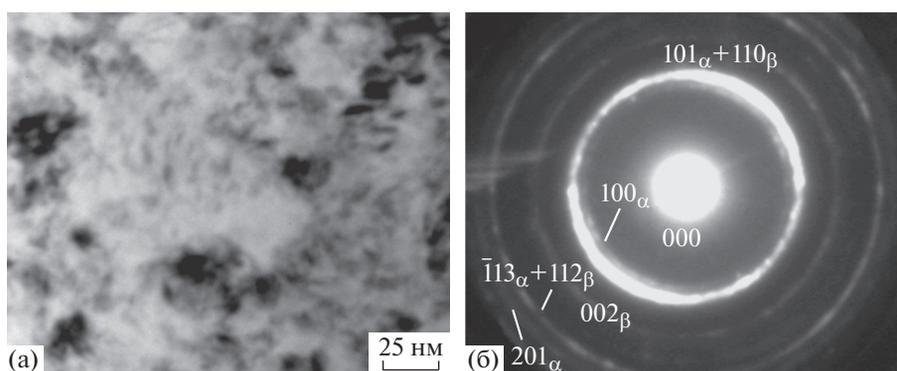


Рис. 7. Электронно-микроскопические изображения микроструктуры на расстоянии 7 мкм от поверхности, подвергнутой УЗОТ. Светлое поле (а), микродифракционная картина (б).

твердом растворе на основе титана. Образование нанокристаллических β и α''-фаз в данном слое обусловлено воздействием УЗО. В [21] показано, что под воздействием УЗО в сплаве Ti–6Al–4V возможно образование α''-фазы в результате фазового превращения β → α''.

На расстоянии 7 мкм от поверхности фазовый состав представлен α и β-фазами. Форма их зерен

близка к изотропной. Размер зерен α и β-фаз больше, чем в вышележащем слое, и составляет 100 нм (рис. 7).

На расстоянии 50 мкм от поверхности микроструктура металла шва представляет собой микроструктуру шва до УЗОТ (рис. 8): пластины α фазы с поперечным размером до 600 нм и с прослойками либо α'' либо β + α''-фаз по границам [4].

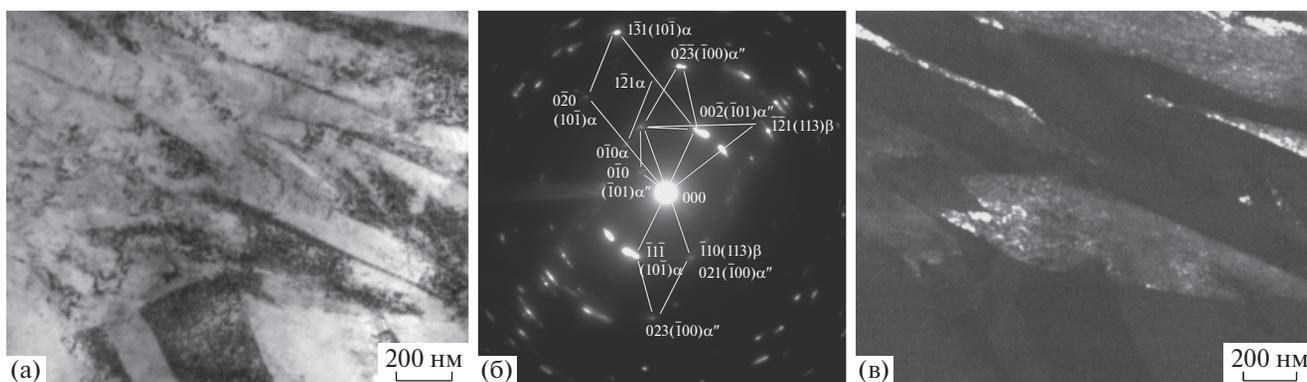


Рис. 8. Электронно-микроскопические изображения микроструктуры на расстоянии 50 мкм от поверхности, подвергнутой УЗОТ. Светлое поле (а), микродифракционная картина (б), темное поле, полученное в близкорасположенных рефлексах $1\bar{1}0$ оси зоны [113] β-фазы и $0\bar{2}\bar{1}$ оси зоны $[0\bar{1}0]$ α''-фазы (в).

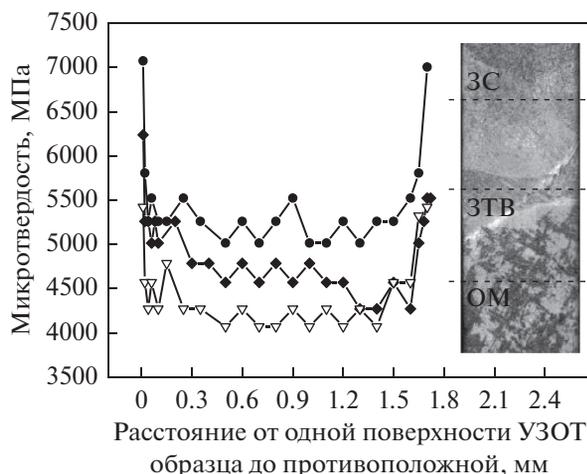


Рис. 9. Распределения микротвердости (H_{μ}) в поперечном сечении образца в зависимости от расстояния от одной обработанной поверхности до противоположной в сварном шве (ЗС) — ●, зоне термического влияния (ЗТВ) — ◆ и в основном материале (ОМ) — ▽.

Для сравнительного анализа в табл.3 представлены результаты исследования микроструктуры в поверхностных слоях после УЗОТ в основном металле вдали от шва и в металле шва в зависимости от глубины слоя. Как вдали от шва, так и в зоне шва легирование железом приводит к образованию слоя, имеющего структуру β фазы. Однако размер зерен β -фазы вдали от шва и в шве значительно различаются: вдали от шва — 6 мкм [9], тогда как в зоне шва размер зерен β фазы не превышает 50 нм. Этот факт позволяет предположить, что при УЗОТ прогрев металла вдали от шва происходил до более высокой температуры, чем в зоне шва, в результате чего вдали от шва имела место рекристаллизация. В металле шва фактором,

определяющим микроструктуру, являлось воздействие УЗО, что привело к образованию нанокристаллической структуры в β фазе.

Разная глубина прогрева при УЗОТ зон шва и основного металла обусловлена разной теплопроводностью этих зон. Поскольку до проведения УЗОТ микротвердость металла в зоне шва больше, чем вдали от шва [4], то теплопроводность соответственно меньше. Это приводит к тому, что при УЗОТ в зоне шва прогрев металла происходит на меньшую глубину, чем вдали от шва. Соответственно, в зоне шва на меньшую глубину происходит как оплавление поверхности, так и проникновение железа в металл.

Исследование микротвердости. Микротвердость поверхности после УЗОТ в шве составляет 7 ГПа, в основном металле вдали от шва — 5.5 ГПа (рис. 9). Увеличение микротвердости зоны шва по сравнению с микротвердостью зоны основного металла вдали от шва после УЗОТ составляет 1.5 ГПа. Увеличение микротвердости обусловлено увеличением зернограницного вклада из-за образования нанокристаллической структуры и появлением дополнительного вклада, а именно, дисперсионного упрочнения за счет нанокристаллических оксидных фаз и α'' -фазы. По мере увеличения глубины слоя фазовый состав изменяется в следующей последовательности: оксиды TiO_2 и $Fe_2Ti_3O_9$ + аморфная фаза \rightarrow оксиды титана + $\alpha \rightarrow \beta + \alpha'' \rightarrow \alpha + \beta + \alpha''$. Значительные различия в микроструктуре в зонах шва и основного металла вдали от шва проявляются, начиная с глубины 2 мкм (табл. 3). Особенностью металла в зоне шва является образование нанокристаллической многофазной структуры. На глубине 50 мкм от обработанной поверхности соотношение микротвердости в зоне шва и в основном металле вдали от

Таблица 3. Микроструктура в поверхностных слоях напечатанного сплава Ti-6Al-4V в зависимости от глубины (h) слоя после УЗОТ

h , мкм	Зона основного металла (ОМ)	Зона шва (ЗС)
1–2	Нанокристаллическая структура титаново-железных оксидов и α фазы	+ аморфная фаза
5	β фаза является основной Зерна β -фазы размером 6 мкм + аморфная фаза с размером частиц ~ 5 нм [9]	Зерна β -фазы размером 50 нм + прослойки α'' -фазы с поперечным размером ~ 5 нм
7	$(\alpha + \beta + \alpha'')$ или $(\alpha + \beta)$ микроструктура Пластинчатые зерна α -фазы с поперечным размером 0.2–0.4 мкм. По границам пластин -прослойки $\beta + \alpha''$ -фаз [9]	Изотропные зерна α и β -фаз размером 10–16 нм

шва становится таким же, как и в необработанном образце [4].

ВЫВОДЫ

1. При УЗОТ сварного шва происходит легирование железом поверхностных слоев на глубине до 1 мкм.

2. УЗОТ сварного шва в образцах сплава Ti–6Al–4V приводит к образованию в поверхностных слоях нанокристаллической структуры титаново-железных оксидов и α фазы, аморфной структуры в системе Ti–Fe, нанокристаллических ($\beta + \alpha$) и ($\alpha + \beta + \alpha'$) структур.

3. УЗОТ поверхности сварного шва приводит к увеличению микротвердости материала шва. Упрочнение обусловлено увеличением зернограничного вклада за счет образования нанокристаллической структуры в α и β фазах и появлением дополнительного дисперсионного вклада за счет образования нанокристаллических оксидных и α' фаз.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0010.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рыкалин Н.Н., Углов А.А., Зуев И.В., Кокора А.Н. Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов. Справочник. М.: Машиностроение, 1985. 496 с.
2. Куликов В.П. Технология сварки плавлением и термической резки. Минск: Новое знание; М.: ИНФРА-М, 2016. 463 с.
3. Сидоров В.П., Мельзитдинова А.В. Электронно-лучевая сварка. Технологические особенности и оборудование. Тольятти: Изд-во ТГУ, 2013. 96 с.
4. Боянгин Е.Н., Перевалова О.Б., Панин А.В., Мартынов С.А. Влияние электронно-лучевой сварки на микроструктуру и микротвердость 3D-напечатанных изделий из титанового сплава Ti–6Al–4V // ФММ. 2021. Т. 122. № 2. С. 152–158.
5. Ультразвуковая обработка конструкционных материалов / Под ред. А.В. Панина. Томск: Издательский дом ТГУ, 2016. 172 с.
6. Лобанов Л.М., Пащин Н.А., Логинов В.П., Покляцкий А.Г. Влияние электроимпульсной обработки на остаточное формоизменение тонколистовых сварных конструкций (Обзор) // Автомат. сварка. 2010. № 3. С. 13–17.
7. Панин В.Е., Панин С.В., Почивалов Ю.И., Смирнов А.С., Еремин А.В. Структурно-масштабные уровни пластической деформации и разрушения сварных соединений высокопрочных титановых сплавов // Физическая мезомеханика. 2018. Т. 21. № 4. С. 33–44.
8. Yang Liu, Dongpo Wang, Caiyan Dang, Lixing Huo, Lijun Wang, Shu Cao. Feasibility study on preparation of coatings on Ti–6Al–4V by combined ultrasonic impact treatment and electrospark deposition // Mater. and Design. 2014. V. 63. P. 488–492.
9. Перевалова О.Б., Панин А.В., Боянгин Е.Н. Влияние поверхностной ультразвуковой электроимпульсной ударной обработки на микроструктуру, фазовый состав и микротвердость 3D-напечатанного сплава Ti–6Al–4V // ФММ. 2021. Т. 122. № 7. С. 737–744.
10. Агравал П.Г., Древаль Л.А., Турчанин М.А. Термодинамические свойства расплавов железа с титаном, цирконием, гафнием // Порошковая металлургия. 2016. № 11/12. С. 93–104.
11. Donald I.W., Davies H.A. Prediction of glass-forming ability for metallic systems // J. Non-Cryst. Sol. 1978. V. 30. № 1. P. 77–85.
12. Adelfar R., Mirzaden H., Ataie A., Malekan M. Crystallization kinetics of mechanically alloyed amorphous Fe–Ti alloys during annealing // Advanc. Powder Techn. 2020. V. 31. № 8. P. 3215–3221.
13. Vasylyev M.A., Chenakin S.P., Yatsenko L.F. Ultrasonic impact treatment induced oxidation of Ti6Al4V alloy // Acta Mater. 2016. V. 103. P. 761–774.
14. Li F.C., Liu T., Zhang J.Y., Shuang S., Wang Q., Wang A.D., Wang J.G. Amorphous-nanocrystalline alloys: fabrication, properties and applications // Mater. Today Advances. 2019. V. 4. P. 1–20.
15. Sorger G.L., Oliveira J.P., Inacio P.L., Enzinger N., Villaca P., Miranda R.M., Santos T.G. Non-destructive microstructural analysis by electrical conductivity: comparison with hardness measurements in different materials // J. Mater. Sci. Techn. 2019. V. 35. P. 360–368.
16. Panin A., Kazachenok M., Perevalova O., Martynov S., Panina A., Sklyarova E. Continuous Electron Beam Post-Treatment of EBF³-Fabricated Ti–6Al–4V Parts // Metals. 2019. V. 9. № 6. P. 699–715.
17. Горелук С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Металлургия, 1970. 328 с.
18. Meisner L.L., Markov A.B., Rotshtein V.P., Ozur G.E., Meisner S.N., Yakovlev E.V., Semin V.O., Mironov Yu.P., Poletika T.M., Girsova S.L., Shepel D.A. Microstructural characterization of Ti–Ta-based surface alloy fabricated on TiNi SMA by additive pulsed electron-beam melting of film/substrate system // J. Alloys Compounds. 2018. V. 730. P. 376–385.
19. Sumiyama K., Ezawa H., Nakamura Y. Metastable Fe_{1-x}Ti_x alloys produced by vapor quenching // Phys. Stat. Sol. 1986. V. 93. № 1. P. 81–86.
20. Shin H., Agarwal M., De Guire M.R., Heuer A.H. Solid-state diffusive amorphization in TiO₂/ZrO₂ bilayers // J. American Ceramic Soc. 1996. V. 79. № 7. P. 1975–1978.
21. Перевалова О.Б., Панин А.В., Казаченок М.С., Сняжкова Е.А. Влияние ультразвуковой ударной обработки на структурно-фазовые превращения в титановом сплаве Ti–6Al–4V // Физ. мезомеханика. 2022. Т. 25. № 1. С. 66–77.

**СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
И ДИФФУЗИЯ**

УДК 669.3'791:539.89

**ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОГО СОСТОЯНИЯ НА ЭВОЛЮЦИЮ СТРУКТУРЫ
ГАФНИЕВОЙ БРОНЗЫ ПРИ СТАРЕНИИ****© 2022 г. Р. М. Фалахутдинов^а, В. В. Попов^{а, *}, Е. Н. Попова^а, А. В. Столбовский^а,
Е. В. Шорохов^б, К. В. Гаан^б**^аИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, 620108 Россия^бРоссийский федеральный ядерный центр ВНИИ технической физики, Снежинск, 456770 Россия

*e-mail: vpopov@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 16.05.2022 г.

После доработки 05.07.2022 г.

Принята к публикации 07.07.2022 г.

Изучена эволюция структуры гафниевой бронзы при старении после закалки и интенсивной пластической деформации двумя способами – динамическим канально-угловым прессованием (ДКУП) и кручением под высоким давлением (КВД). Показано, что интенсивная пластическая деформация закаленной бронзы приводит к существенному упрочнению. При старении бронзы происходит дополнительное упрочнение за счет выделения частиц Cu_3Hf . Структура бронзы после интенсивной пластической деформации имеет высокую термическую стабильность, максимум твердости достигается при отжиге 400°C после ДКУП и 300–400°C после КВД.

Ключевые слова: хромогафниева бронза, динамическое канально-угловое прессование, кручение под высоким давлением, термическая стабильность, электронная микроскопия

DOI: 10.31857/S0015323022090030**ВВЕДЕНИЕ**

Одним из основных требований к материалам, используемым в электротехнической и атомной промышленности, является сочетание хорошей электропроводности с высокой прочностью, и с этой точки зрения перспективны бронзы, легированные Cr и Zr [1–3]. В последние годы применяется также легирование меди гафнием. Поскольку растворимость гафния в меди при эвтектической температуре выше, чем Zr , можно было ожидать, что и упрочняющий эффект от Hf будет выше, что подтверждают имеющиеся литературные данные [4].

В настоящее время для улучшения свойств многих конструкционных и функциональных материалов применяется интенсивная пластическая деформация (ИПД), позволяющая получать ультрамелкозернистую (УМЗ) структуру [5]. Применение таких способов ИПД, как кручение под высоким давлением (КВД) [6–9], равноканальное угловое прессование (РКУП) [10–13] и динамическое канально-угловое прессование (ДКУП) [14–17] к низколегированным бронзам с Cr , Zr и Hf продемонстрировало возможность повышения их прочностных и пластических характеристик и термической стабильности.

Проблема термической стабильности, т.е. сохранения УМЗ-структуры и высокой прочности при отжиге является исключительно важной для расширения возможного температурного интервала эксплуатации материала. Известно, что после ИПД термическая стабильность, особенно в чистых металлах, ниже, чем после обычной механической обработки [18–21]. С другой стороны, по данным многих авторов проведение старения после ИПД бронз, легированных Cr и Zr , приводит к их существенному упрочнению [14, 22, 23]. Поэтому представляется интересным сравнить поведение при отжиге гафниевой бронзы сразу после закалки, а затем после КВД и ДКУП, что и является предметом исследования в настоящей работе.

**МАТЕРИАЛ
И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ**

Исследовали гафниеую бронзу $\text{Cu}-0.78\text{Hf}$, состав которой определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре ICPE-9000 с точностью 0.0005%. Результаты представлены в табл. 1. В литом состоянии, согласно данным микроанализа, в ней присутствовали в небольшом количестве частицы интерметаллида Cu_5Hf [24].

Отливки бронзы подвергали горячей ковке при 600°C, а затем закаливали в воду от 950°C. При такой обработке ожидали образование однофазного твердого раствора.

Цилиндрические образцы закаленной бронзы диаметром 10 мм и длиной 50 мм подвергали интенсивной пластической деформации двумя способами – ДКУП и КВД. ДКУП проводили на 1 и 2 прохода со скоростью 10^4 – 10^5 с⁻¹, начальная скорость образцов составляла ~250 м/с, давление на образец 2 ГПа. Для КВД от цилиндрических образцов отрезали пластины толщиной 0.5 мм. Деформирование проводили в открытых накопальных Бриджмена при комнатной температуре, на 5 оборотов при давлении 6 ГПа, с угловой скоростью 0.3 об./мин.

Образцы после закалки, ДКУП и КВД отжигали в вакуумной печи при давлении 10^{-2} – 10^{-3} Па в температурном интервале 100–600°C, с интервалом 100°C и выдержкой 1 ч.

Структуру образцов изучали в оптическом микроскопе (ОМ) НЕОРНОТ-21, просвечивающих электронных микроскопах (ПЭМ) JEM-200СХ и Теспаі G-30 Twin. Микротвердость измеряли на приставке к оптическому микроскопу Neophot-21, при нагрузке $P = 100$ г, и рассчитывали по формуле $H = 18192P/D^2$, МПа, где D – диагональ отпечатка, мкм. Каждое значение D рассчитывали как среднее значение по всем отпечаткам.

Рентгенографические исследования тонкой структуры проводили на рентгеновском дифрактометре Empyrean PANalytical B.V. Интерференционные линии (111) и (222) исследуемых образцов и эталона снимали в излучении Cu-K α . Эталонном служили образцы отожженной меди. Микроструктурные параметры (размер областей когерентного рассеяния и величина микродеформаций) определяли методом аппроксимации. На основании ширины линий образца и эталона рассчитывали физическое уширение обеих интерференционных линий. Затем определяли вклады, обусловленные

Таблица 1. Химический состав исследованной бронзы (остальное – медь)

Состав	Hf	Fe	Ni	Zn	Sn
ат. %	0.28	~0.001	~0.005	~0.005	~0.003
мас. %	0.78	~0.001	~0.005	~0.005	~0.005

дисперсностью областей когерентного рассеяния (ОКР) и микродеформациями, и рассчитывали размеры ОКР и микродеформацию. На основании значений микродеформации рассчитывали плотность дислокаций. Более подробно методика рентгенографических исследований описана в работе [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как показано в работе [24], гафниевая бронза после закалки от 950°C имеет крупнокристаллическую структуру с размерами кристаллитов до 1 мм (рис. 1а). Выделений интерметаллидов после такой обработки обнаружено не было, а микротвердость составляла 740 ± 20 МПа.

При отжиге закаленной бронзы в интервале 100–600°C структура практически не меняется по сравнению с исходным состоянием (рис. 1б). Она состоит из крупных зерен, разделенных тонкими прямыми границами. В некоторых зернах присутствуют двойники отжига.

После отжига при 500°C на изображениях, полученных в просвечивающем электронном микроскопе, обнаружены мелкодисперсные выделения фазы Cu₅Hf (рис. 2а). Из-за мелких размеров и малого количества на электронограммах рефлексы этой фазы очень слабые. После отжига при 600°C размеры и количество этих выделений увеличиваются, и на электронограммах видны более четкие рефлексы этой фазы (рис. 2б). На темнопольных изображениях в рефлексах Cu₅Hf видны эти частицы и двойники, присутствующие в сплаве в небольшом количестве.

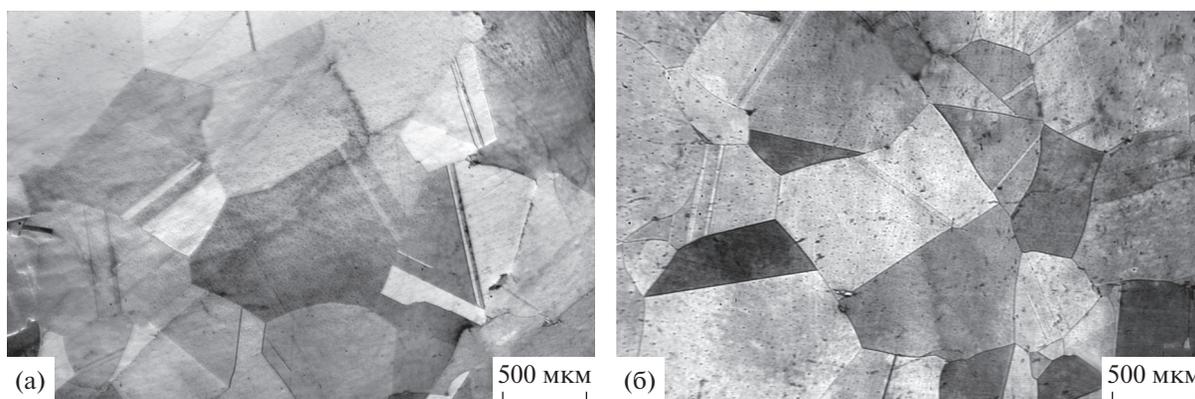


Рис. 1. Микроструктура бронзы после закалки (а) и последующего отжига при 600°C (б).

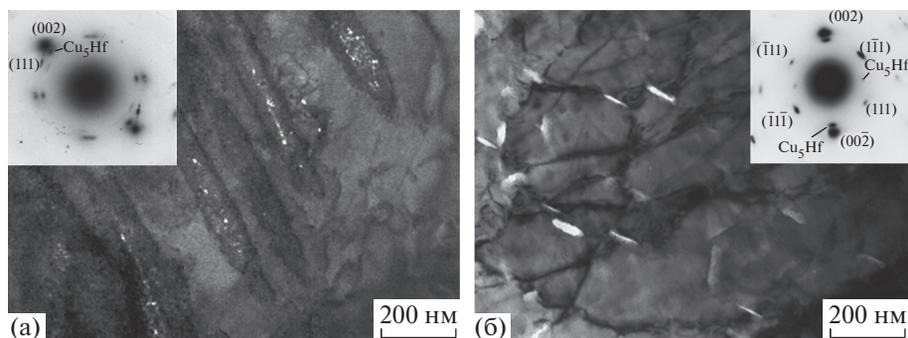


Рис. 2. Микроструктура гафниевой бронзы после закалки и последующего отжига при 500 (а) и 600°С (б).

На рис. 3 приведена зависимость микротвердости бронзы от температуры отжига после закалки, ДКУП и КВД. Видно, что в закаленной бронзе микротвердость с повышением температуры отжига до 500°С существенно возрастает (на 30%). По-видимому, это объясняется протеканием процессов старения, в результате которых выделяются дисперсные частицы интерметаллида Cu₅Hf. Максимальная твердость достигается после старения при 500°С, причем ее рост в результате дисперсионного упрочнения частицами интерметаллида составляет приблизительно 250 МПа. Эти результаты согласуются с данными, полученными в работе [4] при старении гафниевой бронзы близкого состава (0.9% Hf). В цитируемой работе максимальная твердость была зафиксирована после старения при 550°С и достигнуто упрочнение по сравнению с исходным состоянием на ~270 МПа.

При ИПД методами ДКУП и КВД наблюдается резкое повышение микротвердости до 1700 и 2050 МПа после 1 и 2 проходов ДКУП соответственно, и до 2450 МПа после 5 оборотов КВД.

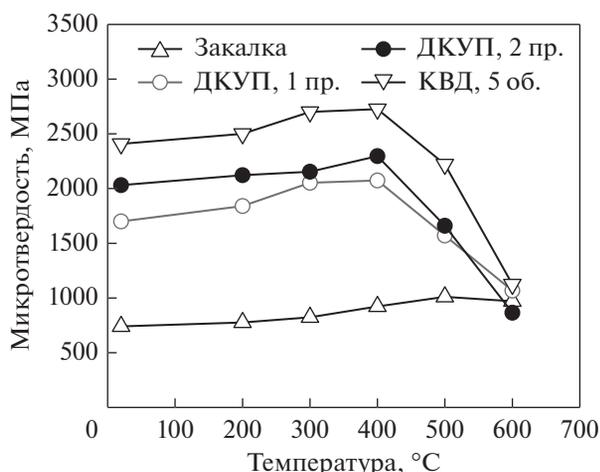


Рис. 3. Микротвердость гафниевой бронзы в зависимости от температуры старения после закалки, закалки + ДКУП на 1 и 2 прохода и КВД на 5 оборотов.

Изменение микротвердости при отжиге зависит от способа и степени ИПД. Из рис. 3 видно, что бронза, подвергнутая ДКУП, характеризуется достаточно высокой термической стабильностью. Вплоть до 400°С микротвердость не только не уменьшается, но, напротив, возрастает. По-видимому, это связано с влиянием гафния, как присутствующего в твердом растворе, так и образующего выделения. При температурах ниже 400°С выделения в структуре не образуются, и термическая стабильность объясняется закреплением границ зерен и дислокаций растворенными атомами гафния. Максимальная твердость фиксируется при 400°С, и упрочнение при этой температуре объясняется выделением дисперсных частиц интерметаллида Cu₅Hf. Интересно отметить, что в бронзе, подвергнутой ИПД, пик твердости фиксируется при более низкой температуре, чем в закаленной бронзе, не претерпевшей деформации. Подобный эффект наблюдали в гафниевой бронзе, подвергнутой кручению под высоким давлением, в работе [7].

При 500°С наблюдается существенное снижение микротвердости. Это, по-видимому, объясняется протеканием процессов возврата и рекристаллизации. Наконец, после отжига при 600°С наблюдается резкое падение твердости, что объясняется возможностью протекания процессов рекристаллизации при этой температуре и перестариванием. Эти предположения подтверждаются структурными исследованиями.

Структура исследуемой бронзы после ДКУП описана в [24]. Фрагментация при ДКУП происходит с образованием полосовой структуры и большого количества двойников. После 1 прохода при ПЭМ исследованиях обнаружена неоднородная структура, свидетельствующая о действии двух механизмов деформации – скопление дислокаций и двойникование, хотя последний является преобладающим, а после 2 проходов наблюдается более однородная структура с большим количеством двойников по нескольким системам двойникования. Весь гафний при этом остается в

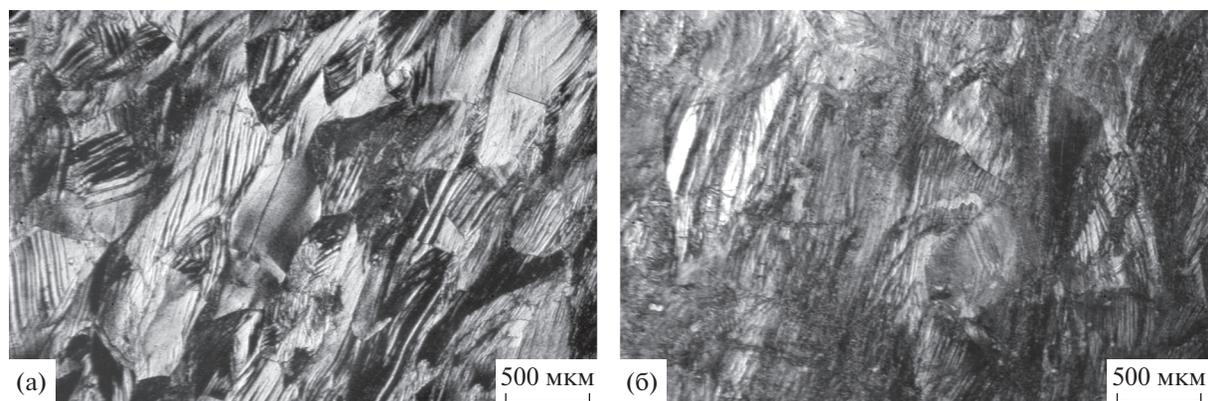


Рис. 4. Микроструктура гафниевой бронзы после 1 (а) и 2 (б) проходов ДКУП и отжига при 500°C.

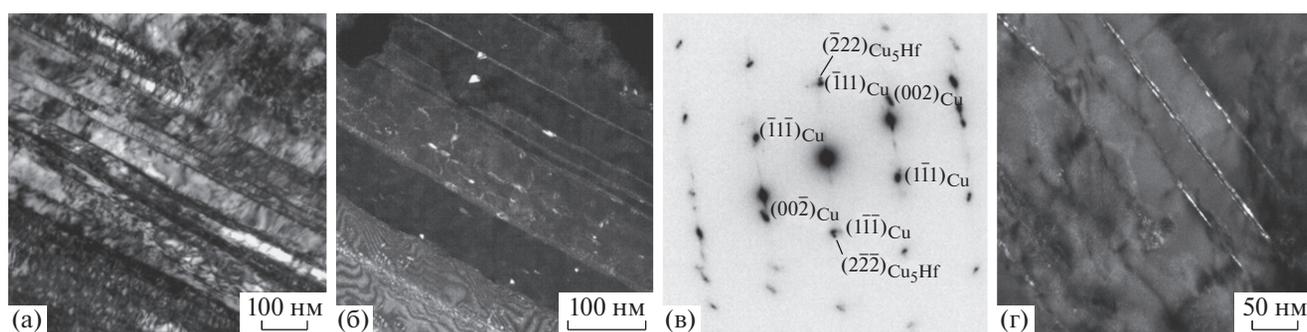


Рис. 5. Структура бронзы после 2 проходов ДКУП и отжига при 400 (а–в) и 500°C (г, д): а, г – светлые поля, б, д – темнопольные изображения в рефлексах двойников и фазы Cu_5Hf .

твердом растворе, выделений вторых фаз обнаружено не было.

При отжиге вплоть до 500°C структура мало меняется по сравнению с исходным состоянием (закалка + ДКУП на 1 и 2 прохода) (рис. 4). Границы зерен четкие, тонкие, слегка изогнутые, и в большом количестве присутствуют двойники. После отжига при 600°C в результате рекристаллизации формируется однородная субмикроструктурная структура.

Исследования методом ПЭМ позволили выявить начало структурных изменений в обработанной ДКУП бронзе при последующем отжиге. Как и непосредственно после 1 прохода ДКУП, структура после отжига при 300°C остается неоднородной. На одних участках видна ячеистая дислокационная структура. Размеры некоторых ячеек достигают микрона. Иногда ячейки соседствуют с двойниками. Дислокационные границы ячеек широкие. Электронограммы с таких участков, как правило, точечные. На других участках, как и непосредственно после ДКУП, присутствуют двойники с прямыми границами шириной около 30–40 нм. Как сами двойники, так и полосы между

ними разделяются на мелкие субзерна с малоугловыми границами.

После отжига при 300°C образца, подвергнутого 2 проходам ДКУП, структура также практически не меняется по сравнению со структурой непосредственно после деформации. Структура более дисперсная и однородная по сравнению с образцами, продеформированными на 1 проход ДКУП. В структуре преобладают двойники, а внутри соседствующих с ними широких полос видно разделение на фрагменты с постепенным переходом от малоугловой к высокоугловой ориентации. После двух проходов ДКУП и отжига при 400°C в структуре по-прежнему преобладают двойники (рис. 5а, 5б), но в отличие от образцов, отожженных при более низкой температуре, в структуре появляются дисперсные выделения, дополнительные рефлексы от которых соответствуют фазе Cu_5Hf (рис. 5в).

После двух проходов ДКУП и отжига при 500°C в структуре также преобладают двойники (рис. 5г). При этом обращает на себя внимание тот факт, что области между двойниками почти свободны от дислокаций. Это позволяет утвер-

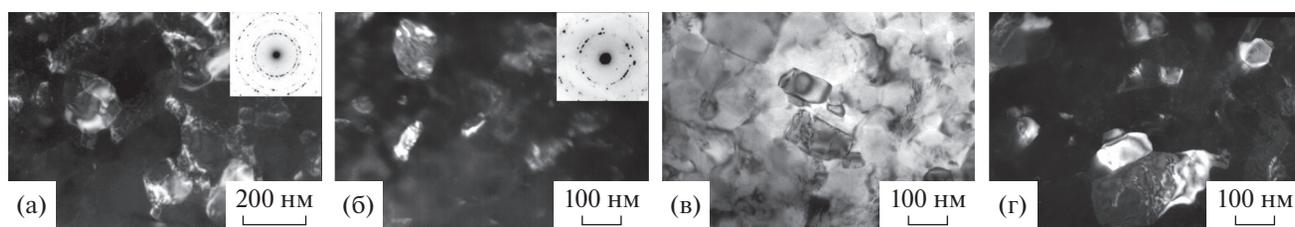


Рис. 6. Структура бронзы после КВД на 5 оборотов (а) и отжига при 300 (б) и 400°С (в, г): а, б, г – темнопольные изображения в рефлексах (111)_{Cu}; в – светлое поле.

ждать, что при этой температуре идут процессы возврата.

Выделения при этой температуре отжига крупнее, чем при более низких температурах. Дальнейшее уменьшение плотности дислокаций и укрупнение частиц Cu_5Hf происходит при отжиге 600°С.

При обработке закаленной гафниево-бронзы кручением под высоким давлением на 5 оборотов достигается стадия насыщения и формируется однородная по радиусу структура со средним размером кристаллитов 110 нм (рис. 6а). В отличие от образцов, подвергнутых ДКУП, в структуре отсутствуют двойники. На снимках виден неоднородный контраст внутри кристаллитов, указывающий на высокий уровень внутренних упругих напряжений. Границы кристаллитов неровные и изогнутые. На электронограммах видны дебаевские кольца с большим количеством равномерно расположенных рефлексов, что характерно для нанокристаллической и субмикрокристаллической структуры.

После отжига при 200 и 300°С структура практически не меняется по сравнению с таковой после 5 оборотов КВД (рис. 6б). При этом уровень внутренних упругих напряжений остается очень высоким, что видно по характерному контрасту, формирующемуся внутри кристаллитов. Состояние границ кристаллитов также почти не меняется. Они остаются заметно искривленными. Все электронограммы кольцевые, с большим количеством равномерно расположенных на дебаевских кольцах рефлексов.

При повышении температуры отжига до 400°С наблюдается выравнивание контраста внутри зерен и спрямление границ зерен (рис. 6в, 6г). Это свидетельствует о протекании релаксационных процессов. В то же время существенного изменения размеров кристаллитов не происходит, средний размер их составляет 120 нм. О сохранении субмикрокристаллической структуры свидетельствует также большое количество близкорасположенных рефлексов на дебаевских кольцах электронограмм. После отжига при этой температуре, как и в случае образцов, отожженных после ДКУП, в структуре обнаруживаются дисперсные выделения

интерметаллидов Cu_5Hf . Присутствие этих выделений при сохранении субмикрокристаллической структуры приводит к самым высоким значениям микротвердости в этом образце, несмотря на протекание релаксационных процессов (рис. 3). Микротвердость заметно снижается после отжига при 500°С, и именно при этой температуре наблюдается заметное изменение структуры (рис. 7а, 7б). Она становится неоднородной субмикрокристаллической, со средним размером кристаллитов 150 нм и большим разбросом по размерам. Границы зерен спрямляются. В структуре присутствуют крупные рекристаллизованные зерна с низкой плотностью дислокаций, размер которых достигает 600 нм. Однако в большом количестве сохраняются и участки с дисперсной структурой, которые не претерпели рекристаллизации. Число рефлексов на дебаевских кольцах электронограмм уменьшается. После отжига при этой температуре выделения второй фазы становятся крупнее, они хорошо видны на темнопольных изображениях (рис. 7б), а на электронограммах присутствуют рефлексы от интерметаллида Cu_5Hf . Кроме того, встречаются рефлексы от оксидов Cu_2O и HfO_2 .

Структура образцов, отожженных при 600°С, представлена на рис. 7в, 7г. После отжига при этой температуре структура полностью рекристаллизованная, но все еще является субмикрокристаллической, поскольку средний размер кристаллитов меньше 1 мкм, он составляет 850 нм. Границы зерен прямые. В небольшом количестве присутствуют двойники отжига. Электронограммы в основном содержат набор рефлексов, отвечающий отдельным кристаллитам, но встречаются и монокристалльные сетки. Рефлексы фазы Cu_5Hf на электронограммах становятся более четкими. В структуре наблюдается большое количество крупных выделений этой фазы, что указывает на ее значительную коагуляцию.

Все полученные снимки были обработаны с помощью программы статистической обработки изображений SIAMS600, и по результатам этой обработки была построена зависимость среднего размера зерен от температуры отжига (рис. 8). Видно, что вплоть до 400°С средний размер зерен практически не изменяется, что обусловлено

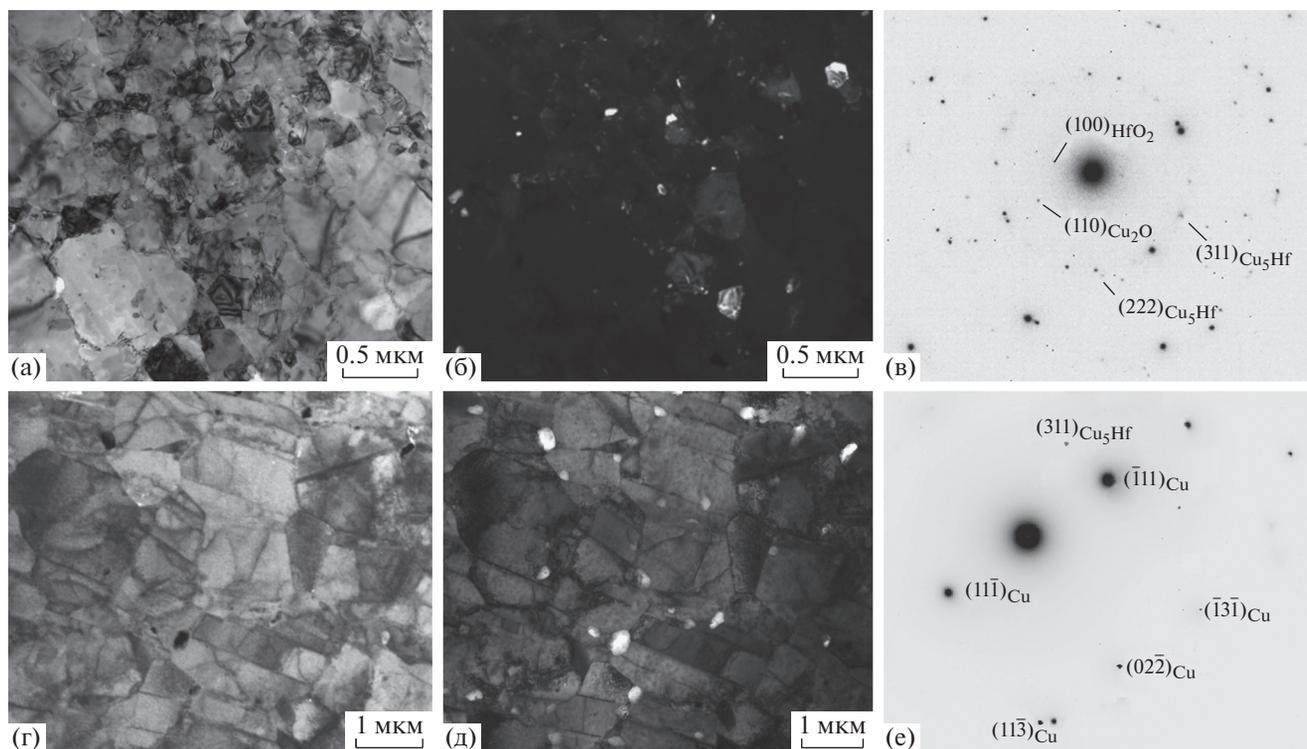


Рис. 7. Структура бронзы после КВД на 5 оборотов и отжига при 500 (а, б) и 600°С (в, г): а, в – светлые поля; б, г – темнопольные изображения в рефлексах Cu_5Hf .

влиянием дисперсных выделений Cu_5Hf , сдерживающих рост зерен. Повышение температуры отжига до 500°С приводит к увеличению среднего размера зерен до 150 нм, а после отжига при 600°С средний размер зерен резко возрастает до 850 нм. Это обусловлено полной рекристаллизацией, а также перестариванием, когда размеры выделяющихся частиц увеличиваются, и они перестают тормозить рост зерен. Отметим, что изменение среднего размера зерен коррелирует с зависимостью микротвердости, которая резко понижается в температурном интервале 500–600°С (рис. 3).

Исследования бронзы методом просвечивающей электронной микроскопии после КВД и отжига были дополнены рентгенографическими исследованиями, на основании которых определены размеры областей когерентного рассеяния (ОКР), величина микродеформаций (ϵ) и плотность дислокаций. Температурная зависимость размеров ОКР хорошо коррелирует с зависимостью среднего размера зерен, построенной на основании данных просвечивающей электронной микроскопии (сравните рис. 8 и 9а).

При отжиге 200–300°С плотность дислокаций незначительно уменьшается по сравнению с исходным (после КВД) состоянием, а после отжига при 400°С происходит ее существенное уменьшение (рис. 9б). С учетом того, что при этой температуре еще не наблюдается рост зерен и увеличение

размеров ОКР, можно заключить, что снижение плотности дислокаций обусловлено протеканием процессов возврата. Этот вывод согласуется с результатами ПЭМ исследований, которые показывают, что после отжига при этой температуре наблюдается выравнивание контраста. Повышение температуры отжига до 500°С приводит к дальнейшему снижению плотности дислокаций, что обусловлено началом рекристаллизации и даль-

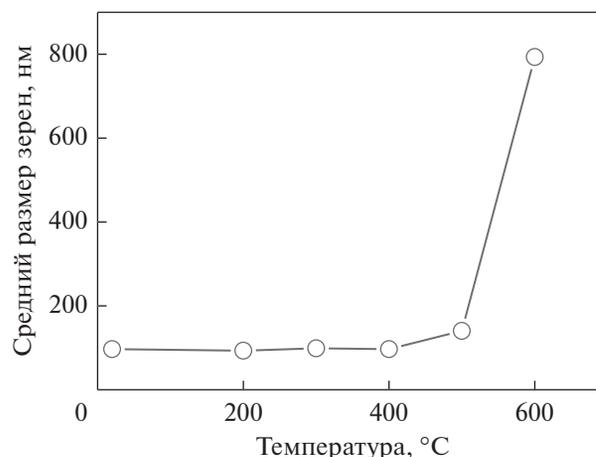


Рис. 8. Зависимость среднего размера зерен бронзы от температуры отжига после КВД.

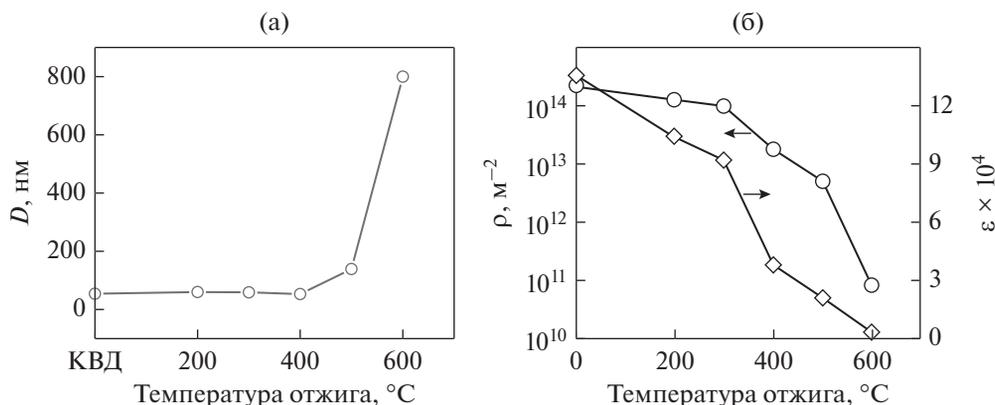


Рис. 9. Зависимость размера ОКР (а), микродеформаций и плотности дислокаций (б) бронзы от температуры отжига после КВД.

нейшим развитием процессов возврата. После отжига при 600 °C плотность дислокаций резко падает (на 2 порядка). Это объясняется завершением процесса рекристаллизации.

Несмотря на уменьшение плотности дислокаций при температуре отжига 400 °C, микротвердость бронзы, подвергнутой КВД, не только не понижается, а, напротив, возрастает, и достигает максимального значения 2730 МПа (рис. 3). Это объясняется дисперсионным упрочнением материала частицами интерметаллидов, образующимися в процессе отжига. После КВД и отжига максимальное значение микротвердости выше, чем после ДКУП и отжига (2300 МПа). Обращает на себя внимание понижение температуры отжига, при которой достигается максимальное упрочнение после предварительной интенсивной пластической деформации обоими методами – ДКУП и КВД, изученными в настоящей работе. В бронзе, подвергнутой отжигу непосредственно после закалки, максимальная твердость достигается после отжига при 500 °C, в случае бронзы, подвергнутой ДКУП на 1 и 2 прохода, максимальная твердость достигается после отжига при 400 °C, а в бронзе, подвергнутой деформации КВД на 5 проходов, максимальная твердость достигается уже после отжига при 300–400 °C. По-видимому, это объясняется тем, что в образцах, подвергнутых ИПД, плотность дислокаций значительно выше, чем в образцах, не претерпевших деформации, и, соответственно, значительно больше мест возможного зарождения выделений. Кроме того, высокая плотность дислокаций ускоряет протекание диффузионных процессов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование поведения гафниевой бронзы при нагреве после закалки, после закалки и ДКУП и после закалки и КВД показало, что

структура во всех случаях характеризуется достаточно высокой термической стабильностью.

В закаленной бронзе структура не претерпевает заметных изменений при отжиге вплоть до 500 °C, а микротвердость увеличивается, достигая максимума при 500 °C, превышающего значение в исходном закаленном состоянии на 250 МПа. Высокая термическая стабильность и увеличение микротвердости при отжиге объясняются выделением дисперсных частиц Cu_5Hf , препятствующих протеканию процессов возврата и рекристаллизации и упрочняющих бронзу по механизму дисперсионного твердения. При нагреве до 600 °C происходит рекристаллизация и падение микротвердости, но она остается на 25% выше, чем в исходном состоянии.

При отжиге образцов, подвергнутых закалке и ДКУП, отсутствие заметных изменений микроструктуры и рост микротвердости наблюдаются вплоть до 400 °C. Микротвердость после отжига при 400 °C превышает микротвердость в исходном состоянии (после закалки и ДКУП) на 250–350 МПа. Как и в предыдущем случае, рост микротвердости связан с дисперсионным упрочнением. Термическая стабильность в данном случае ниже, чем у закаленных образцов без ДКУП. При 500 °C наблюдается протекание процессов возврата и снижение микротвердости, а при 600 °C уже идут процессы рекристаллизации и микротвердость резко снижается.

При отжиге образцов, подвергнутых закалке и КВД, как и в случае образцов, подвергнутых закалке и ДКУП, не наблюдается заметных изменений микроструктуры и фиксируется рост микротвердости вплоть до 400 °C. Однако при этой температуре наблюдается заметное уменьшение плотности дислокаций и снижение уровня микроискажений, что свидетельствует о развитии процессов возврата. При повышении температуры отжига до 400 °C микротвердость возрастает, несмотря на

то что плотность дислокаций уменьшается. Это объясняется дисперсионным упрочнением материала выделениями интерметаллидов, образующимися в процессе отжига. Максимальная микротвердость достигается при температурах 300–400°C и составляет 2730 МПа, что заметно больше, чем в случае бронзы, подвергнутой ДКУП и последующему отжигу. При температуре 500°C имеет место частичная рекристаллизация, а после отжига при 600°C формируется полностью рекристаллизованная структура.

Таким образом, сочетание разных режимов интенсивной пластической деформации с последующим отжигом закаленной гафниева бронзы позволяет получить дополнительное упрочнение при сохранении достаточно высокой термической стабильности структуры.

Электронно-микроскопическое исследование выполнено на оборудовании центра коллективного пользования в Испытательном центре нанотехнологий и перспективных материалов ИФМ УрО РАН.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “Функция”, № 122021000035-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Осинцев О.Е., Федоров В.Н.* Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки. Справочник. М.: Машиностроение, 2004. 336 с.
2. *Беляева А.И., Коленов И.В., Савченко А.А., Галуза А.А., Аксенов Д.А., Рааб Г.И., Фаизова С.Н., Войцены В.С., Коновалов В.Г., Рыжков И.В., Скорик О.А., Солодовченко С.И., Бардаמיד А.Ф.* Влияние размера зерна на стойкость к ионному распылению зеркал из низколегированного медного сплава системы Cu–Cr–Zr // *Вопр. атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез.* 2011. Вып. 4. С. 50–59.
3. *Исламгалиев Р.К., Нестеров К.М., Валиев Р.З.* Структура, прочность и электропроводность медного сплава системы Cu–Cr, подвергнутого интенсивной пластической деформации // *ФММ.* 2015. Т. 116. № 2. С. 219–228.
4. *Shangina D.V., Gubicza J., Dodony E., Bochvar N.R., Straumal P.B., Tabachkova N.Yu., Dobatkin S.V.* Improvement of strength and conductivity in Cu-alloys with the application of high pressure torsion and subsequent heat-treatments // *J. Mater. Sci.* 2014. V. 49. P. 6674–6681. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8339-4>
5. *Edalati K., Bachmaier FA, Beloshenko V.A., Beygelzimer Y., Blank V.D., Botta W.J., Bryła K., Čížek J., Divinski S., Enikeev N.A., Estrin, Y., Faraji G., Figueiredo R.B., Fuji M., Furuta T., Grosdidier T., Gubicza J., Hohenwarter A., Horita Z., Huot J., Ikoma Y., Janeček M., Kawasaki M., Král P., Kuramoto S., Langdon T.G., Leiva D.R., Levitas V.I., Mazilkin A., Mito M., Miyamoto H., Nishizaki T., Pippin R., Popov V.V., Popova E.N., Purcek G., Renk O., Révész Á., Sauvage X., Sklenicka V., Skrotzki W., Straumal B.B., Suwas S., Toth L.S., Tsuji N., Valiev R.Z., Wilde G., Zehetbauer M.J., Xinkun Z.* Nanomaterials by severe plastic deformation: review of historical developments and recent advances // *Mater. Research Letters.* 2022. V. 10. № 4. P. 163–256. <https://doi.org/10.1080/21663831.2022.2029779>
6. *Dopita M., Janeček M., Kužel R., Seifert H.J., Dobatkin S.* Microstructure evolution of CuZr polycrystals processed by high-pressure torsion // *J. Mater. Sci.* 2010. V. 45. P. 4631–4644.
7. *Shangina D.V., Bochvar N.R., Dobatkin S.V.* Structure and properties of ultrafine-grained Cu–Cr alloys after high pressure torsion // *Mater. Sci. Forum.* 2011. V. 667–669. P. 301–306.
8. *Dobatkin S.V., Shangina D.V., Bochvar N.R., Janecek M.* Effect of deformation schedules and initial states on structure and properties of Cu–0.18% Zr alloy after high-pressure torsion and heating // *Mater. Sci. Eng. A.* 2014. V. 598. P. 288–292.
9. *Purcek G., Yanar H., Shangina D.V., Demirtas M., Bochvar N.R., Dobatkin S.V.* Influence of high pressure torsion-induced grain refinement and subsequent aging on tribological properties of Cu–Cr–Zr alloy // *J. Alloys and Compounds.* 2018. V. 742. P. 325–333.
10. *Vinogradov A., Ishida T., Kitagawa K., Kopylov V.I.* Effect of strain path on structure and mechanical behavior of ultra-fine grain Cu–Cr alloy produced by equal-channel angular pressing // *Acta Mater.* 2005. V. 53. P. 2181–2192.
11. *Wongsa-Ngam J., Kawasaki M., Langdon T.G.* The development of hardness homogeneity in a Cu–Zr alloy processed by equal-channel angular pressing // *Mater. Sci. Eng. A.* 2012. V. 556. P. 526–532.
12. *Shangina D., Maksimenkova Yu., Bochvar N., Serebryany V., Raab G., Vinogradov A., Skrotzki W., Dobatkin S.* Influence of alloying with hafnium on the microstructure, texture and properties of Cu–Cr alloy after equal channel angular pressing // *J. Mater. Sci.* 2016. V. 51. P. 5493–5501.
13. *Zhilyaev A.P., Morozova A., Cabrera J.M., Kaibyshev R., Langdon T.G.* Wear resistance and electroconductivity in a Cu–0.3Cr–0.5Zr alloy processed by ECAP // *J. Mater. Sci.* 2017. V. 52. P. 305–313.
14. *Зельдович В.И., Добаткин С.В., Фролова Н.Ю., Хомская И.В., Хейфец А.Э., Шорохов Е.В., Насонов П.А.* Механические свойства и структура хромоциркониевой бронзы после динамического канально-углового прессования и последующего старения // *ФММ.* 2016. Т. 117. № 1. С. 74–82.
15. *Khomsкая I.V., Zel'dovich V.I., Frolova N. Yu., Kheifets A.E., Shorokhov E.V., Abdullina D.N.* Effect of high-speed dynamic channel angular pressing and aging on the microstructure and properties of Cu–Cr–Zr alloys // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2018. V. 447. P. 012007 (6 pp).
16. *Хейфец А.Э., Хомская И.В., Коршунов Л.Г., Зельдович В.И., Фролова Н.Ю.* Влияние высокоскоростной деформации и температуры старения на эволюцию структуры, микротвердость и износостойкость низколегированного сплава Cu–Cr–Zr // *ФММ.* 2018. Т. 119. № 4. С. 423–432.
17. *Khomsкая I.V., Zel'dovich V.I., Frolova N. Yu., Abdullina D.N., Kheifets A.E.* Investigation of Cu₂Zr particles precipitation in Cu–Zr and Cu–Cr–Zr alloys subject-

- ed to quenching and high strain rate deformation // *Letters Mater.* 2019. V. 9. № 4. P. 400–404.
18. *Oh-ishi K., Horita Z., Smitz D.J., Valiev R.Z., Nemoto M., Langdon. T.G.* Fabrication and thermal stability of a nanocrystalline Ni–Al–Cr alloy: comparison with pure Cu and Ni // *J. Mater. Sci.* 1999. V. 14(11). P. 4200–4207.
19. *Zhang H.W., Huang X., Pippan R., Hansen N.* Thermal behavior of Ni (99.967% and 99.5% purity) deformed to an ultra-high strain by high pressure torsion // *Acta Mater.* 2010. V. 58. P. 1698–1707.
20. *Voronova L.M., Degtyarev M.V., Chashchukhina T.I., Krasnoperova Yu.G., Resnina N.N.* Effect of dynamic recovery on structure formation in nickel upon high-pressure torsion and subsequent annealing // *Mater. Sci. Eng. A.* 2015. V. 639. P. 155–164.
21. *Кузнецов П.В., Рахматулина Т.В., Беляева И.В., Корзников А.В.* Энергия внутренних границ раздела как характеристика эволюции структуры ультра-мелкозернистых меди и никеля после отжига // *ФММ.* 2017. Т. 118. № 3. С. 255–262.
22. *Vinogradov A., Patlan V., Suzuki G., Kitagawa K., Kopylov V.I.* Structure and properties of ultra-fine grain Cu–Cr–Zr alloy produced by equal-channel angular pressing // *Acta Mater.* 2002. V. 50. P. 1639–1651.
23. *Шаньгина Д.В., Бочвар Н.Р., Добаткин С.В.* Структура и свойства сплавов Cu–Cr после сдвига под давлением и последующего нагрева // *Металлы.* 2010. № 6. С. 66–72.
24. *Попов В.В., Попова Е.Н., Столбовский А.В., Фалахутдинов Р.М., Мурзинова С.А., Шорохов Е.В., Гаан К.В.* Влияние исходной обработки на структуру гафние-вой бронзы при высокоскоростном прессовании // *ФММ.* 2020. Т. 121. № 5. С. 501–508.
25. *Popova E.N., Popov V.V., Romanov E.P., Hlebova N.E., Shikov A.K.* Effect of deformation and annealing on texture parameters of composite Cu–Nb wire // *Scripta Mater.* 2004. V. 51. P. 727–731.

**СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
И ДИФФУЗИЯ**

УДК 669.14:539.25:621.81.004.17

**СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ НАГРЕВЕ
В АУСТЕНИТНОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ, ПОЛУЧЕННОЙ
МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ**© 2022 г. В. И. Зельдович^а, *, И. В. Хомская^а, А. Э. Хейфец^а, Д. Н. Абдуллина^а^аИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: zeldovich@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 20.05.2022 г.

После доработки 08.07.2022 г.

Принята к публикации 11.07.2022 г.

Установлено, что аустенитная нержавеющая сталь, полученная селективным лазерным плавлением, испытывает при повышении температуры нагрева последовательно возврат, полигонизацию и рекристаллизацию, как и деформированная сталь. Температуры структурных превращений ниже, чем после деформации. Обнаружено образование необычной структуры шахматного типа при нагреве до 650–700°C, в интервале температур неполной рекристаллизации. Такая структура формируется за счет пересечения взаимно перпендикулярных полос мелких рекристаллизованных зерен.

Ключевые слова: аустенитная нержавеющая сталь, селективное лазерное плавление, микроструктура, возврат, полигонизация, рекристаллизация, структура шахматного типа

DOI: 10.31857/S0015323022090133

ВВЕДЕНИЕ

Использование аддитивных технологий для изготовления изделий сложной формы имеет большое будущее, особенно для нужд авиакосмической техники и машиностроения [1].

Селективное лазерное плавление (СЛП, в английской транскрипции SLM) является одним из вариантов таких технологий, при которой изделия или материалы готовят путем наращивания слоев из порошка, расплавляемого лазерным лучом. Исследования применения метода СЛП для получения деталей из жаропрочных сталей и сплавов различного химического состава для нужд авиационной промышленности выполняются во Всероссийском научно-исследовательском институте авиационных материалов (ВИАМ) [1–4]. В Институте физики металлов УрО РАН выполнены работы по СЛП алюминиевого сплава [5] и сплава на основе кобальта [6]. Эти работы показывают необходимость исследования структуры и свойств каждого конкретного материала, полученного СЛП, так как высокая скорость охлаждения при СЛП приводит к созданию неравновесных состояний. Так, скорость охлаждения после расплавления поверхностного слоя металла лучом лазера достигает 10^6 К/с [7]. При СЛП скорость охлаждения может быть еще выше (см., напр. [8]). Кристаллизация и полиморфные превращения (если они присутствуют на фазовой диаграмме) происходят при большой

степени переохлаждения, при этом выделение избыточных фаз заторможено.

Исследование СЛП аустенитных нержавеющих сталей представляет большой интерес, так как они широко применяются в различных сферах человеческой деятельности: машиностроении, энергетике, авиации, химической и пищевой промышленности, строительстве и медицине. Ряд работ направлен на поиск оптимальных режимов СЛП, обеспечивающих необходимые служебные свойства изделий из этих сталей [4, 8–11]. Обычно варьируется мощность, скорость и геометрия перемещения лазерного луча, шаг подачи платформы, качество и гранульный состав порошка. Есть примеры, когда изменение режима СЛП является нестандартным. Например, показано, что предварительный нагрев слоя порошка до 150°C при СЛП приводит к улучшению механических свойств при испытаниях на растяжение [8].

Аустенитные нержавеющие стали типа 18-8 часто используются при повышенных температурах, вплоть до 600°C [12, 13]. Поэтому исследование влияния термической обработки на структурное состояние стали, полученной методом СЛП, представляет не только научный, но и практический интерес. К настоящему времени опубликовано мало статей, в которых рассматриваются структурные изменения при нагреве этих сталей, приготовленных СЛП. В работе [11] приведены данные по структуре и физико-механическим

Таблица 1. Химический состав порошка и образца, мас. %

Элемент	C	Cr	Ni	Ti	Mn	Si	S	P	Fe
Порошок	0.064	17.8	10.1	0.58	0.63	0.8	0.015	0.03	Ост.
Образец		17.3	10.4	0.56	0.60	0.67			Ост.

свойствам стали 12X18H10T, приготовленной СЛП, после отжига при двух температурах. Были исследованы фазовый состав, текстура, ориентированные напряжения и выполнены испытания механических свойств на растяжение. Авторы нашли, что сталь имеет наилучшие механические свойства после отжига при 620°C, при этом сталь содержала ~20% α -фазы. Однако в аустенитной стали указанного химического состава такое количество α -фазы (мартенсита) можно получить только при пластической деформации [13].

Подробное исследование процессов, происходящих при нагреве в аустенитной стали, полученной СЛП, выполнено в [9]. Порошок, использованный для приготовления образцов, содержал 2.5–3.0 мас. % Мо, тугоплавкие карбиды которого осложняют процессы плавления и кристаллизации. Авторы считают, что при нагреве образцов в интервале температур 450–650°C избыточные вакансии уходят на стоки; при 800–950°C растворяются сегрегации примесных атомов (Cr? и Мо) на границах ячеек кристаллизации; при 1050–1150°C выделяются газовые примеси, растворившиеся в аустените в процессе СЛП. По-видимому, в работе приведено недостаточно экспериментальных данных для таких выводов. Остается открытым важный вопрос о температуре рекристаллизации. Вначале сделано предположение, что рекристаллизация начинается при 450°C, но уменьшение микротвердости наблюдается после нагрева при 800°C, а металлографические снимки показывают образование новых зерен при нагреве до 900°C. В этой работе, как и в предыдущих [8, 10, 11], не учитывается важное обстоятельство, что при СЛП данных сталей структура формируется в результате двух последовательных процессов: кристаллизации и полиморфного $\delta \rightarrow \gamma$ -превращения [14].

Установлено [14], что металлографическое исследование выявляет структуру δ -феррита, возникающую при кристаллизации, а наблюдения на растровом и просвечивающем микроскопах показывают структуру аустенита, сформированную при последующем $\delta \rightarrow \gamma$ -превращении. Структура кристаллизации δ -феррита характеризуется строгой периодичностью. Периодичность определяется параметрами процесса получения образцов: расстоянием между соседними полосами перемещения лазерного луча (межтрековым расстоянием) и шагом подачи платформы (расстоянием между

слоями). Полиморфное $\delta \rightarrow \gamma$ -превращение происходит неупорядоченным механизмом, без явной ориентационной связи фаз; и текстура аустенита отсутствует.

Настоящая статья является продолжением работы [14]. Цель исследования состоит в установлении процессов, происходящих при нагреве в стали 08X18H10T, полученной методом СЛП, и определении их температурных интервалов.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы исследуемой стали были приготовлены из порошка марки ПР-12X18H10T. Химический состав порошка и полученного при СЛП образца приведен в табл. 1. Размер частиц порошка был 40 мкм и менее. СЛП выполнено на лазерном 3D-принтере Realizer SLM100. Мощность лазера при изготовлении образца составляла 185 Вт, скорость сканирования 1 м/с, диаметр пятна 40 мкм, межтрековое расстояние 80 мкм, толщина слоя порошка 50 мкм. Сканирование проводили в атмосфере аргона с содержанием кислорода менее 0.3%. Образцы имели форму диска толщиной 3 мм и диаметром 70 мм [14]. Диск был разрезан на небольшие образцы размером 5–10 мм. Образцы были нагреты до разных температур в интервале от 100 до 750°C с шагом 50 или 100°C, с выдержкой 1/2 ч. Микроструктура нагретых образцов исследована на оптическом микроскопе EPITYP-2 и на растровом электронном микроскопе Quanta 200 с применением метода дифракции обратно-отраженных электронов (EBSD-анализ). Микротвердость образцов измерена на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 0.98 Н.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Полученные при СЛП образцы имели повышенную плотность дислокаций, неравновесные извилистые границы зерен аустенита и дисперсные субзерна [14]. Дефектность структуры, полученной при СЛП, является стимулом структурных изменений при нагреве, как и в деформированной стали.

Возврат. На рис. 1 представлена зависимость микротвердости стали, полученной методом СЛП, от температуры нагрева. Погрешность измерений составляет 200 МПа. После нагрева до 200°C микротвердость не изменяется. Нагрев в интервале температур 200–300°C уменьшает микротвердость от 3500 до 2800 МПа. Так как при этом никаких изменений микроструктуры не наблюдается, уменьшение микротвердости объясняется процессом возврата, при котором происходит снятие внутренних напряжений [15, 16]. В работах [4, 11] отмечали, что в сталях близкого химического состава, полученных СЛП, присутствуют значительные внутренние напряжения.

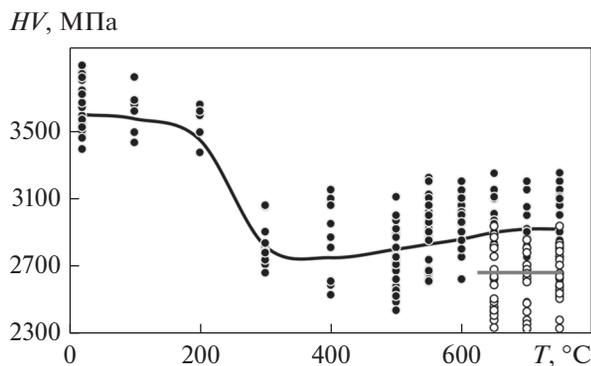


Рис. 1. Зависимость микротвердости стали, полученной методом СЛП, от температуры нагрева. Светлыми кружками показана микротвердость рекристаллизованных зерен.

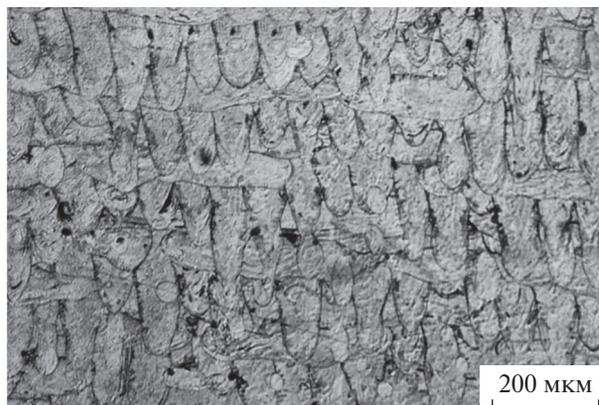


Рис. 2. Общий вид структуры, возникшей при кристаллизации: закономерно расположенные овальные участки и продольные полосы. Растровая электронная микроскопия.

Обычно напряжения снимаются при низких температурах нагрева [15].

Полигонизация. После нагрева в интервале температур 300–550°C микротвердость остается практически постоянной. Металлографическое исследование показало, что общий вид структуры, возникшей при кристаллизации, остается неизменным: сохраняются закономерно расположенные овальные участки и продольные полосы (рис. 2) [14].

Однако при исследовании структуры в растровом электронном микроскопе были обнаружены структурные изменения. EBSD-анализ показал, что нагрев до температуры 550°C приводит к изменению размера зерен-субзерен аустенита, а также изменению соотношения долей малоугловых и большеугловых границ. На рис. 3 представлены ориентационные карты, карты распределения границ зерен-субзерен по разориентировкам и гистограммы распределения зерен-субзерен по размерам и по углам разориентировки границ для трех состояний: СЛП и последующий нагрев при температурах 550 и 650°C. Для лучшей иллюстрации особенностей структуры использованы карты, полученные при увеличении 1000. Но для построения гистограмм использованы данные, полученные при увеличении 200, охватывающие большую площадь структуры. Ориентационные карты структуры (рис. 3а) иллюстрируют хаотичный набор разноцветных зерен-субзерен, свидетельствующий об отсутствии текстуры, что согласуется с ранее приведенными результатами [14]. Из рис. 3а и 3б видно, что структура после всех обработок состоит из мелких и крупных зерен-субзерен (двух фракций). Зерна имеют неравноосную форму, и их размер изменяется в широких пределах. Мелкие зерна-субзерна располагаются полосами. На рис. 3в приведены гистограммы распределения зерен-субзерен по размерам после СЛП и после нагрева при 550 и 650°C. После нагрева появляются крупные зерна размером до 170 мкм, ко-

торых не было до нагрева, а доля мелких зерен уменьшается в несколько раз. Такое изменение зеренной структуры после нагрева при 550°C не связано с рекристаллизацией, а обусловлено до-рекристаллизационными процессами. На рис. 4 показана зависимость среднего размера всех зерен-субзерен от температуры нагрева (программа определяет средний размер по совокупности крупных и мелких зерен). После нагрева средний размер увеличивается примерно в 5 раз.

Рассмотрим, как изменяется при нагреве состояние границ зерен-субзерен аустенита. Карты распределения границ зерен-субзерен по разориентировкам (рис. 3б) качественно показывают, что после нагрева при 550 и 650°C уменьшается доля малоугловых границ, представленных красным цветом. По гистограммам распределения зерен-субзерен по углам разориентировки границ (рис. 3в) выполнены количественные оценки доли границ разного типа. На рис. 5 представлены зависимости доли малоугловых, большеугловых и двойниковых границ от температуры нагрева. Оценка доли большеугловых границ сделана в двух вариантах: для всего интервала углов разориентировки границ (4–60 град) (рис. 5в) и для максимального значения угла разориентировки (при 40–45 град) (рис. 5б). Представленные зависимости показывают, что изменение доли малоугловых и большеугловых границ происходит при двух температурах нагрева, 550 и 750°C. В интервале температур нагрева от 550 до 700°C соотношение долей малоугловых и большеугловых границ не изменяется. Доля двойниковых границ мала, и при нагреве практически не изменяется. Увеличение доли большеугловых границ и уменьшение доли малоугловых после нагрева при 550°C может быть объяснено коалесценцией субзерен, при которой субграницы исчезают, и/или миграцией субграниц, приводящей к перестройке ма-

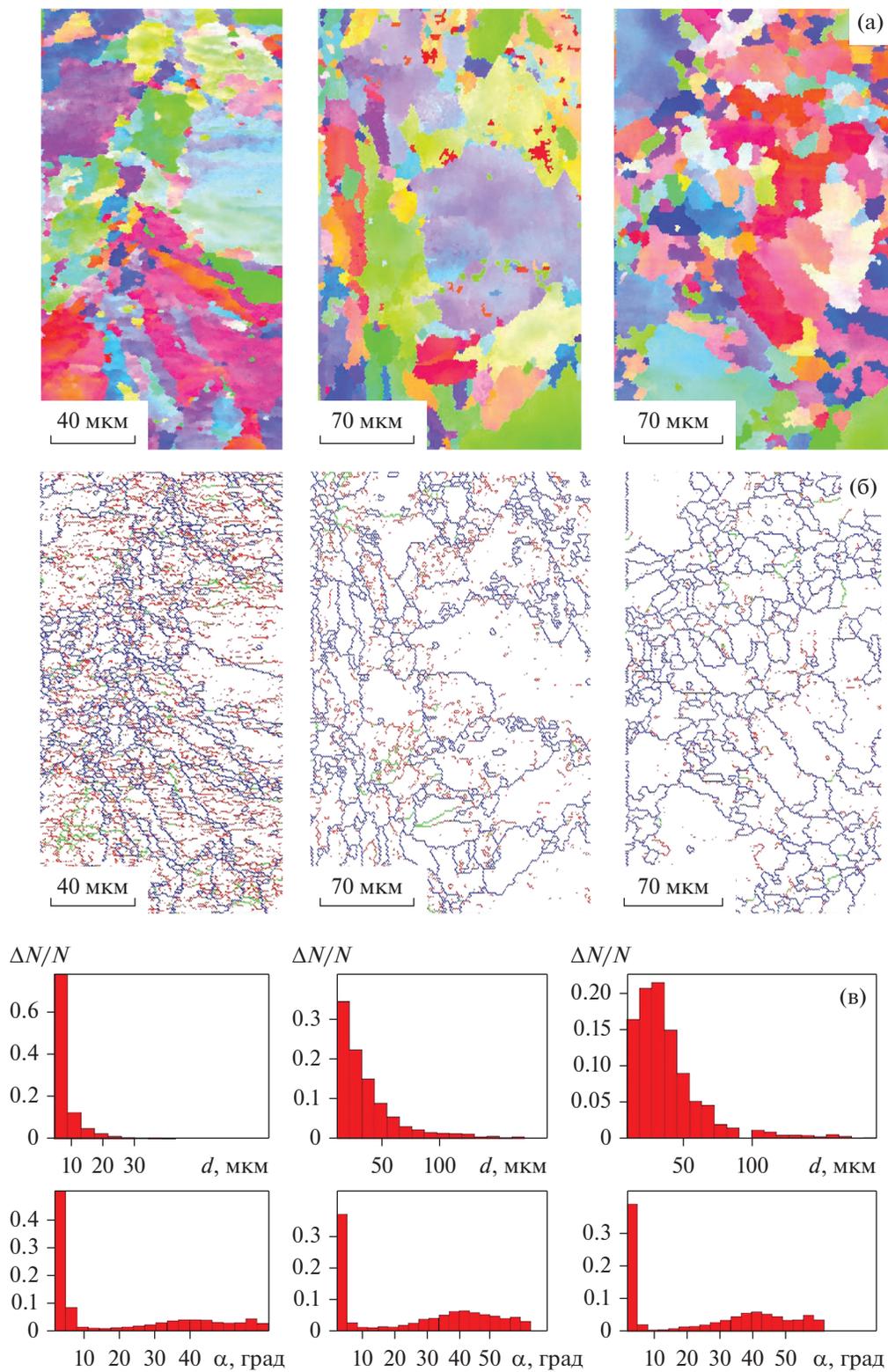


Рис. 3. Ориентационные карты (а), карты распределения границ зерен-субзерен по разориентировкам (б) и гистограммы распределения зерен-субзерен по размерам и по углам разориентировки границ (в) для трех состояний: СЛП и последующий нагрев при температурах 550 и 650°С, слева направо соответственно.

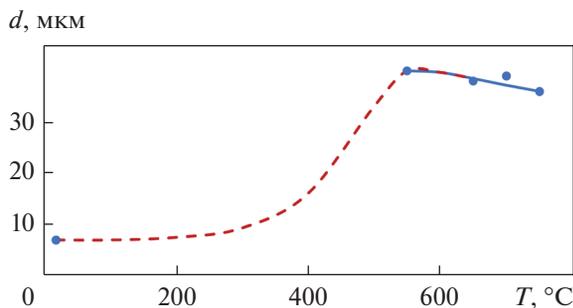


Рис. 4. Зависимость среднего размера зерен-субзерен от температуры нагрева.

лоугловых границ в большеугловые. Оба процесса относятся к явлению полигонизации [15, 16]. Таким образом, при нагреве в интервале температур 300–550 °C происходит полигонизация. Нагрев при 750 °C сопровождается развитием рекристаллизации, при которой образуются новые большеугловые границы, а субграницы исчезают.

Рекристаллизация. Нагрев до температуры 600 °C, как и до 550 °C, не приводит к изменению микроструктуры. При нагреве при 650 °C начинается рекристаллизация (рис. 6а). Новые мелкие зерна сосуществуют с более крупными, нерекристаллизованными, так что распределение зерен по размерам носит бимодальный характер. Микротвердость новых зерен уменьшается до 2650 МПа, нерекристаллизованных — возрастает до 2920 МПа. Поэтому на зависимости микротвердости от температуры нагрева появляются две ветви (рис. 1).

Мелкие рекристаллизованные зерна располагаются полосами (рис. 6). Одно направление полос расположено вдоль средней линии первичных зерен δ -феррита (овалов), другое — перпендикулярно первому, вдоль продольных полос структуры кристаллизации δ -феррита. Пересечение полос мелких зерен формирует структуру, похожую на шахматную доску (рис. 6б). Очевидно, что рекристаллизация начинается в тех участках, где дефектность исходной структуры больше.

Таковыми участками являются места столкновения столбчатых кристаллов, выросших при кристаллизации. На рис. 7 показан механизм кристаллизации сварного шва. Снимок и схема структуры взяты из работы [17]. Столбчатые кристаллы, растущие от краев шва, сталкиваются по средней линии, образуя мелкозернистую структуру. По всей видимости, такой же процесс происходит при СЛП. Сравнение процесса кристаллизации при СЛП и сварке показывает, что зерна-субзерна, возникшие вдоль средней линии овальных участков и вдоль продольных полос, имеют более высокую дефектность и взаимную ориентацию, чем окружающие столбчатые кристаллы. Эти обстоятельства определяют преимущественные места начала рекристаллизации. Рекри-

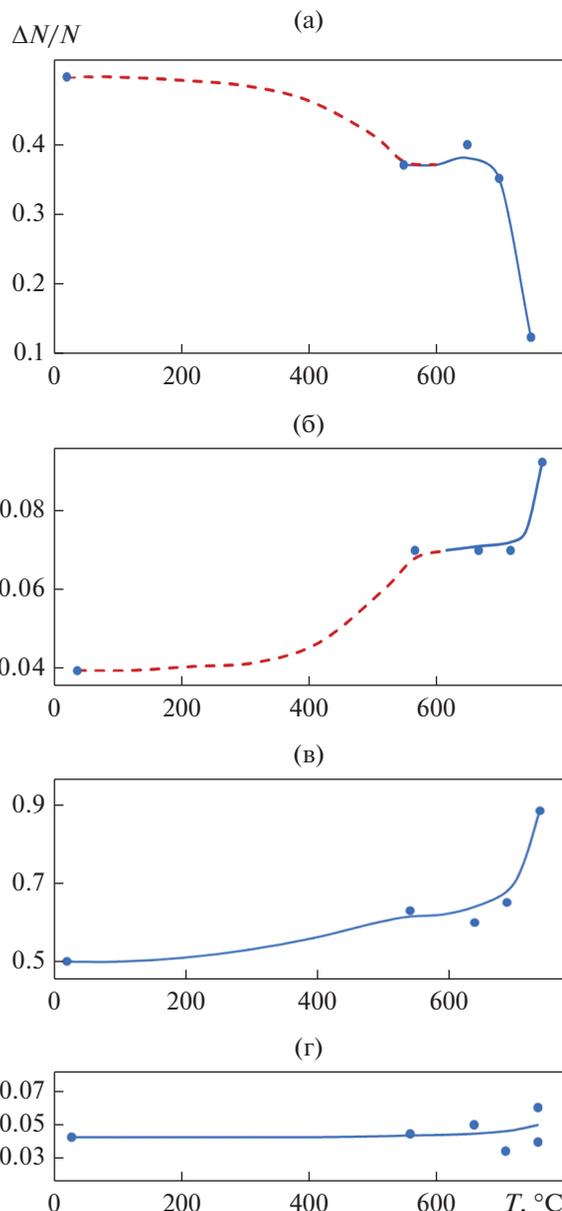


Рис. 5. Зависимости доли малоугловых (а), большеугловых (б, в) и двойниковых границ (г) от температуры нагрева.

сталлизация протекает медленно и при 750 °C не заканчивается (рис. 6б).

Заметим, что границы овальных участков сохраняются в ходе рекристаллизации (указаны стрелками на рис. 6). Рекристаллизованные зерна прорастают через эти границы. На снимках, полученных на растровом электронном микроскопе, видно, что границы имеют толщину около ~ 1 мкм (рис. 8). Устойчивость границ можно объяснить перитектической реакцией, при которой на поверхности первичных овальных участков δ -феррита успевает образоваться тонкий слой аустенита, со-

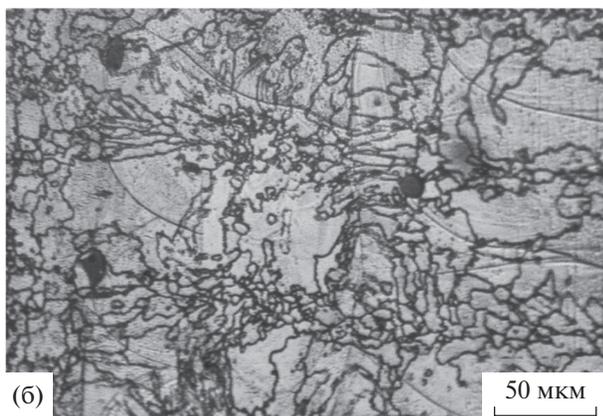
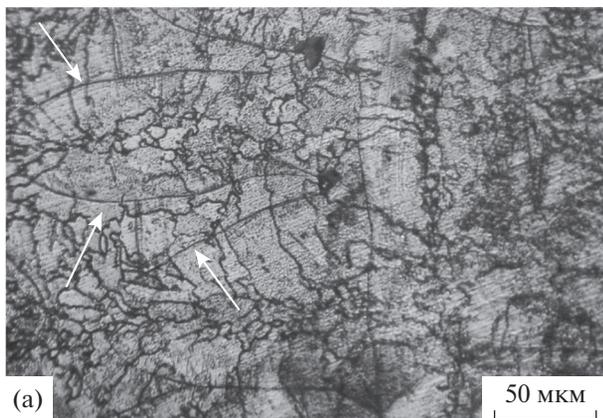


Рис. 6. Рекристаллизация при нагреве. Начало рекристаллизации (а) и формирование “шахматной” структуры (б) при 650 и 750°С, соответственно. Оптическая микроскопия.

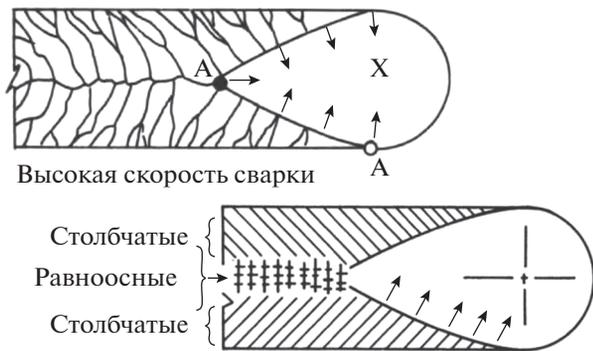


Рис. 7. Механизм кристаллизации сварного шва. Схемы структуры [17].

гласно фазовой диаграмме Fe–Cr–Ni для стали данного химического состава [17].

На рис. 9 представлены снимки структуры до и после частичной рекристаллизации. Сравнение снимков показывает, что геометрия “шахматной” структуры наследует геометрию структуры овальных участков полос δ-феррита. Размеры шахматной клетки (рис. 9б) такие же, как размеры оваль-

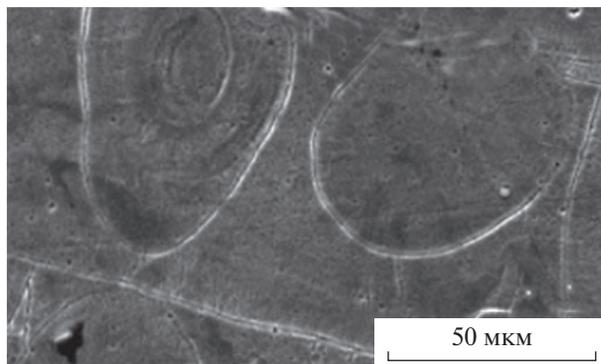


Рис. 8. “Двойная” граница овалов после СЛП. Растровая электронная микроскопия.

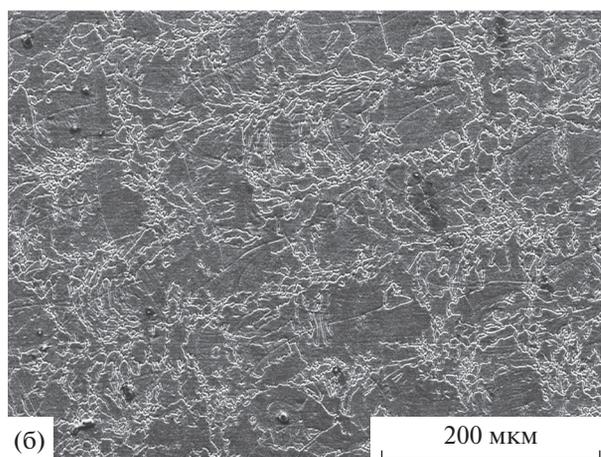
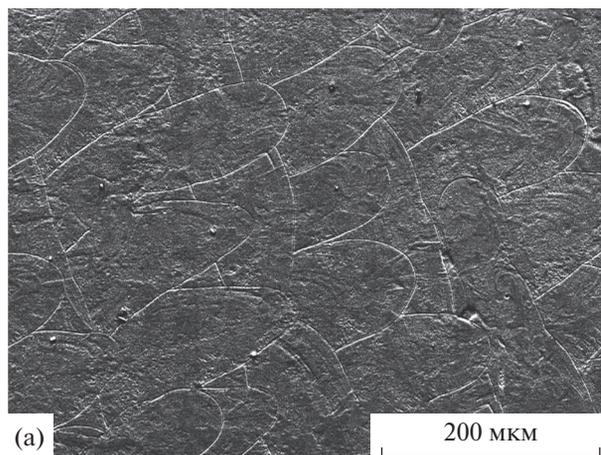


Рис. 9. Снимки структуры до (а) и после (б) частичной рекристаллизации. Нагрев до температур 550 и 650°С соответственно. Растровая электронная микроскопия.

ных участков (рис. 9а), и составляют ~100 мкм. Толщина полосы рекристаллизованных зерен равна ~20 мкм. Следует отметить, что такая структура сформировалась в данной стали, приготовленной методом СЛП, но при стандартной технологии производства ее не наблюдали.

Сравним интервалы температур возврата и рекристаллизации в стали, полученной СЛП, с таковыми в промышленной холоднокатаной стали. В стали типа 18-8 с 0.13% С возврат происходит при 450–620°C, рекристаллизация при 900–1100°C [12]. В данной стали 08X18N10T, полученной СЛП, возврат происходит при 200–300°C, рекристаллизация начинается при 650°C. Различие может быть связано не столько с разной концентрацией углерода в стали; сколько с разной устойчивостью дефектной структуры, сформированной разными методами, – холодной деформацией и СЛП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Повышенная плотность дислокаций, неравномерные извилистые границы зерен и субзеренное строение характеризуют дефектность структуры аустенита в стали, полученной СЛП, и являются стимулом структурных изменений при нагреве. При нагреве происходят возврат, полигонизация и рекристаллизация, как и в промышленной холоднокатаной стали. Возврат происходит при температурах 200–300°C, полигонизация – при нагреве до 550°C, рекристаллизация начинается при 650°C. Температуры структурных изменений при нагреве в стали, полученной СЛП, существенно ниже, чем в холоднокатаной стали. Это указывает на низкую термическую стабильность структуры стали, полученной СЛП.

При нагреве до 650–700°C, в процессе неполной рекристаллизации, обнаружено образование необычной структуры шахматного типа. Такая структура формируется за счет пересечения взаимно перпендикулярных полос мелких рекристаллизованных зерен. Одна система полос проходит через средние линии овальных участков кристаллизации, другая – вдоль первичных полос кристаллизации δ -феррита. Таким образом, геометрия “шахматной” структуры наследует геометрию структуры кристаллизации δ -феррита.

Электронно-микроскопические исследования проведены на оборудовании ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБНАУКИ России (тема “Структура”, № 122021000033-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов Е.Н. Настоящее и будущее аддитивных технологий // *Металлы Евразии*. 2017. № 1. С. 2–6.
2. Лукина Е.А., Филонова Е.В., Тренинков И.А. Микроструктура и преимущественные кристаллографические ориентировки жаропрочного никелевого сплава, синтезированного методом СЛС, в зависимости от энергетического воздействия и термообработки // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 1(46). С. 38–44.
3. Евгенов А.Г., Базылева О.А., Головлев Н.А., Зайцев Д.В. Особенности структуры и свойства сплавов на основе интерметаллида Ni_3Al , полученных методом СЛС // *Труды ВИАМ. Жаропрочные сплавы и стали*. 2018. № 12(72). С. 25–36.
4. Богачев И.А., Сульянова Е.А., Сухов Д.И., Мазалов П.Б. Исследование микроструктуры и свойств коррозионноустойчивой стали системы Fe–Cr–Ni, полученной методом селективного лазерного сплавления // *Труды ВИАМ. Жаропрочные сплавы и стали*. 2019. № 3(75). С. 3–13.
5. Бродова И.Г., Чикова О.А., Петрова А.Н., Меркушев А.Г. Структурообразование и свойства эвтектического силумина, полученного селективным лазерным сплавлением // *ФММ*. 2019. Т. 120. № 11. С. 1204–1209.
6. Казанцева Н.В., Ежов И.В., Давыдов Д.И., Меркушев А.Г. Анализ структуры и механических свойств сплава Co–Cr–Mo, полученного методом 3D-печати // *ФММ*. 2019. Т. 120. № 12. С. 1271–1278.
7. Садовский В.Д., Счастливцев В.М., Табатчикова Т.И., Яковлева И.Л. Лазерный нагрев и структура стали (атлас микроструктур). Свердловск: АН СССР, Уральское отделение, 1989. 101 с.
8. Zhang B., Dembinski Lu., Goddet C. The study of the laser parameters and environment variables effect on mechanical properties of high compact parts elaborated by selective laser melting 316L powder // *Materials Science & Engineering A*. 2013. V. 584. P. 21–31.
9. Базалеева К.О., Цветкова Е.В., Балакирев Э.В. Процессы рекристаллизации аустенитного сплава, полученного методом селективного лазерного плавления // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение*. 2016. № 5. С. 117–127.
10. Гириш А.В., Огнева Т.С. Исследование микроструктуры нержавеющей стали, сформированной методом селективного лазерного плавления // *Актуальные проблемы авиации и космонавтики*. 2017. Т. 1. С. 284–286.
11. Kameneva A.L., Minkova A.A., Cherkashneva N.N., Karmanov V.V. Correlation between heat treatment process parameters, phase composition, texture, and mechanical properties of 12H18N10T stainless steel processed by selective laser melting // *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* 2018. V. 447. № 1. P. 012043.
12. Химушин Ф.Ф. Нержавеющие стали. М.: Металлургия, 1967. 797 с.
13. Сагарадзе В.В., Уваров А.И. Упрочнение и свойства аустенитных сталей. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013. 720 с.
14. Зельдович В.И., Хомская И.В., Фролова Н.Ю., Хейфец А.Э., Абдуллина Д.Н., Петухов Е.А., Смирнов Е.Б., Шорохов Е.В., Клёнов А.И., Пильщиков А.А. Структура и механические свойства аустенитной нержавеющей стали, полученной методом селективного лазерного плавления // *ФММ*. 2021. Т. 122. № 5. С. 527–534.
15. Горелик С.С., Добаткин С.В., Капуткина Л.М. Рекристаллизация металлов и сплавов, 3-е издание. М.: МИСиС, 2005. 430 с.
16. Счастливцев В.М., Зельдович В.И. Физические основы металловедения. Екатеринбург. Издательство УМЦ УПИ. 2015. 224 с.
17. Porter D.A. and Easterling K.E. Phase Transformations in Metals and Alloys. Second Edition. Springer-Science + Business Media, B.V. 1992. 514 p.

**СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
И ДИФФУЗИЯ**

УДК 669.721'781:539.89

ТОНКАЯ СТРУКТУРА MgB_2 , ЛЕГИРОВАННОГО Y И Gd© 2022 г. Е. И. Кузнецова^а, Т. П. Криницина^{а, *}, Ю. В. Блинова^а, А. С. Цаплева^б,
И. М. Абдюханов^б, М. В. Дегтярев^а^аИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620180 Россия^бАО «ВНИИИМ», ул. Рогова, 5а, Москва, 620990 Россия

*e-mail: krinitsina@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 08.06.2022 г.

После доработки 07.07.2022 г.

Принята к публикации 11.07.2022 г.

Методами просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа исследована структура сверхпроводящей керамики MgB_2 с различным уровнем легирования Y и Gd (0.5 и 0.005 мас. %). Установлено наличие высокодисперсных включений MgO и боридов Y и Gd. Определен фазовый состав, размеры включений и места их расположения в матрице MgB_2 .

Ключевые слова: диборид магния, легирование, критический ток, сверхпроводимость

DOI: 10.31857/S001532302209008X

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря своим исключительным свойствам металлокерамический сверхпроводник MgB_2 стал отличной альтернативой коммерческим низкотемпературным сверхпроводящим материалам, таким как NbTi и Nb₃Sn [1]. Тем не менее MgB_2 по своей природе является сверхпроводником со слабым пиннингом потока. Токонесущая способность быстро падает с увеличением внешнего магнитного поля, поскольку MgB_2 обладает довольно низким критическим полем (H_{c2}) и полем необратимости (H^*). Средством решения этой проблемы является введение центров пиннинга, фиксирующих вихри потока Абрикосова, что позволяет увеличить критический ток (J_c). Методом легирования могут быть введены различные типы центров пиннинга, например, частицы второй фазы внутри и по границам зерен, что будет препятствовать росту зерна и увеличит тем самым протяженность границ, а также внесет искажения в решетку. Для того чтобы центры пиннинга были эффективными для увеличения J_c , они должны иметь размеры, большие, чем длина когерентности. В MgB_2 она оценивается в диапазоне от 2 до 10 нм [2].

Ряд химических элементов, прежде всего Al и C, в определенных количествах и при оптимальных способах легирования могут встраиваться в решетку MgB_2 , замещая Mg и B соответственно. В результате такого рода замещения происходит искажение решетки, что приводит к уменьшению длины когерентности. H_{c2} и H^* фактически уве-

личиваются за счет дополнительного внутрислоевого рассеяния на a и b орбиталях. К сожалению, эти улучшения сопровождаются понижением критической температуры сверхпроводящего перехода T_c [2].

В последние годы для легирования MgB_2 было испытано очень большое количество различных химических элементов [1, 3]. Органические соединения или покрытый углеродом аморфный В использовали в качестве прекурсоров для изготовления MgB_2 с превосходными характеристиками J_c [4]. Среди всех легирующих элементов, редкоземельные элементы (RE) проявляют некоторые уникальные свойства: RE реагируют с B, образуя примеси REB и REB₄ [5–8]. По сравнению с Al, многим видам ионов RE трудно замещать Mg в решетке MgB_2 из-за большего диаметра ионов, чем объясняется низкая растворимость таких элементов как Y, La, Pr, Ce, Dy, Lu и Ho в решетке MgB_2 [8]. Кроме того, некоторые RE, например, Ho, Dy и Nd, обладают сильными магнитными моментами. В отличие от угнетающего влияния ферромагнитных переходных металлов на сверхпроводимость MgB_2 , включения их оксидов (Ho₂O₃, Dy₂O₃, и Nd₂O₃) в MgB_2 оказывают незначительное влияние на T_c , в то время как J_c значительно увеличивается [4].

В целом, RE и REO (оксиды редкоземельных элементов) в MgB_2 могут образовывать примеси REB или MgO, которые сдерживают рост зерен MgB_2 , что приводит к измельчению зерен и увеличению плотности границ зерен. Примеси, вы-

деляющиеся внутри зерна или по границам зерен при увеличении протяженности последних, действуют как эффективные центры пиннинга потока, значительно повышая $J_c(H)$. Например, в работе [9] приведены результаты исследования MgB₂, легированного 3 мас. % Ho₂O. J_c в поле 5 Тл при 20, 10 и 5 К, достигает 1.0×10^3 , 2.0×10^4 и 1.2×10^5 А/см², соответственно. С помощью ПЭМ обнаружено, что мелкие частицы наноборидов (~20 нм) HoB₄ встроены в MgB₂ внутри зерен и отвечают за увеличение J_c . Сравнение эффектов легирования RE показало, что Ho, Dy и Y являются самыми перспективными легирующими элементами для достижения высоких $J_c(H)$ в MgB₂.

Совместное легирование RE с другими легирующими элементами позволяет одновременно повысить силу пиннинга потока и связность зерен. Так, в работе [10] при использовании совместного легирования графеном (GO) и REO в MgB₂ наблюдали существенное увеличение J_c и H_{c2} ($J_c \sim 10^4$ А/см² при 4.5 Тл и 5 К) за счет точечного пиннинга (вклад GO) и зернограничного пиннинга (за счет REO). Авторы работы [11] получили значительное увеличение J_c (10^4 А/см² в магнитном поле 12 Тл при температуре 4.2 К) за счет легирования 10 мас. % ацетата иттрия Y(C₂H₃O₂)₃. Улучшение характеристик J_c в образцах, легированных ацетатом иттрия, можно объяснить совместным влиянием замены В углеродом и более сильным закреплением потока за счет образовавшихся наночастиц.

В большей части опубликованных работ в качестве доказательства легирования использовали данные рентгеноструктурного анализа, показывающие изменение параметров решетки или выделение вторых фаз. Структура MgB₂, легированного RE, изучена мало, а в принципе установлено, что эффективность центров пиннинга зависит от их размеров, состава и распределения. Кроме того, насколько нам известно, попытки легирования MgB₂ гадолинием не предпринимались. Поэтому цель работы состоит в том, чтобы получить однородно легированную керамику MgB₂ с оптимальными по размеру и распределению частицами вторых фаз на основе Y и Gd и охарактеризовать микроструктуру, что поможет лучше понять влияние различных микроструктурных особенностей на значения J_c и T_c .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Смесь из порошков магния и аморфного бора с атомным соотношением 1 : 2 и легирующего элемента, который вводили с использованием водного раствора солей азотной кислоты Y₂(NO₃)₃·6H₂O или Gd₂(NO₃)₃·6H₂O, прессовали в таблетки диаметром ~7 мм и высотой ~3 мм. Таблетки отжигали при 850 и 900°С, образцы с большим количеством

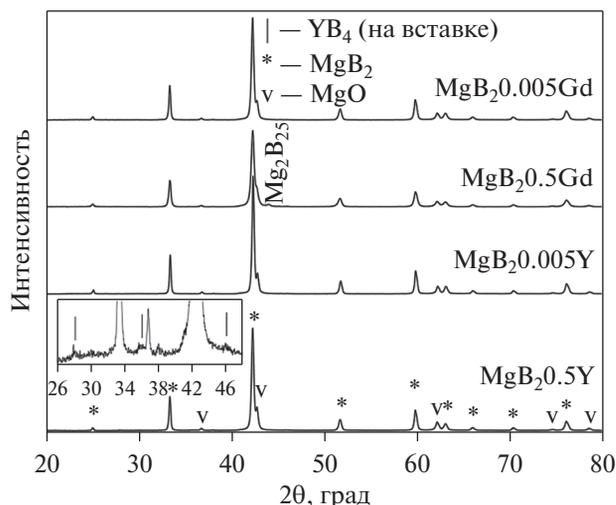


Рис. 1. Рентгенограммы образцов.

легирующего элемента отжигали при более высокой температуре. Затем отожжённые образцы измельчали, а полученный порошок вновь компактировали в таблетки.

При высокой температуре соль азотной кислоты разлагается: $4Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O = 2Y_2O_3 + 6N_2O_5 + 24H_2O$. Температура разложения легирующей примеси ниже температуры спекания 850–900°С. Y(NO₃)₃ разлагается с образованием Y₂O₃ и затем Y реагирует с В с образованием YB₄. В любом случае, это уменьшает количество бора, доступного для образования MgB₂. При этом избыток магния окисляется с образованием MgO.

Были получены образцы с содержанием Y или Gd 0.5 и 0.005 мас. %.

Микроструктура исследована с помощью рентгеноструктурного анализа на рентгеновском дифрактомере Empyrean в излучении CuKα и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), а также энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) на микроскопе Tescan G² 30. Съёмку проводили при ускоряющем напряжении 300 кВт. Для ПЭМ-исследования порошки MgB₂ осаждали на Cu-сеточки с углеродной подложкой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенографического исследования (рис. 1) показывают, что во всех образцах основной фазой является MgB₂ и присутствует небольшое количество фазы MgO, которая является наиболее распространенной примесью [12, 13]. Кроме того, наблюдается небольшое количество фазы Mg₂B₂₅ в образце, легированном 0.5Gd, и можно выделить слабые пики, принадлежащие фазе YB₄ в образце MgB₂:0.5Y (указаны рисками

Таблица 1. Содержание фаз в образцах и параметры решетки MgB_2 (об.%)

Легирующий элемент	MgO	MgB_2	Mg_2B_{25}	a_{MgB_2} , нм	c_{MgB_2} , нм
0.5Y	5%	95%	—	0.3092	0.3538
0.005Y	6%	94%	—	0.3088	0.3529
0.5Gd	3%	92%	5%	0.3091	0.3533
0.005Gd	5%	95%	—	0.3091	0.3536

на вставке). В таблице приведены данные о фазовом составе и параметры решетки MgB_2 всех исследованных образцов. Параметры кристаллической решетки a и c для MgB_2 соответствуют нелегированному соединению MgB_2 и становятся больше с увеличением содержания иттрия. Иттрий и, особенно, гадолиний — элементы с более крупными ионными радиусами. Замещение этими элементами может объяснить увеличение параметров решетки MgB_2 в образцах, даже слабо легированных (см. табл. 1). В исследованиях [2–8],

упомянутых во введении, бориды RE присутствовали как примесные фазы и не образовывали однородных твердых растворов с MgB_2 из-за низкой растворимости RE в решетке диборида [9].

Однако рентгеновские данные, полученные в нашем исследовании, указывают на деформацию решетки MgB_2 , возникающую при легировании. В работе [14] предполагается, что незначительное искажение решетки MgB_2 , может быть вызвано деформацией, создаваемой вокруг дисперсных выделений, а не непосредственно элементарным замещением.

Легирование Y. На рис. 2 показаны типичные структуры керамики MgB_2 0.005Y. ПЭМ-изображения показали, что размер зерен составляет 50–200 нм, но на некоторых участках зерна трудно различить, так как они хорошо консолидированы. Рефлексы на микродифракционных картинах принадлежат матричной фазе MgB_2 (хорошо выделено направление [110]) и мелкодисперсным фазам MgO и, вероятнее всего, YB_4 , которым соответствует слабое диффузное кольцо с $d = 0.213$ нм.

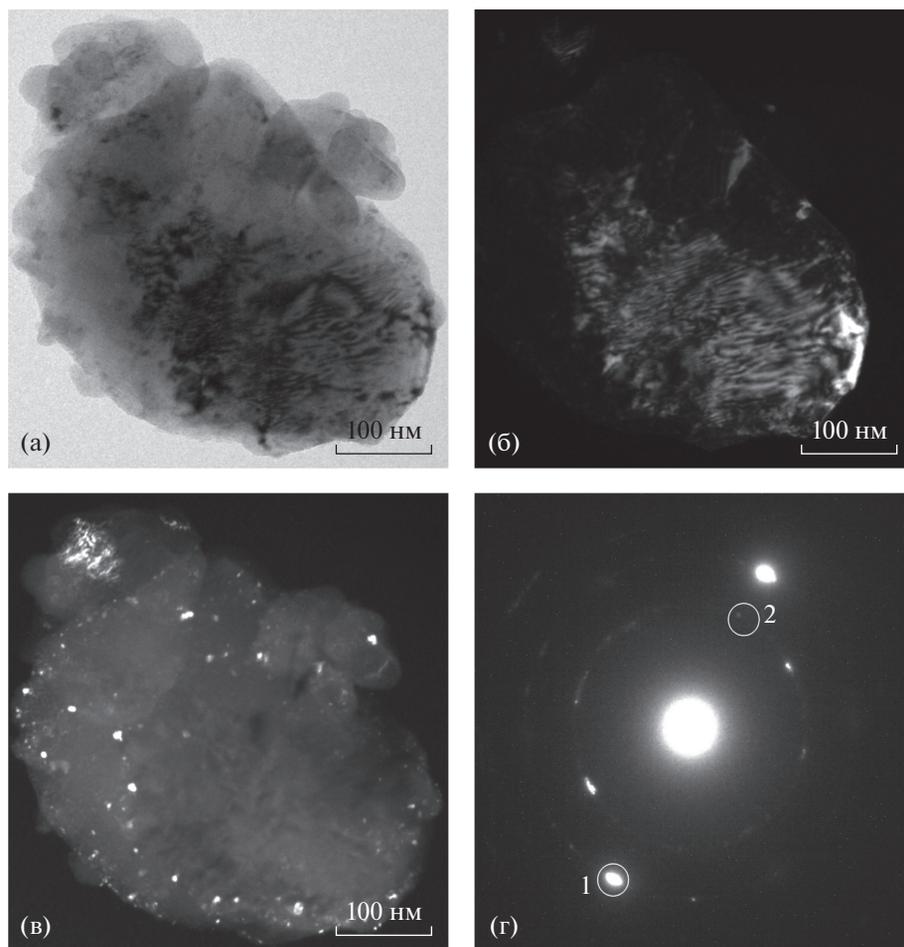


Рис. 2. Микроструктура керамики MgB_2 0.005Y: а — светлопольное изображение, б — темнопольное изображение в рефлексе $\text{MgB}_2(110)$ (обозначено на электронограмме кольцом 1), в — темнопольное изображение в рефлексах, принадлежащих $\text{MgB}_2(101)$, MgO_{200} и $\text{YB}_4(221)$ (обозначено на электронограмме кольцом 2), г — электронограмма.

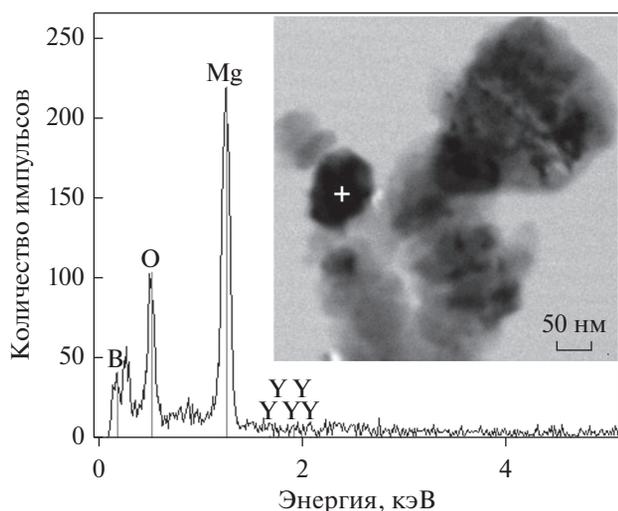


Рис. 3. ЭДС-спектры керамики MgB₂0.005Y, полученные с зерна, отмеченного на вставке.

На темнопольном изображении (рис. 2б), полученном в сильном рефлексе матричной фазы с $d_{110} = 0.154$ нм (обозначено кружком 1), светятся зерна MgB₂. На темнопольном изображении (рис. 2в), полученном в кольце 2, которое может принадлежать MgB₂ ($d_{101} = 0.213$ нм), MgO ($d_{200} = 0.210$ нм) и YB₄ ($d_{221} = 0.213$ нм), светятся мелкие включения (~10 нм), расположенные, в основном, по границам зерен MgB₂. Межплоскостные расстояния в соединениях MgB₂, MgO и YB₄ довольно близкие, что затрудняет идентификацию этих фаз.

ЭДС-анализ выявил наличие Mg, B, O и очень слабые пики, которые можно соотнести с иттрием (рис. 3). Это свидетельствует о том, что наноразмерные включения могут принадлежать MgO и YB₄. Кислород может присутствовать в керамике MgB₂ в виде частиц MgO или входить в решетку матрицы [15]. ПЭМ в режиме прямого разрешения (рис. 4а, 4б) показала, что на границах зерен образуются довольно крупные, размером ~20 нм, частицы MgO. Полосчатый контраст в частице образован проекциями плоскостей {111} MgO, $d_{111}\text{MgO} = 0.242$ нм (рис. 4а).

Помимо MgO, в структуре MgB₂ в качестве сопутствующих фаз могут присутствовать высшие бориды магния, образующиеся во время синтеза [12]. Методом ПЭМ прямого разрешения наблюдали проекции плоскостей с $d = 0.441$ нм (рис. 4б), что соответствует плоскостям {110} фазы MgB₄.

На рис. 5 показано темнопольное ПЭМ изображение, полученное от осажденных на сеточки мелкодисперсных порошков MgB₂0.5Y. В рефлексах, которые могут принадлежать фазам YB₄ и MgO (согласно расчетам микродифракции и данными рентгеновской дифракции), светятся включения размером 10–50 нм.

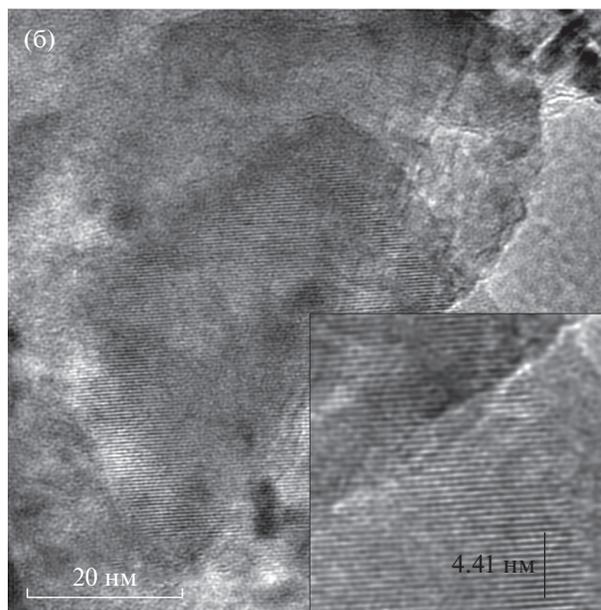
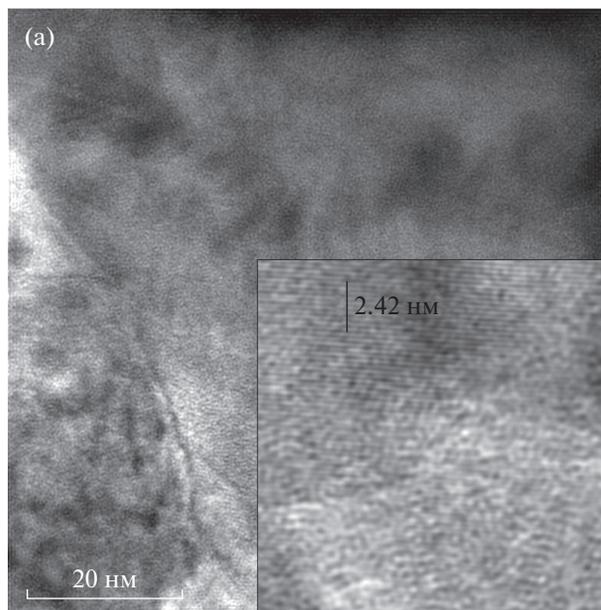


Рис. 4. Микрофотографии, полученные в режиме прямого разрешения, структуры керамики MgB₂0.005Y. На вставках с большим увеличением видны проекции плоскостей MgO₁₁₁ (а) и MgB₄(110) (б).

С участка светлопольного ПЭМ-изображения с большим увеличением, на котором хорошо видны и те, и другие частицы, получены ЭДС спектры, которые показывают, что Mg и B достаточно равномерно распределены в зерне, но встречаются области с повышенным содержанием иттрия и повышенным содержанием кислорода (ограниченный объем статьи не позволил представить данные ЭДС). Трудно провести прямой локальный ЭДС-анализ этих включений, поскольку они слишком маленькие и перекрывают друг друга.

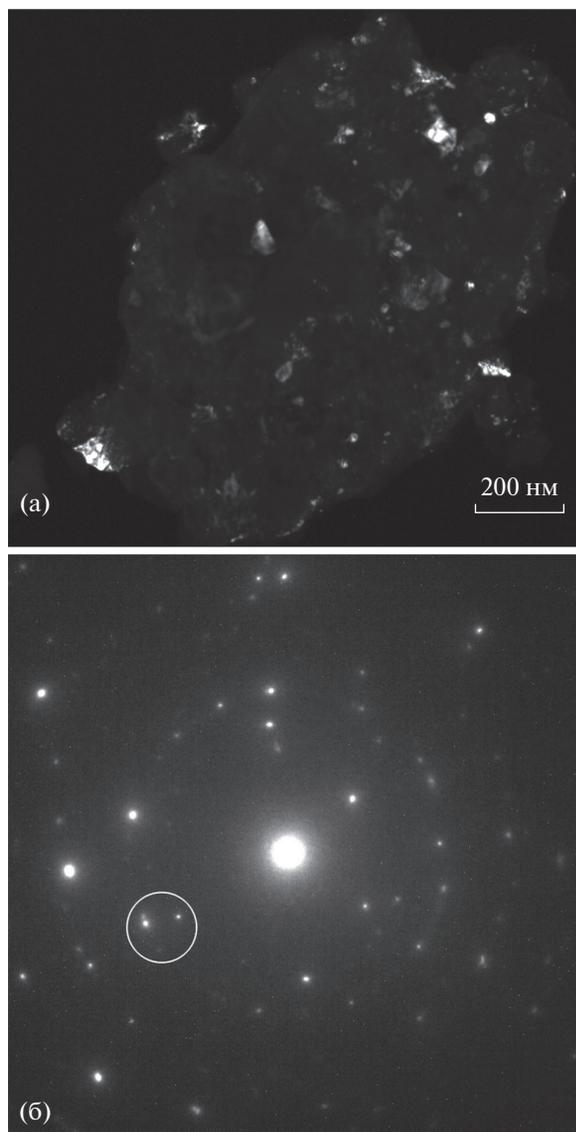


Рис. 5. Микроструктура керамики $\text{MgB}_2\text{0.5Y}$, а – темнопольное изображение в рефлексах, которые могут принадлежать YB_4 и MgO (обведены кружком на дифракционной картине); б – электронограмма.

Однако, судя по картам распределения элементов, эти наночастицы, скорее всего, принадлежат MgO и YB_4 . Причем, более мелкие принадлежат YB_4 , так как иттрий мелкодисперсно распределен на сильном однородном фоне магния и бора, а более крупные – MgO , на это указывают кластеры кислорода. Кроме того, было проведено линейное ЭДС сканирование матрицы и частицы второй фазы, т. е. получено распределение элементов по линии сканирования, проходящей через отдельную (насколько это возможно) частицу. В частице, по сравнению с матрицей, содержание бора снижается, а магния и кислорода – повышается. Слегка повышается содержание иттрия. Комбинируя результаты сканирования для Mg, B, O и Y, можно сделать вывод, что Y связан с B, а Mg с O, что указывает на присутствие фаз MgO и YB_4 . Сигнал от меди исходит от Cu-сеточки и находится на одном уровне. Содержание азота, как и иттрия, слегка растет в частице, что, по-видимому, предопределено способом легирования, и в качестве источника азота служит кристаллогидрат нитрата иттрия (рис. 6).

На рис. 7 представлена микроструктура включений, полученная с помощью ПЭМ в режиме прямого разрешения. На микрофотографии хорошо выявляются частицы YB_4 . Наблюдаемый полосчатый контраст в одной частице образован проекциями плоскостей $\{201\}$ и в другой – $\{200\}$ с межплоскостными расстояниями $d_{201}\text{YB}_4 = 0.262$ нм и $d_{200}\text{YB}_4 = 0.366$ нм соответственно, две частицы показаны на вставках с большим увеличением. Форма частиц близка к сферической, а размер 10–15 нм. Видно, что частицы такого же размера и формы наблюдаются и на границе, и внутри зерна. Такие нановключения могут выступать в качестве новых центров пиннинга, связанных с легированием, и усиливать закрепление потока в MgB_2 . В то же время нановключения, лежащие на границе зерна, могут служить ингибиторами роста зерен, предотвращая их укрупнение.

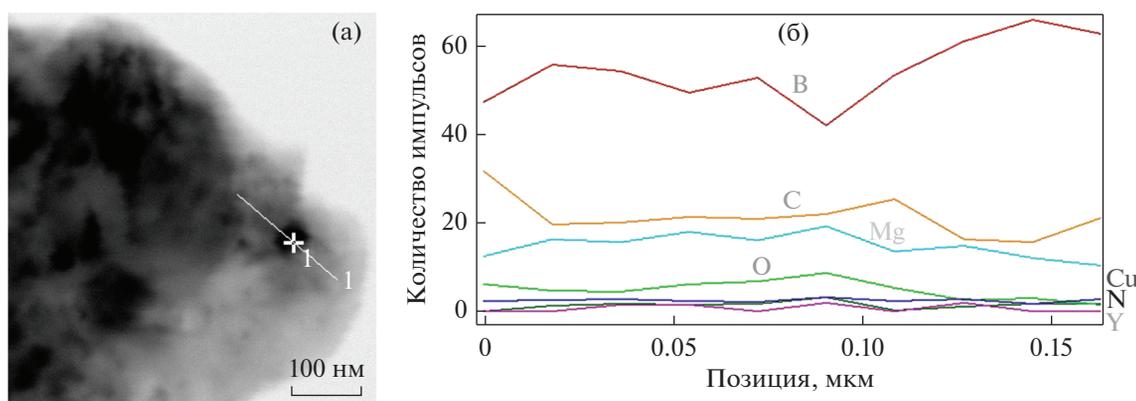


Рис. 6. Светлопольное ПЭМ-изображение структуры керамики $\text{MgB}_2\text{0.5Y}$ (а) с распределением элементов по линии сканирования (б).

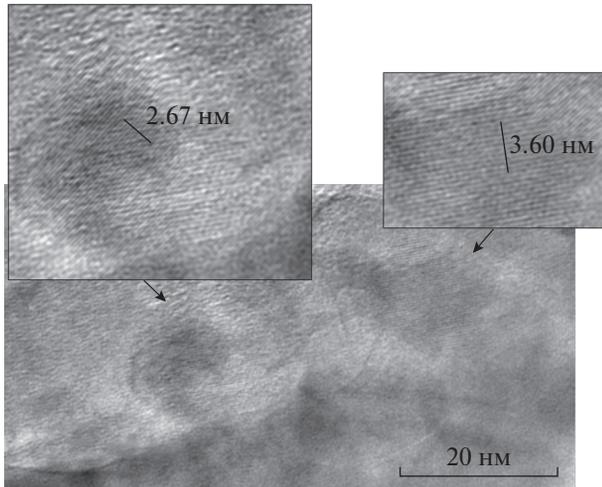


Рис. 7. Микрофотография ПЭМ в режиме прямого разрешения структуры керамики $MgB_2.0.5Y$, на вставках с большим увеличением показана структура кристаллитов YB_4 .

Легирование Gd. На рис. 8 показаны типичные ПЭМ микрофотографии с меньшим и большим увеличением структуры керамики $MgB_2.0.005Gd$. Размер зерен MgB_2 составляет 50–200 нм. При большем увеличении (рис. 8в) в теле зерна наблюдаются включения размером 5–10 нм, которые по результатам расчета картин микродифракции могут принадлежать MgO и Gd_2B_5 . Размер зерен керамики $MgB_2.0.5Gd$ может составлять даже немного меньше 50 нм, как видно на темнопольном изображении, полученном в матричном рефлексе (рис. 9а). На темнопольном изображении в рефлексах MgB_2 ($d_{100} = 0.271$ нм) и, возможно, Gd_2B_5 ($d = 0.3048$ нм), отмеченных на рис. 9г, наблюдаются мелкие включения (рис. 9б). При большем увеличении (рис. 9в) можно оценить размер частиц в 5–10 нм, при этом на микродифракционной картине присутствуют несколько рефлексов с $d = 0.448$ нм. Было проведено тщательное исследование кристаллической структуры этих включений. Были проанализированы соединения на основе Mg–B и бориды гадолиния с соответствующей структурой. Среди них наиболее подходящими оказались Gd_2B_5 , GdB_{12} и $GdBO_3$.

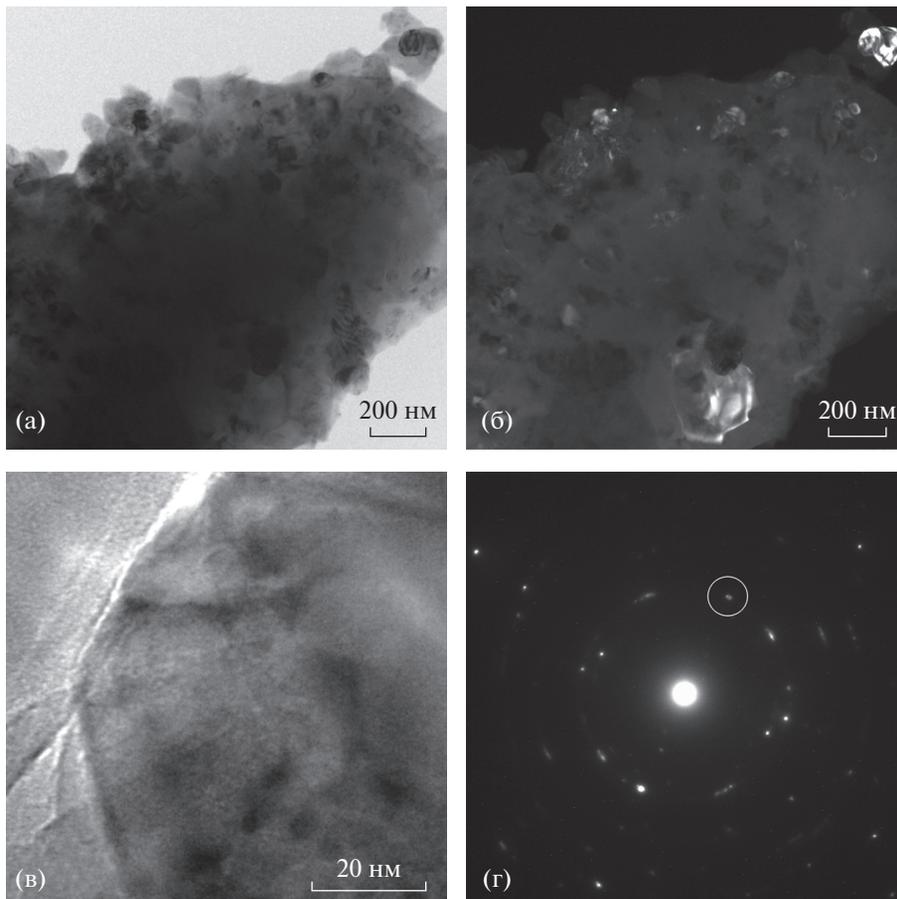


Рис. 8. Микроструктура керамики $MgB_2.0.005Gd$: а – светлопольное изображение, б – темнопольное изображение в рефлексах $MgB_2(101)$ и MgO_{111} (показано кружком), в – светлопольное изображение при большем увеличении, г – дифракционная картина.

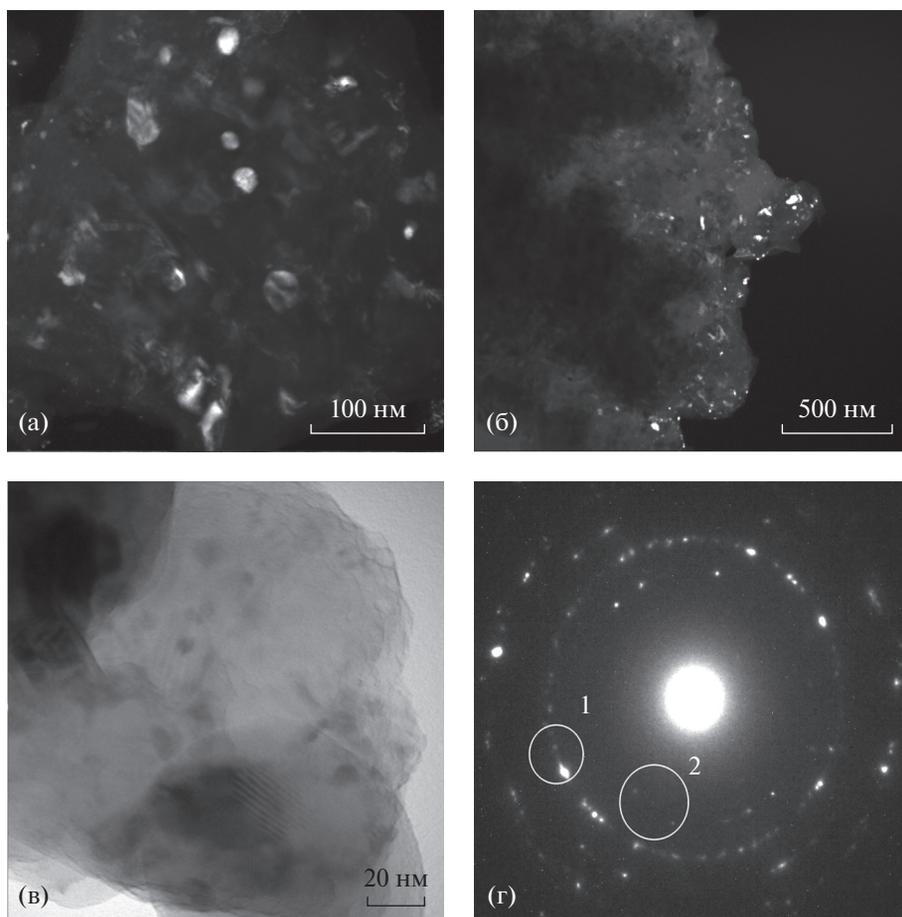


Рис. 9. Микроструктура керамики $\text{MgB}_2\text{0.5Gd}$: а – темнопольное изображение в матричном рефлексе $\text{MgB}_{2(101)}$ (обведен кольцом 1), б – темнопольное изображение в рефлексах $\text{MgB}_{2(100)}$ (обведены кольцом 2), в – светлопольное изображение при большем увеличении, г – дифракционная картина.

Особенностью керамики MgB_2 , легированной RE, является хорошая консолидация зерен и отсутствие пористости. Обычно, спеченная керамика MgB_2 представляет собой чередующиеся области или слабосвязанных зерен с аморфной прослойкой на границах или хорошо связанных зерен со структурно неповрежденными границами. В данной работе в керамике, легированной гадолинием, наблюдались, в основном, чистые и четко определенные границы. На рис. 10 показаны такие зерна, с типичными для $\text{MgB}_2\text{0.5Gd}$ и $\text{MgB}_2\text{0.05Gd}$ границами. В легированной иттрием керамике границы зерен не такие чистые, но толщина аморфного слоя не превышает 10 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазного синтеза при температуре 850–900°C получен нанокompозитный металлокерамический сверхпроводник MgB_2 с различным уровнем легирования Y и Gd. Определе-

ны особенности микроструктуры, оказывающие, согласно литературным данным [4–8], непосредственное влияние на сверхпроводящие свойства фазы MgB_2 . Показано, что при легировании в малых количествах (согласуется с данными авторов [8]), Y и Gd в сколько-нибудь значительной степени не входят в решетку MgB_2 . Это означает, что небольшое количество Y и Gd (не превышающее $x = 0.5$) может быть эффективно введено в смесь прекурсоров для синтеза сверхпроводящей керамики на основе MgB_2 без изменения стехиометрии матричной фазы. Размер зерна матрицы составляет 50–200 нм. Y и Gd образуют внедренные в матрицу боридные включения разного состава размером 5–15 нм, способные действовать как эффективные центры закрепления потока.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки (тема “Давление”). Электронно-микроскопические исследования проведены в отделе электронной микроскопии ЦКП ИФМ УрО РАН.

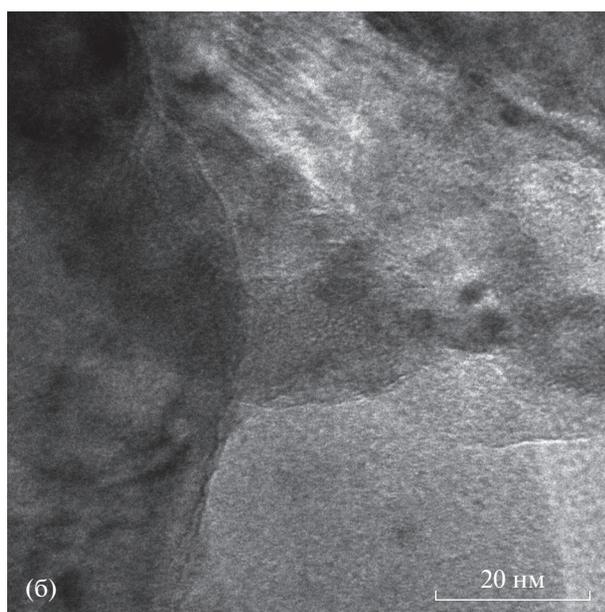
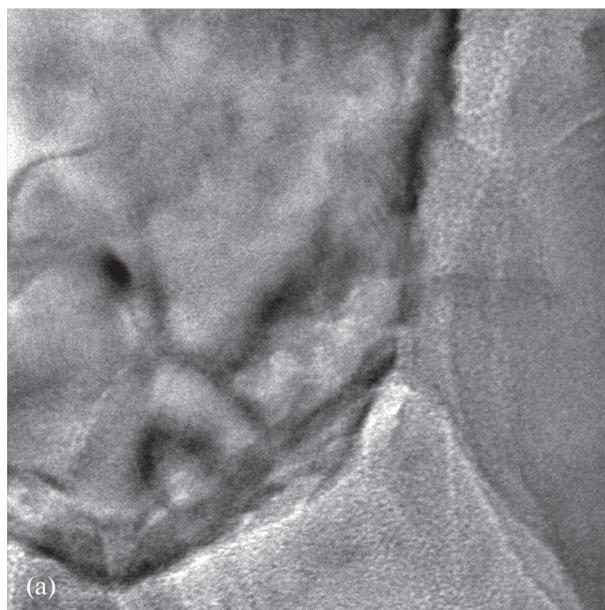


Рис. 10. ПЭМ-изображение в режиме прямого разрешения структуры керамики, а – MgB₂:0.5Gd, б – MgB₂:0.005Gd.

Авторы благодарят Е.В. Шалаеву за неоценимую помощь в приготовлении образцов для ПЭМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Криницина Т.П., Кузнецова Е.И., Дегтярев М.В., Блинова Ю.В. Сверхпроводники на основе MgB₂: структура и свойства // ФММ. 2021. Т. 122. С. 1271–1295.
2. Dyson J., Rinaldi D., Varucce G., Albertini G., Sprio S., Tampieri A. Flux Pinning in Y- and Ag-Doped MgB₂ // Advances in Materials Physics and Chemistry. 2015. V. 5. № 10. P. 427–437.

3. Цаплева А.С., Абдюханов И.М., Панцырный В.И., Алексеев М.В., Раков Д.Н. Материаловедение современных технических сверхпроводящих материалов // ФММ. 2022. Т. 123. № 9 (в печати).
4. Li W., Kang J., Fu S., Hu Y., Hu P., Zhu M., Li Y. Rare earth doping effects on superconducting properties of MgB₂: A review // J. Rare Earths. 2018. V. 37. № 2. P. 124–133.
5. Katsura Y., Shimoyama J., Yamamoto A., Horii S., Kishio K. Effects of rare earth doping on the superconducting properties of MgB₂ // Physica C. 2007. V. 463–465. P. 225–228.
6. Chen S.K., Wei M., MacManus-Driscoll J.L. Strong pinning enhancement in MgB₂ using very small Dy₂O₃ additions // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 192512.
7. Batalu D., Aldica Gh., Burdusel M., Badica P. Short review on rare earth and metalloid oxide additions to MgB₂ as a candidate superconducting material for medical applications // Key Eng. Mater. 2015. V. 638. P. 357–362.
8. Ojha N., Malik V.K., Bernhard C., Varma G.D. Enhanced superconducting properties of Eu₂O₃-doped MgB₂ // Physica C. 2009. V. 469. P. 846–851.
9. Pan X.F., Cheng C.H., Zhao Y. Effect of Rare-Earth Oxides Doping on the Superconductivity and Flux Pinning of MgB₂ Superconductor // J. Supercond. Novel Magn. 2011. V. 24. P. 1611–1616.
10. Sudesh, Das S., Bernhard C., Varma G.D. Enhanced superconducting properties of rare-earth oxides and graphene oxide added MgB₂ // Physica C. Superconductivity and its Applications. 2014. V. 505. P. 32–38.
11. Wang D., Gao Z., Zhang X., Yao Ch., Wang Ch., Zhang S., Ma Y., Awaji S., Watanabe K. Enhanced J_c-B properties of MgB₂ tapes by yttrium acetate doping // Supercond. Sci. Tech. 2011. V. 24. P. 075002 (6).
12. Кузнецова Е.И., Криницина Т.П., Блинова Ю.В., Дегтярев М.В., Сударева С.В. Тонкая структура массивного сверхпроводника MgB₂ после деформации и термической обработки // ФММ. 2017. Т. 118. № 4. С. 364–371.
13. Криницина Т.П., Кузнецова Е.И., Блинова Ю.В., Раков Д.Н., Белотелова Ю.Н., Сударева С.В., Дегтярев М.В., Романов Е.П. Структура и стабильность сверхпроводящей сердцевинки одножильного трубчатого композита MgB₂/Cu,Nb с высоким критическим током // ФММ. 2014. Т. 115. № 6. С. 573–582.
14. Yang Y., Sumption M.D., Collings E.W. Influence of Metal Diboride and Dy₂O₃ Additions on Microstructure and Properties of MgB₂ Fabricated at High Temperatures and under Pressure // Scientific Reports. 2016. V. 6. Article number: 29306.
15. Кузнецова Е.И., Акиенцев Ю.Н., Есин В.О., Сударева С.В., Блинова Ю.В., Дегтярев М.В., Новожинов В.И., Романов Е.П. Механизмы образования массивной сверхпроводящей фазы MgB₂ при высоких температурах // ФММ. 2015. Т. 57. С. 859–865.

**ПРОЧНОСТЬ
И ПЛАСТИЧНОСТЬ**

УДК 539.319

**НЕЙТРОН-ДИФРАКЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ВЛИЯНИЯ ЗАКРЕПЛЕНИЙ И ТЕРМООБРАБОТКИ
НА ОСТАТОЧНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ В СТАЛЬНОМ СВАРНОМ ШВЕ**© 2022 г. И. Д. Карпов^а, *, В. Т. Эм^а, И. Г. Карпов^б, А. В. Ильин^б^аНИЦ “Курчатовский институт”, пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия^бНИЦ “Курчатовский институт” – ЦНИИКИМ “Прометей”, Шпалерная, 49, Санкт-Петербург, 191015 Россия

*e-mail: Karпов_ID@nrcki.ru

Поступила в редакцию 19.04.2022 г.

После доработки 28.06.2022 г.

Принята к публикации 29.06.2022 г.

Методом дифракции нейтронов исследованы остаточные напряжения в X-образном сварном шве стальных пластин толщиной 32 мм. Изучено влияние предварительного закрепления свариваемых деталей и послесварочной термообработки на распределение остаточных напряжений. Распределение напряжений близко к симметричному относительно центральной линии сечения шва и явно асимметрично относительно середины толщины шва. Максимальные растягивающие (продольные) напряжения находятся в той половине шва по толщине, которая сваривалась первой. Пиковое значение продольных напряжений в пластине с закреплениями 800 МПа (98% предела текучести металла шва) значительно выше, чем в пластине без закреплений 530 МПа. Область максимальных сжимающих (поперечных) напряжений (–400 МПа) в пластине с закреплениями находится в первой половине толщины шва, а в пластине без закреплений во второй половине. После термообработки растягивающие и сжимающие напряжения, в целом, остались, соответственно, растягивающими и сжимающими. Максимальные растягивающие (продольные) напряжения уменьшились до 270 МПа в пластине с закреплениями и 220 МПа в пластине без закреплений. Максимальные сжимающие (поперечные) напряжения в обеих пластинах уменьшились до –170 МПа.

Ключевые слова: дифракция нейтронов, остаточные напряжения, стали, сварной шов, термообработка

DOI: 10.31857/S0015323022090054

ВВЕДЕНИЕ

При сварке расплавленный металл шва после затвердевания охлаждается с гораздо более высокой температуры, чем основной металл. Большая разница в степени сжатия металла шва и основного металла при охлаждении приводит к появлению больших растягивающих напряжений в сварном шве [1, 2]. В случае использования в качестве металла шва ферритной стали, еще одним фактором, влияющим на распределение остаточных напряжений, является объемное расширение металла шва, связанное с γ – α -фазовым переходом, которое приводит к образованию сжимающих напряжений в зоне, где произошел переход.

Остаточные напряжения могут значительно ухудшить усталостную прочность и коррозионную стойкость сварного соединения [3–8]. Поэтому количественная информация об остаточных напряжениях, в особенности, величина и местонахождение максимальных растягивающих напряжений, важна для надежной оценки прочности и срока эксплуатации сварного соедине-

ния. Она также необходима для верификации различных расчетных моделей. В случае швов большой толщины необходима информация о напряжениях внутри сварного шва, поскольку большое количество проходов и сильные ограничивающие условия приводят к сложной картине распределения напряжений по толщине соединения.

С целью снижения деформаций конструкций свариваемые детали часто закрепляются различными способами, кроме того многие сварные швы располагаются на уже скрепленных деталях. Наиболее частым видом закрепления являются ребра жесткости. Для уменьшения остаточных напряжений обычно используется термообработка. Поэтому нужна надежная количественная информация о влиянии закреплений и термообработки на остаточные напряжения.

Благодаря большой проникающей способности нейтронов в большинстве металлов, метод дифракции нейтронов (ДН) в настоящее время является единственным методом, который позволяет неразрушающим способом измерить все три

компоненты тензора напряжения внутри массивных деталей (в стали толщиной до 50 мм) [2, 9]. Рентгеновским методом можно измерить напряжения только на поверхности или приповерхностных слоях (в стали ~20 мкм). Поэтому в настоящее время нейтронный метод широко используется для измерения остаточных напряжений в массивных сварных соединениях.

В последние годы нейтронным методом интенсивно исследовали напряжения в сварных соединениях пластин большой толщины (≥ 20 мм) с *I*-образной разделкой кромок [9–15]. Эти исследования показали, что в *V*-образных сварных швах максимальные растягивающие продольные напряжения образуются в верхней половине шва вблизи поверхности или на глубине, которая может достигать 40% толщины пластины. В зависимости от технологических параметров сварки (ширина шва, тепловложение, последовательность нанесения валиков и др.) образуется один максимум на центральной линии шва вблизи верхней поверхности или два максимума, расположенные симметрично относительно центральной линии шва. В последнем случае максимумы могут находиться в зоне металла шва или вне этой зоны. Пиковые значения продольных растягивающих напряжений близки к пределу текучести металла шва и, в некоторых случаях, превышают его.

Впервые распределение напряжений в сварных швах с *X*-образной разделкой кромок было изучено экспериментально в работе [16] методом удаления и расслоения блоков (УРБ). Перед сваркой пластины были закреплены приваренными ребрами жесткости, которые сохранялись при исследовании. Было показано, что в *X*-образном сварном шве ферритной стали толщиной 50 мм продольные напряжения являются растягивающими в металле шва и основном металле с пиковым значением 740 МПа (~150% предела текучести металла шва), расположенном на центральной линии сечения шва (ЦЛ) в середине толщины (корне) шва. Поперечные напряжения были растягивающими в той половине шва по толщине, которая сваривалась первой, и сжимающими во второй. В распределении по толщине как продольных, так и поперечных напряжений при удалении от ЦЛ сохранялся локальный максимум в середине толщины. После термообработки (600°C, 2 ч) так же как, и до термообработки, в корне шва наблюдался максимум продольных напряжений, который уменьшился с 740 до 140 МПа.

В работе [17] было исследовано распределение напряжений по толщине (50 мм) вдоль ЦЛ стального сварного шва с *X*-образной разделкой кромок методом конечных элементов (КЭ). В отличие от работы [16] исследовали пластину со сварным швом без закреплений. Распределения продольной и поперечной компонент были весьма схожи. Мак-

симальные напряжения находились примерно на глубине 10 мм от обеих поверхностей. В отличие от результатов, полученных методом УРБ [16], в корне шва находился минимум, а не максимум продольных и поперечных напряжений. Продольные напряжения были растягивающими по всей толщине, однако поперечные изменялись от растягивающих вблизи поверхностей к сжимающим вблизи середины толщины.

Можно было предположить, что расхождение результатов, полученных в работах [16] и [17], связано с тем, что в первой исследовали пластины с закреплениями, а во второй без них. Целью настоящей работы было исследовать остаточные напряжения в *X*-образном стальном сварном шве неразрушающим методом ДН, изучить влияние закреплений и термообработки на распределение остаточных напряжений.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Приготовление образцов. В качестве основного металла использовали листовую прокат толщиной 32 мм из ферритной низкоуглеродистой легированной конструкционной стали российского производства, изготовленной методом контролируемой термомеханической прокатки. По химическому составу (табл. 1) и механическим свойствам используемая сталь является аналогом таким сталям как Armstrong® Ultra 960, Optim 960 QC, XABO 960 и соответствует категории S960QL по EN ISO 10025-6. Сварку производили ручным дуговым способом штучными покрытыми плавящимися электродами (ММА/111). В качестве сварочного материала использовали ферритные электроды российского производства номинальным диаметром 4.0 мм с покрытием основного типа. Химический состав электродов приведен в табл. 1. По механическим свойствам наплавленного металла данные электроды являются аналогами электродов ESAB OK 75.75 и соответствуют по ГОСТ 9467 категории Э85, согласно EN ISO 18275-A категории E 79 A-B.

Механические свойства материалов, определенные экспериментально по методике аналогичной EN 10002-1:2001 на образцах круглого сечения диаметром 6 мм и рабочей частью длиной равной 5 диаметрам образца, представлены в табл. 2.

Подготовку кромок под сварку выполняли газопламенным способом с последующей механической абразивной зачисткой. Ручную сварку выполняли по направлению проката в стык, по двухсторонней симметричной *X*-образной разделке в раскладку валиков. Количество слоев было 7 на одну сторону, а общее количество проходов 20 на одну сторону. С обеих сторон сварки было массивное усиление высотой ~6.5 мм над

Таблица 1. Химический состав стали и электродов (в мас. %)

Материал	C	Si	Mn	Cr	Ni	Al	V	Cu	Mo	S	P
Сталь	0.10	0.17	0.42	0.75	2.80	0.02	0.08	1.15	0.54	0.005	0.012
Электрод	0.07	0.25	0.70	0.89	2.50			0.92	0.51	0.015	0.012

Таблица 2. Механические свойства основного металла и металла шва

Зона сварного соединения	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Удлинение, %
Основной металл	1040	1140	17
Металл шва	820	910	16

поверхностью пластины так, что толщина сварного шва в центре была ~45 мм. Эскиз разделки кромок и фотография макрошлифа поперечного сечения шва представлены на рис. 1.

Сварку производили прямым током обратной полярности по режиму: сила тока = 180 А, напряжение на дуге 25 В, скорость сварки 3.5 мм/с. Расчетная погонная энергия 1.4 кДж/мм. Перед сваркой производили предварительный подогрев листов до 100°C. Межпроходную температуру выдерживали в диапазоне 100–200°C. По окончании сварки обеспечивали замедленное охлаждение с помощью термоизоляционных матов.

На рис. 2 представлены микрофотографии, полученные с областей металла шва и зоны термического воздействия (ЗТВ), указанных на рис. 1в. Микроструктура металла шва преимущественно бейнитная со слабо выраженными ферритными областями. Ширина ферритных полос равна 21.5 мкм. Крупнозернистая ЗТВ преимущественно имеет структуру мартенсита. Мелкозернистая ЗТВ определяется как бейнит с размером зерна 40.7 мкм. Мартенсит в этой зоне отсутствует.

В межкритической ЗТВ по границам бейнитных зерен произошло повышенное карбидообразова-

ние (размер зерна бейнита 32.3 мкм). В мелкозернистой и межкритической ЗТВ наблюдается полосчатая структура, что характерно для структуры листа, прошедшего термомеханическую обработку (а именно прокатку). Протяженность (толщина) ЗТВ равна 3.61 мм.

Были подготовлены 4 сварных соединения в виде пластин размерами 280 × 400 со сварным швом, расположенным по стороне 400 (здесь и далее размеры даны в миллиметрах). Два образца перед сваркой были закреплены путем установки приварных ребер жесткости (рис. 3а), обозначим их как ПЗ. Два образца сваривали в свободном состоянии, обозначим их как ПС. Пластины сваривали с одной стороны (Сторона I) затем переворачивали и сваривали с другой стороны (Сторона II). Пластины ПЗ сначала сваривали со стороны ребер жесткости. По окончании сварки две пластины (ПЗ и ПС) подвергали термообработке при температуре 550°C в течение 3 ч и охлаждали в воде. Обозначим пластины после термообработки, соответственно, ПЗТ и ПСТ. Далее с торца каждого сварного соединения методом гидроабразивной резки были отсечены части длиной 100 (рис. 3а) для изготовления макрошлифа и d_0 -образца.

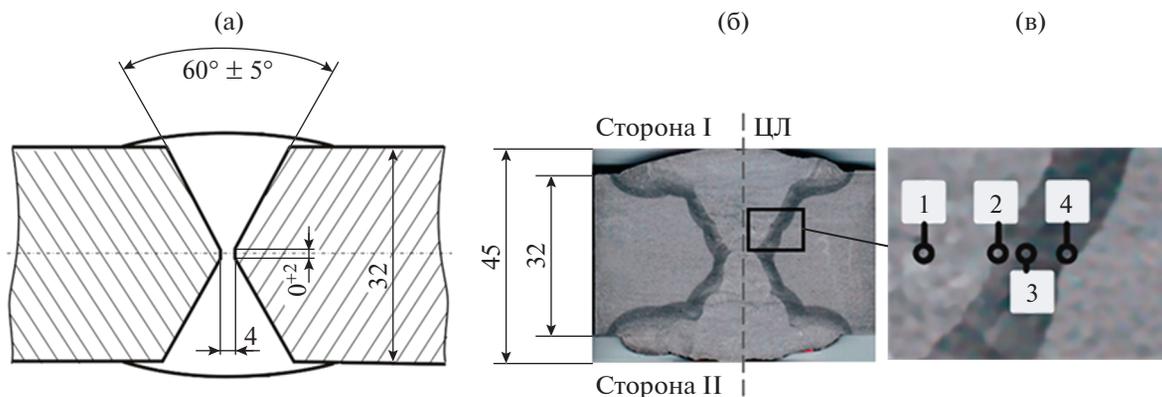


Рис. 1. Сварное X-образное соединение, а – схема разделки кромок, б – поперечное сечение шва (ЦЛ – центральная линия сечения шва), в – расположение областей исследования структуры. Размеры даны в миллиметрах.

1. Металл шва 2. ЛС и крупнозернистая ЗТВ 3. Мелкозернистая ЗТВ 4. Межкритическая ЗТВ

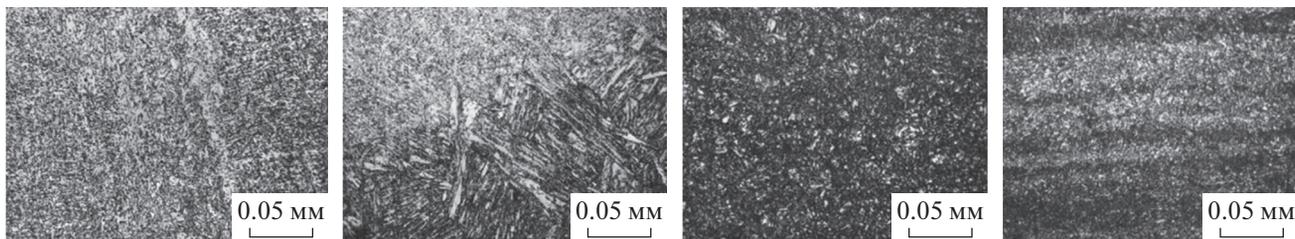


Рис. 2. Микроструктура металла шва и зоны термического влияния (ЗТВ), указанных на рис. 1в. ЛС – линия сплавления.

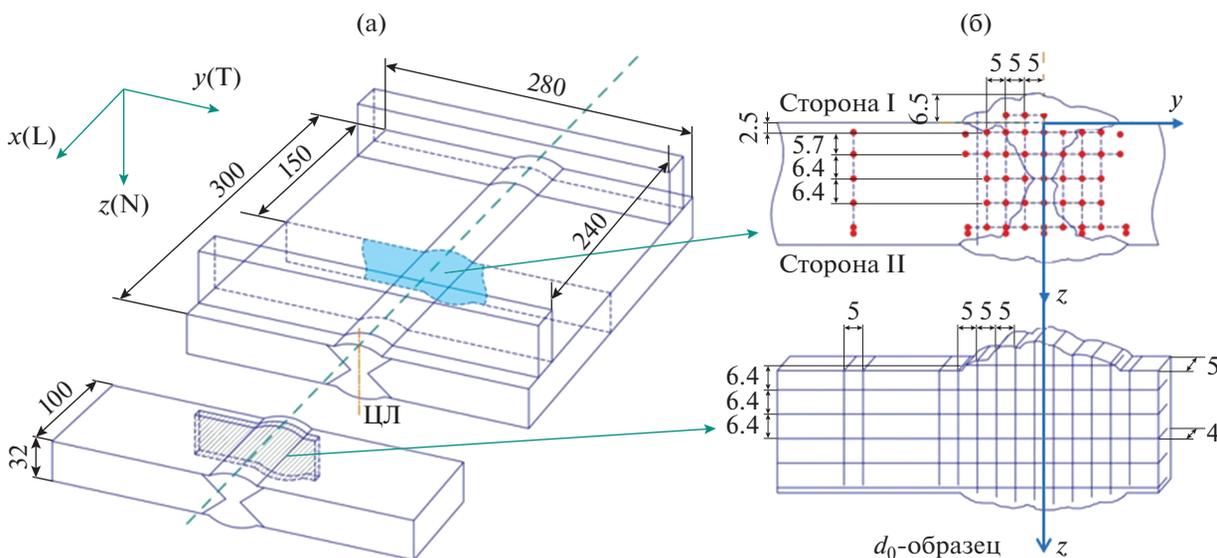


Рис. 3. (а) Схема пластины со сварным швом с закреплениями (ПЗ); (б) схема точек измерения методом ДН (сверху) и схема d_0 -образца (снизу). Размеры даны в миллиметрах. ЦЛ – центральная линия сечения шва.

Таким образом, для исследований методом ДН были приготовлены 4 образца в виде пластин размерами $280 \times 300 \times 32$ со сварным швом в середине (рис. 3а): два с закреплениями (ПЗ, ПЗТ) и два без закреплений (ПС, ПСТ).

Измерение напряжений методом дифракции нейтронов. Нейтрон-дифракционный метод измерения напряжений основан на точном измерении межплоскостного расстояния d в кристаллической решетке материала. Согласно закону Вульфа–Брэгга $2d \sin \theta = n\lambda$ (n – целое число) на нейтронном дифрактометре с постоянной длиной волны нейтронов λ межплоскостное расстояние d может быть определено путем точного измерения углового положения дифракционного пика 2θ . Изменение межплоскостного расстояния Δd приводит к сдвигу углового положения дифракционного пика $\Delta 2\theta$. Решеточная деформация ϵ определяется по сдвигу дифракционного пика [2]:

где d , θ и d_0 , θ_0 межплоскостное расстояние и угол дифракции Брэгга, соответственно, в напряженном и ненапряженном образце.

$$\epsilon = \frac{d - d_0}{d_0} = -(\theta - \theta_0) \operatorname{ctg} \theta_0,$$

где d , θ и d_0 , θ_0 межплоскостное расстояние и угол дифракции Брэгга, соответственно, в напряженном и ненапряженном образце.

Измеряются деформации в трех взаимно-перпендикулярных направлениях (x , y , z) и, пользуясь обобщенным законом Гука, определяются напряжения в этих направлениях [2]:

$\sigma_i = E[(1 - 2\nu)\epsilon_i + \nu(\epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z)] / (1 + \nu)(1 - 2\nu)$, где $i = x, y, z$; E и ν , соответственно, модуль Юнга и коэффициент Пуассона. Компоненты напряжений в направлении x , y и z определены как продольная (L), поперечная (T) и нормальная (N), как показано на рис. 3. В эксперименте измеряет-

ся дифракция от сравнительно малого пробного объема (ПО), который выделяется в образце с помощью щелей в кадмиевых экранах, установленных в падающем и отраженном пучках нейтронов. В каждой точке в образце измеряется деформация/напряжение, усредненное по ПО.

Исследование остаточных напряжений проводили на стресс-дифрактометре СТРЕСС на реакторе ИР-8 (максимальная мощность 8 МВт) НИЦ “Курчатовский институт” при мощности реактора 6 МВт. Благодаря использованию оригинальной схемы монохроматизации, возможности прибора для измерения напряжений на глубине (50 в стали при пробном объеме 80 мм³ и времени измерения 1 ч) сравнимы с возможностями других современных приборов на более мощных реакторах [18, 19]. Двойной монохроматор PG(002)/Si(220) из пиролитического графита и фокусирующего идеального монокристалла кремния выводит монохроматические нейтроны с фиксированной длиной волны $\lambda = 0.156$ нм, которая оптимальна для измерения напряжений на глубине в ферритной стали [20]. Использовали дифракционный пик (112) ОЦК-решетки ферритной стали ($2\theta \approx 82^\circ$), который наименее чувствителен к микронапряжениям [2]. ПО задавали щелями шириной 3 в кадмиевых экранах, установленных в падающем и отраженном нейтронных пучках. Высота щели в падающем пучке была 20 (ПО = 3 × 3 × 20) при измерении нормальной (z) и поперечной (y) компонент и 5 (ПО = 3 × 3 × 5) при измерении продольной (x) компоненты. В обоих случаях пространственное разрешение вдоль толщины шва было 4. Распределение напряжений по толщине измеряли в середине пластины, в поперечном сечении шва, в точках, указанных на рис. 3б. Заметим, что $y = 0$ соответствует ЦЛ, а $z = 0$ соответствует поверхности пластины (Сторона I) на глубине 6.5 от поверхности шва при $y = 0$.

Свободный от напряжений образец для измерения d_0 (d_0 -образец) был приготовлен с помощью электроэрозионной резки проволокой диаметром 0.25 (рис. 3). Из каждой отрезанной от сварных соединений части длиной 100 была вырезана пластина толщиной 5 и была приготовлена обычная “гребенка” [2] с зубьями ($\sim 40(z) \times 5(x) \times 5(y)$) вдоль нормального (z) направления. Затем в этой гребенке для уменьшения напряжений в зубьях длиной ~ 40 [21] было сделано несколько надрезов (шириной 0.25 и глубиной 4) вдоль поперечного (y) направления перпендикулярно зубьям. Такая двумерная гребенка использовалась как d_0 -образец.

Для расчетов напряжений использовали значения модуля Юнга $E_{112} = 225$ ГПа и коэффициента Пуассона $\nu_{112} = 0.28$, соответствующие отражающим плоскостям (112) ферритной стали [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Остаточные напряжения в образцах с закреплениями. На рис. 4 представлены распределения продольных (L) и поперечных (T) напряжений по толщине в пластинах ПЗ и ПЗТ на расстояниях $y = 0, \pm 5, \pm 10, \pm 15$ от ЦЛ. На рис. 5 представлены двумерные картограммы распределения напряжений в этих пластинах, построенные по всем измеренным точкам.

В пластине ПЗ (рис. 4а, 5а) распределение продольных и поперечных напряжений близко к симметричному относительно ЦЛ, хотя различие в величине напряжений в некоторых симметричных точках значительно. Максимумы растягивающих продольных и поперечных напряжений расположены в металле шва на глубине $z = 2.5$ и $z = 27.5$ (~ 10 от поверхностей шва) по обе стороны ($y = \pm 5$) от ЦЛ.

Ближе к поверхностям ($z = -0.25; z = 29$) и середине толщины шва они уменьшаются. Наибольшее значение растягивающих продольных напряжений 800 МПа наблюдалось в первой половине толщины шва на Стороне I ($z = 2.5, y = 5$). На глубине 7.5 вдоль ЦЛ наблюдается локальный минимум продольных растягивающих напряжений ~ 270 МПа. С удалением от ЦЛ локальный минимум смещается из первой половины толщины во вторую: от $z = 7.5$ при $y = 0$ до $z = 20$ при $y = \pm 15$. При этом значение минимума уменьшается от 270 МПа при $y = 0$ до нуля при $y = \pm 10$, и далее напряжения переходят в сжимающие до -200 МПа при $y = \pm 15$. Растягивающие поперечные напряжения с максимумами 400 МПа заметно ниже, чем продольные. Сжимающие поперечные напряжения значительно выше, чем продольные, с максимумом -400 МПа в широкой области ($-10 \leq y \leq 10$) в первой половине толщины шва ($z = 7.5$).

После термообработки напряжения значительно уменьшились (рис. 4б, 5б). При этом, в целом, растягивающие и сжимающие напряжения остались, соответственно, растягивающими и сжимающими. Максимальные растягивающие продольные напряжения уменьшились до 270 МПа, а максимальные сжимающие поперечные напряжения до -170 МПа.

Остаточные напряжения в образцах без закреплений. На рис. 6 представлены двумерные картограммы распределения напряжений в пластинах ПС и ПСТ, построенные по результатам нейтронных измерений. В пластине ПС (рис. 6а) так же, как и в пластине ПЗ (рис. 5а) распределение продольных и поперечных напряжений близко к симметричному относительно ЦЛ и явно асимметрично относительно середины толщины шва.

В целом, распределение продольных напряжений имеет сходство с распределением напряжений

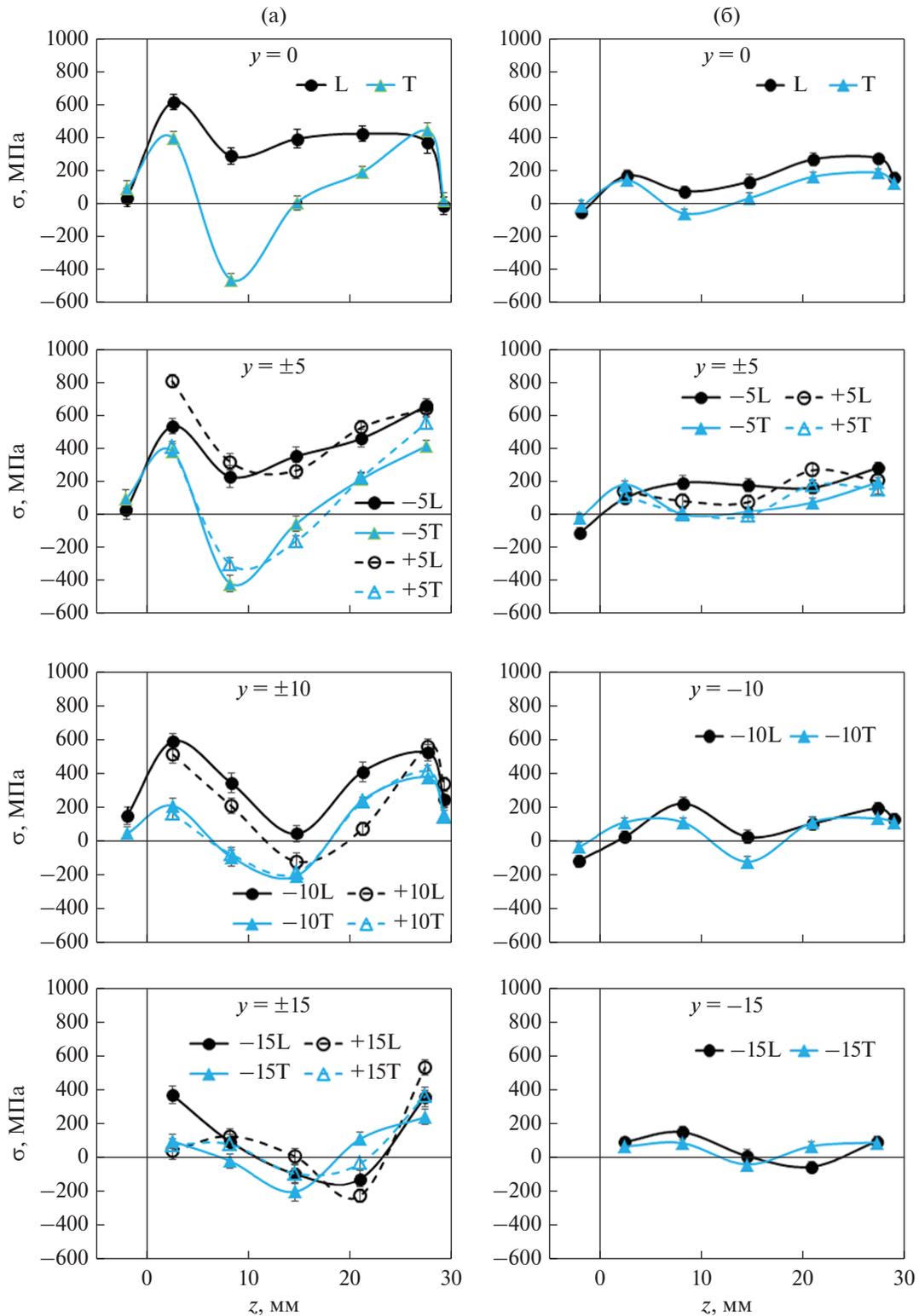


Рис. 4. Распределение продольных (L) и поперечных (T) напряжений по толщине в пластине ПЗ (а) и ПЗТ (б) на расстояниях $y = 0, \pm 5, \pm 10, \pm 15$ от ЦЛ.

в пластине ПЗ, однако по величине они значительно ниже. Пиковое значение (530 МПа) наблюдается вблизи поверхности в первой половине толщины

шва на Стороне I ($z = 2.5, y = 5$). Так же, как и в пластинах ПЗ растягивающие поперечные напряжения ниже, чем продольные.

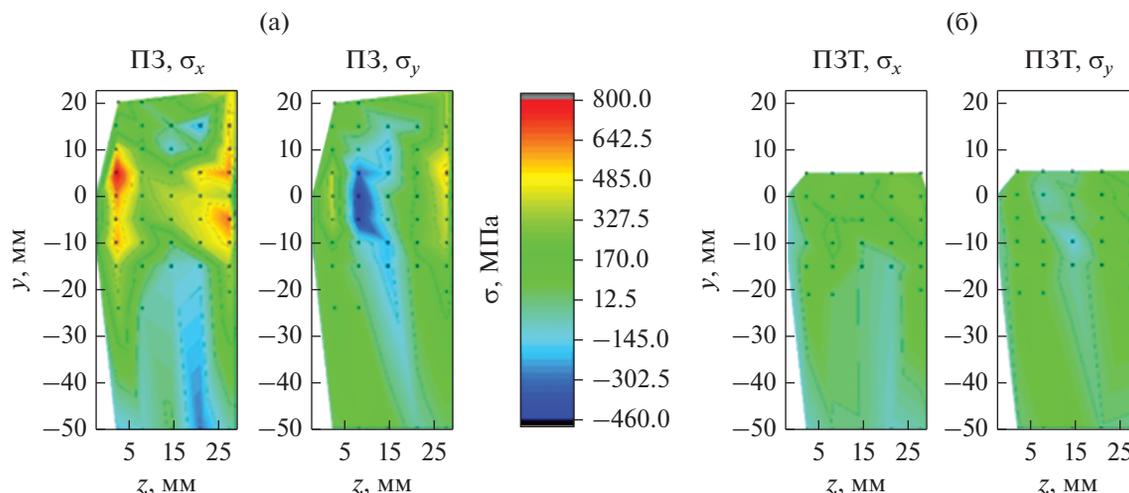


Рис. 5. Двумерная картограмма распределения продольных (σ_x) и поперечных (σ_y) напряжений в пластинах ПЗ (а) и ПЗТ (б).

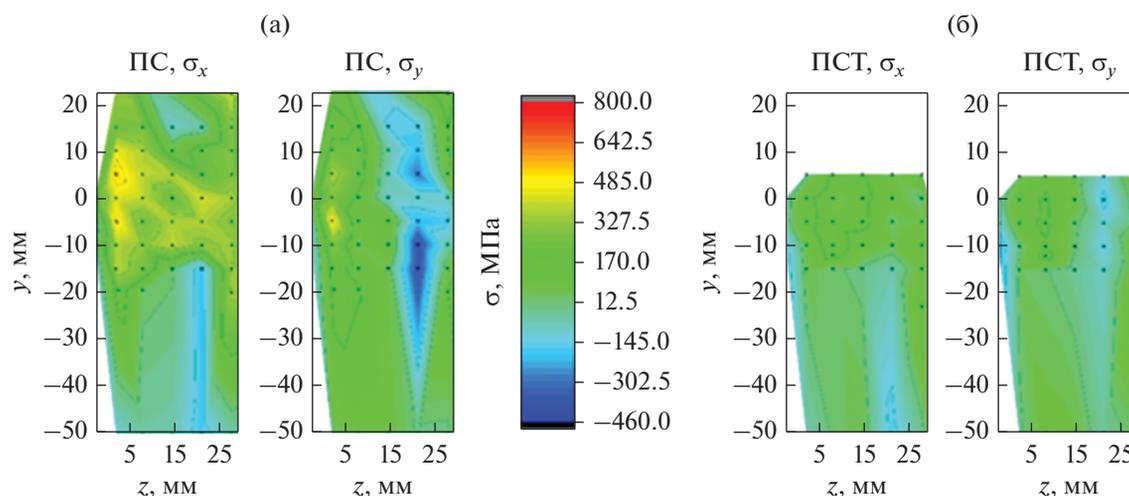


Рис. 6. Двумерная картограмма распределения продольных (σ_x) и поперечных (σ_y) напряжений в пластинах ПС (а) и ПСТ (б).

В отличие от пластины ПЗ (рис. 5а), в пластине ПС (рис. 6а) сравнительно большая область сжимающих поперечных напряжений с пиковым значением -400 МПа расположена во второй половине толщины шва, а не в первой.

После термообработки в пластине ПСТ (рис. 6б) напряжения значительно уменьшились. Максимальные растягивающие (продольные) напряжения уменьшились до 220 МПа, а максимальные сжимающие (поперечные) напряжения до -170 МПа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сварной шов с X-образной разделкой кромок геометрически симметричен относительно центральной линии сечения шва и середины толщи-

ны и может рассматриваться как два V-образных шва с корнем в середине толщины. Поэтому можно было ожидать некоторое сходство и различие в распределении напряжений в X- и V-образных сварных швах. Распределение продольных и поперечных напряжений близко к симметричному относительно ЦЛ (рис. 5а, 6а), что согласуется с результатами работы [16] и характерно для V-образных сварных швов [9–15]. Распределение напряжений явно асимметрично относительно середины толщины шва, поскольку первая и вторая половина толщины свариваются при различных ограничивающих условиях.

В пластине ПЗ (рис. 5а) максимальные растягивающие продольные напряжения наблюдаются в металле шва вблизи поверхностей пластин по

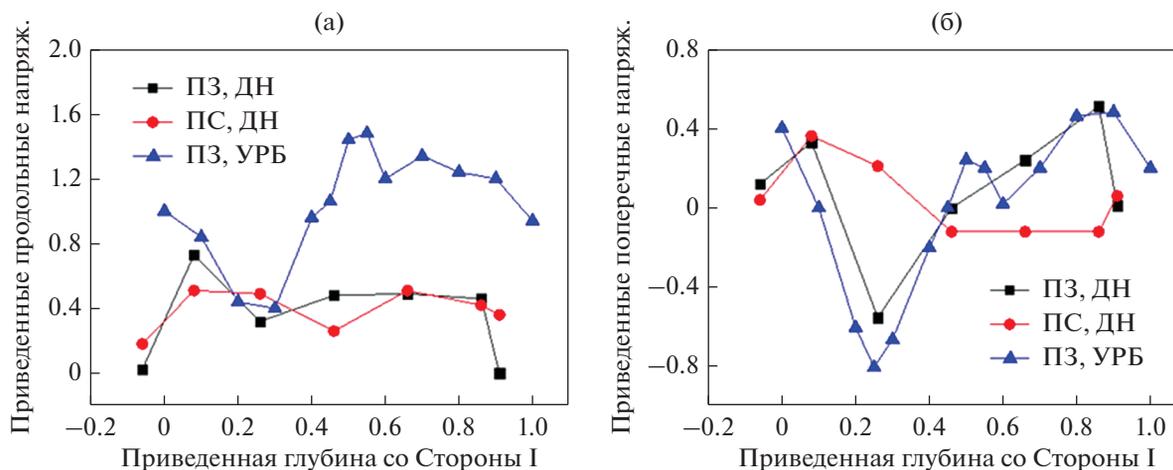


Рис. 7. Распределения продольных (а) и поперечных (б) напряжений по толщине шва вдоль ЦЛ в пластинах ПЗ и ПС, полученные методами ДН и УРБ [16].

обе стороны от ЦЛ. Они постепенно уменьшаются с приближением к середине толщины шва. Во всей области металла шва продольные напряжения являются растягивающими. Они уменьшаются с удалением от ЦЛ и переходят в сжимающие напряжения на расстоянии ± 15 от ЦЛ в основном металле во второй половине толщины шва. Пиковое значение продольных напряжений (800 МПа) в первой половине толщины, близко к пределу текучести металла шва (820 МПа). Однако эффективное напряжение по Мизесу (560 МПа), рассчитанное с использованием измеренных значений продольной, поперечной и нормальной компонент напряжений, составляет около 68% от предела текучести. В целом, распределения продольных напряжений в пластинах ПЗ и ПС схожи (рис. 5а, б). Однако в пластине ПС продольные напряжения меньше (пиковое значение 530 МПа), и нет четких максимумов на Стороне II.

Распределение поперечных напряжений имеет четкую асимметрию относительно середины толщины шва (рис. 5а, б) и зависит от наличия или отсутствия ребер жесткости. В пластинах ПЗ область максимальных сжимающих напряжений (-400 МПа) находится в первой половине толщины шва, а в пластинах ПС – во второй половине. В целом, в обеих пластинах растягивающие продольные напряжения больше, чем поперечные, что согласуется с результатами работы [16]. Более высокие продольные напряжения по сравнению с поперечными характерны для V-образных сварных швов [13, 22, 23]. Эксперименты [22] показали, что продольные напряжения увеличиваются с увеличением длины шва. Поперечные и нормальные напряжения значительно меньше и слабо зависят от длины шва. Возможно, это объясняется тем, что жесткость пластины в продольном направлении выше, чем в поперечном.

В отличие от работы [16], выполненной методом УРБ, в данной работе не обнаружены максимумы продольных и поперечных напряжений в середине толщины шва. Напротив, вблизи середины толщины шва напряжения уменьшаются. В результате отжига предыдущих валиков при нанесении последующих можно ожидать уменьшение напряжений в корне шва [13].

Неожиданно низкие напряжения ($\sim 10\%$ предела текучести металла шва) наблюдались в усилении вблизи поверхностей швов (рис. 4, 5а, б). В отличие от этого в работах [13, 16] на поверхности и вблизи поверхности металла шва наблюдались большие напряжения близкие к пределу текучести. Сравнительно небольшие напряжения ($\sim 30\%$ предела текучести основного металла) под точками примыкания усиления шва к основному металлу плохо согласуются с большими напряжениями, измеренными в этих точках методом УРБ ($\sim 140\%$ предела текучести основного металла) в X-образном сварном шве [16] и методом ДН ($\sim 100\%$ предела текучести основного металла) в V-образном сварном шве [13]. Возможно, низкие напряжения в этих точках связаны с относительно большими размерами усиления.

На рис. 7 представлены распределения остаточных напряжений по толщине шва вдоль ЦЛ, полученные в данной работе методом ДН и в работе [16] методом УРБ. Для сравнения распределения напряжений в швах разной толщины и из разных материалов на графиках указаны глубины, приведенные к толщине сварного шва, а напряжения, приведенные к пределу текучести соответствующего металла шва. Имеется большое различие в распределении продольных напряжений, полученных разными методами (рис. 7а). Оба метода дают растягивающие продольные напряжения вдоль ЦЛ, однако напряжения, полу-

ченные методом УРБ значительно выше и в некоторых точках на 50% превышают предел текучести. Следует указать, что помимо различий в толщине и материале шва имеются другие различия между образцами, изученными в данной работе и работе [16], которые могут быть причиной различий продольных напряжений. В образцах работы [16] предел текучести основного металла был ниже, чем предел текучести металла шва (360 и 500 МПа, соответственно). В наших образцах было обратное: соответственно 1040 и 820 МПа. Теплообразование при сварке в наших образцах и образцах работы [16] было также различным: ~ 1.4 и ~ 3 кДж мм⁻¹, соответственно. Учитывая большое расхождение в распределении продольных напряжений, было неожиданным большое сходство в распределении поперечных напряжений (рис. 7б), если не учитывать локальный максимум в корне шва в работе [16]. Видимо, поперечные напряжения менее чувствительны к параметрам сварки и более чувствительны к наличию или отсутствию ребер жесткости.

Сравнение пластин до и после термообработки показывает, что после термообработки напряжения значительно уменьшились, но растягивающие и сжимающие напряжения остались, соответственно, растягивающими и сжимающими.

Так же, как и в не отожженных образцах локальные максимумы напряжений в середине толщины сварного шва, в отличие от работы [16], обнаружены не были. Продольные напряжения остались более высокими, чем поперечные. В пластине с ребрами жесткости максимальные растягивающие продольные напряжения 270 МПа (33% предела текучести металла шва) выше, чем в пластине без ребер жесткости 220 МПа и согласуется с результатами (28% предела текучести металла шва), полученными в работе [16].

ВЫВОДЫ

Впервые неразрушающим методом дифракции нейтронов проведено исследование влияния закрепления и термообработки на распределение остаточных напряжений в стальном X-образном сварном шве. Результаты проведенных исследований позволяют сделать следующие выводы:

1. Распределение напряжений в X-образном сварном шве близко к симметричному относительно центральной линии сечения шва и явно асимметрично относительно середины толщины шва.
2. Имеется сходство в распределении продольных растягивающих напряжений в пластинах с закреплениями и без закреплений. В обеих пластинах имеются два максимума вблизи поверхности на Стороне I в металле шва по обе стороны от центральной линии сечения шва. В пластине с закреплениями пиковое значение продольных на-

пряжений 800 МПа (98% предела текучести металла шва) выше, чем в пластине без закреплений 530 МПа (65% предела текучести металла шва).

3. Распределение поперечных напряжений сильно зависит от наличия или отсутствия закрепления. В пластине с закреплениями область максимальных сжимающих (поперечных) напряжений (-400 МПа) находится в первой половине толщины шва, а в пластине без закреплений – во второй.

4. Остаточные напряжения в усилении (10% предела текучести металла шва) и под точками примыкания усиления к основному металлу (30% предела текучести основного металла) значительно ниже, чем пределы текучести соответствующих металлов.

5. После термообработки максимальные растягивающие (продольные) и сжимающие (поперечные) напряжения значительно уменьшились, однако они остались, соответственно, растягивающими и сжимающими. В пластине с закреплениями максимальное растягивающее продольное напряжение 270 МПа (33% предела текучести металла шва) несколько ниже, чем в пластине без закреплений 220 МПа (27% предела текучести металла шва). Максимальные сжимающие поперечные напряжения (-170 МПа) одинаковы в обеих пластинах.

Работа выполнена на оборудовании уникальной научной установки “Нейтронный исследовательский комплекс на базе реактора ИР-8”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Withers P.J., Bhadeshia H.K.* Residual Stress – II: Nature and Origins // *Mater. Sci. Technol.* 2001. V. 17. P. 366–375.
2. *Hutchings M.T., Withers P.J., Holden T.M., Lorentzen T.* Introduction to the Characterization of Residual Stress by Neutron Diffraction. 1st ed. Taylor and Francis. London, 2005. 434 p.
3. *Mochizuki M.* Control of welding residual stress for ensuring integrity against fatigue and stress–corrosion cracking // *Nucl. Eng. Des.* 2007. V. 237. P. 107–123.
4. *Winzer N., Atrens A., Dietzel W., Raja V.S., Song G., Kainer K.U.* Characterisation of Stress Corrosion Cracking (SCC) of Mg–Al Alloys // *Mater. Sci. Eng. A.* 2008. V. 488. № 1–2. P. 339–351.
5. *Barsoum Z., Barsoum I.* Residual stress effects on fatigue life of welded structures using LEFM // *Eng. Fail. Anal.* 2009. V. 16. P. 449–467.
6. *Doremus L., Cormier J., Villechaise P., Henaff G., Nadot Y., Pierret S.* Influence of Residual Stresses on the Fatigue Crack Growth From Surface Anomalies in a Nickel-Based Superalloy // *Mater. Sci. Eng. A.* 2015. V. 644. P. 234–246.
7. *Cheng X., Fisher J.W., Prask H.J., Gnäupel-Herold T., Yen B.T., Roy S.* Residual stress modification by post-weld treatment and its beneficial effect on fatigue

- strength of welded structures // *Int. J. Fatigue*. 2003. V. 25. P. 1259–1269.
8. *Xu M., Chen J., Lu H., Xu J., Yu C., Wei X.* Effects of Residual Stress and Grain Boundary Character on Creep Cracking in 2.25Cr–1.6W Steel // *Mater. Sci. Eng. A*. 2016. V. 659. P. 188–197.
 9. *Woo W., Em V.T., Mikula P., An G.B., Seong B.* Neutron diffraction measurements of residual stresses in a 50mm thick weld // *Mater. Sci. Eng. A*. 2011. V. 528. P. 4120–4124.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.02.009>
 10. *Paradowska A.M., Price J.W.H., Finlaison T.R., Rogge R.B., Donaberger R.L., Ibrahim R.* Comparison of neutron diffraction measurements of residual stress of steel butt welds with current fitness-for-purpose assessments // *J. Pres. Ves. Technol. Trans. ASME*. 2010. V. 132. P. 051503-7.
 11. *Woo W., An G., Kingston E., Dewald A., Smith D., Hill M.R.* Through-thickness distributions of residual stresses in two extreme heat-input thick welds: a neutron diffraction, contour method and deep hole drilling study // *Acta Mater*. 2013. V. 61. P. 3564–3574.
 12. *Smith D.J., Zheng G., Hurrell P.R., Gill C.M., Pellereau B.M.E., Ayres K., Goudar D., Kingston E.* Measured and Predicted Residual Stresses in Thick Section Electron Beam Welded Steels // *Int. J. Pres. Ves. Pip.* 2014. V. 120–121. P. 66–79.
 13. *Alipooramirabad H., Paradowska A., Ghomashchi R., Kotousov A., Reid M.* Quantification of Residual Stresses in Multi-Pass Welds Using Neutron Diffraction, // *J. Mater. Process. Technol.* 2015. V. 226. P. 40–49.
 14. *Jiang W., Woo W., Wan Y., Luo Y., Xie X., Tu S.T.* Evaluation of through-thickness residual stresses by neutron diffraction and finite-element method in thick weld plates // *J. Pressure Vessel Technol.* 2017. V. 139. №3. P. 031401-11.
 15. *Wan Y., Jiang W., Lu J., Sun G., Kim D.K., Woo W., Tu S.T.* Weld residual stresses in a thick plate considering back chipping: neutron diffraction, contour method and finite element simulation study // *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. V. 699. P. 62–70.
 16. *Smith D.J., Garwood S.J.* Influence of postweld heat treatment on the variation of residual stresses in 50 mm thick welded ferritic steel plates // *Int. J. Pres. Ves. Pip.* 1992. V. 51. P. 241–256.
 17. *Shim Y., Feng Z., Lee S., Kim D., Jaeger J., Parritan J.C., Tsai C.L.* Determination of residual stresses in thick-section weldments // *Welding Research Supplement I*. 1992. V. 71. P. 305–312.
 18. *Эм В.Т., Балагуров А.М., Глазков В.П., Карпов И.Д., Микюла Р., Мирон Н.Ф., Соменков В.А., Сумин В.В., Шарун Ж., Шушунув М.Н.* Двойной монохроматор для нейтронной стресс-дифрактометрии // *ПТЭ*. 2017. № 4. С. 75–81. [*Em V.T., Balagurov A.M., Glazkov V.P., Karpov I.D., Mikula P., Miron N.F., Somenkov V.A., Sumin V.V., Šaroun J., Shushunov M.N.* A double-crystal monochromator for neutron stress diffraction // *Instr. exper. techn.* 2017. 60(4). P. 526–532.]
<https://doi.org/10.7868/S003281621704004>
 19. *Em V.T., Karpov I.D., Somenkov V.A., Glazkov V.P., Balagurov A.M., Sumin V.V., Mikula P., Šaroun J.* Residual stress instrument with double-crystal monochromator at research reactor IR-8 // *Physica B: Condensed Matter*. 2018. V. 551. P. 413–416.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.02.042>
 20. *Woo W., Em V.T., Seong B., Shin E., Mikula P., Joo J., Kang M.* Effect of wavelength-dependent attenuation on neutron diffraction stress measurements at depth in steels // *J. Appl. Cryst.* 2011. V. 44. P. 747–754.
<https://doi.org/10.1107/S0021889811018899>
 21. *Ganguly S., Edwards L., Fitzpatrick M.E.* Problems in using a comb sample as a stress-free reference for the determination of welding residual stress by diffraction // *Mater. Sci. Eng. A*. 2011. V. 528. P. 1226–1232.
 22. *Ohms C., Hornak P., Wimpory R., Youtsos A.G.* Residual stress analyses based on neutron diffraction in double-V butt welded steel plates // *J. Neutron Res.* 2003. V. 11. P. 273–276.
 23. *Suzuki H., Holden T.M.* Neutron diffraction measurements of stress in an austenitic butt weld // *J. Strain Analysis*. 2006. V. 41. № 8. P. 575–581.

**ПРОЧНОСТЬ
И ПЛАСТИЧНОСТЬ**

УДК 539.389.2

СТРУКТУРНОЕ УПРОЧНЕНИЕ БЫСТРОРЕЖУЩЕЙ СТАЛИ

© 2022 г. И. К. Купалова*

АО «ВНИИИНСТРУМЕНТ», ул. Семеновская Б., 49, Москва, 107023 Россия

*e-mail: konst_k@bk.ru

Поступила в редакцию 16.05.2022 г.

После доработки 17.06.2022 г.

Принята к публикации 20.06.2022 г.

Проведено сопоставление упрочнения (и соответственно тонкой структуры и свойств) быстрорежущих сталей, достигнутого в результате дополнительного легирования кобальтом, термомеханической обработки или высокотемпературного поэтапного отпуска. Показано, что поэтапный сокращенный высокотемпературный отпуск в интервале температур 610–630°C, который неравноценен регламентированному отпуску при 560°C, два раза по одному часу, создает оптимальное структурное состояние стали для обеспечения ее высоких эксплуатационных свойств и является наименее длительным, трудоемким и энергоемким.

Ключевые слова: быстрорежущая сталь, диффузия, структура, термообработка, упрочнение

DOI: 10.31857/S0015323022090078

В настоящей работе рассматриваются три способа упрочнения быстрорежущей стали (БС) за счет изменения ее структурного состояния: дополнительным легированием кобальтом; включением еще одного этапа в цепочку термической обработки – деформацию после аустенитизации при температуре 1100°C (ВТМО) или при 600°C (НТМО); использованием при термической обработке высокотемпературного поэтапного трехкратного отпуска в интервале температур 610–630°C, неравнозначного отпуску при 560°C, с выдержками, равными выдержке при аустенитизации.

Легирование кобальтом. Кобальт – единственный не карбидообразующий дополнительно легирующий элемент БС, однако существенно положительно влияющий на превращения аустенита и специальных карбидов при отпуске стали [1–3].

Экстраполяция полученных впервые в мире сравнительных данных по диффузионной подвижности вольфрама и углерода в гамма-фазе сталей Р9К10 (0.94% С; 4.10% Cr; 9.50% W; 2.10% V; 9.70% Co) и Р9 (0.89% С; 4.00% Cr; 8.50% W; 2.10% V) показала, что при температуре отпуска 560°C кобальт увеличивает примерно на порядок (с 2.4×10^{-19} до 1.9×10^{-18} см²/с) коэффициент диффузии вольфрама, а также, но менее значительно, и углерода. Именно этим фактом объясняются ускоренный распад остаточного аустенита при отпуске и сдвиг влево С-образной диаграммы переохлажденного аустенита кобальтовых БС.

Впервые разработана методика разделения потоков объемной и граничной диффузии, что дало возможность разделить и определить параметры объемной и граничной диффузии вольфрама в альфа-фазе сталей Р9К10 и Р9 и их матриц Р9К10_{мм} (0.03% С; 2.60% Cr; 1.90% W; 0.50% V; 9.90% Co) и Р9_{мм} (0.04% С; 2.40% Cr; 2.00% W; 0.30% V) (приведенные составы соответствуют составам альфа-твердых растворов этих сталей в отожженном состоянии – т.е. без учета карбидов).

Одновременно получено, что подвижность вольфрама по границам зерен альфа-фазы примерно на четыре порядка выше, чем по объему зерна. Кобальт, как и карбиды, снижает диффузионную подвижность вольфрама по границам зерен альфа-фазы. Проведенные расчеты показали, что с повышением температуры отпуска БС, энергия E границ ферритных зерен повышается и при 560°C составляет для Р9К10 – 840 эрг/см²; для Р9 – 880 эрг/см²; для Р9К10_{мм} – 980 эрг/см², что свидетельствует о том, что кобальт является поверхностно активным элементом в этих сталях. Расчеты, проведенные по экспериментальным данным о количестве выделенных при отпуске карбидов, показали, что среднее полученное значение Q энергии активации процесса выделения карбидов в стали Р9 составляет $Q = 37$ ккал/г-атом, что близко полученному нами значению энергии активации диффузии вольфрама по границам зерен феррита $Q = 41.8$ ккал/г-атом этой же стали.

Кобальт, уменьшая величину энергии границ зерен феррита, снижает работу образования заро-

дышей карбидов и увеличивает их число. Будучи поверхностно активным элементом БС, кобальт по теории Архарова абсорбируется на поверхности выделившихся карбидов и тем самым затрудняет их начальный рост. Пониженная диффузия вольфрама и углерода в альфа-фазе в присутствии кобальта в дальнейшем снижает коагуляцию этих специальных карбидов, тем самым создавая повышенную красностойкость кобальтовых БС.

Влияние термомеханической обработки (ТМО). Долгие годы считалось [1, 4], что высокотемпературная термомеханическая обработка БС приводит к существенному выделению карбидов при деформации, т.е. обеднению углеродом и легирующими элементами аустенита, и, следовательно, при последующем охлаждении образующийся мартенсит будет недолегирован, что ведет соответственно к потере эксплуатационных свойств БС – твердости и красностойкости.

Экспериментально было показано оригинальным методом скоростной рентгеновской съемки с использованием высокотемпературной приставки, что параметры решетки аустенита БС Р18 (0.69% С; 4.10% Cr; 1.13% V; 0.12% Мо; 18.20% W) и Р6М5 (0.79% С; 4.23% Cr; 1.77% V; 5.00% Мо; 6.06% W) при нагреве в интервале температур 700–1200°C с выдержкой менее 80 с не изменяют своих значений. Деформация с $\xi = 50\%$ на радиально-ковочной машине сталей Р18 и Р6М5 при жестком соблюдении температурно-временного режима полностью подтвердила возможность проведения ВТМО БС без потери красностойкости [5, 6] при достижении повышенных механических свойств (табл. 1).

Исследования сверл $\varnothing 8.0$ мм из стали Р6М5 при сверлении стружечных отверстий круглых плашек М11х1 из стали ХВСГ (НВ 212–217) показали, что в лабораторных условиях ($V = 13.5$ м/мин; $S_0 = 0.1$ мм/об.) стойкость инструмента после ВТМО при 1100°C увеличивается в 1.7 раза, а после НТМО при 600°C – в 1.5 раза по сравнению со стойкостью сверл после регламентированной термообработки.

Повышение механических свойств стали Р6М5 и соответственно стойкости сверл из нее после упрочнения ТМО можно объяснить существенными изменениями структурного состояния стали в результате деформации (табл. 1). Выдержка без деформации при 1100°C после аустенизации при 1230°C полностью препятствует выделению при охлаждении карбидов цементитного типа M_3C при сохранении в структуре 3–7 об. % остаточного аустенита в противоположность наличию после стандартной закалки стали Р6М5 без отпуска определенного количества пластинок M_3C , обнаруживаемого несколькими методами – дифракционной электронной микроскопией и ЯГРС. Однако эта выдержка вызывает выделение

высокодисперсных частиц МС в виде сыпи в мартенсите. Деформация со степенью 50% без отпуска, также как и одна выдержка, препятствует, но слабее, распаду остаточного аустенита и затрудняет выделение пластин цементита M_3C . Однако деформация способствует значительному выделению карбидов типа МС глобулярной формы, размером ~ 80 Å, возможно за счет ускоренной диффузии углерода при деформации, как ранее было получено экспериментально [3].

Двухразовый часовой отпуск при 560°C после выдержки при 1100°C без деформации приводит к заметному измельчению специальных карбидов МС со 100 до 50 Å и игольчатых M_2C в несколько раз с 250 до 50 Å, а также M_7C , и к существенному до двух раз увеличению длины пластин цементита M_3C . В то время как деформация со степенью 50% при 1100°C и затем двукратный отпуск при 560°C ведут к практически полному отсутствию карбидов M_3C , M_2C и M_7C (см. табл. 1). Именно этим фактом – полным отсутствием в структуре пластинчатых и игольчатых карбидных частиц, можно объяснить существенное повышение прочности и вязкости стали Р6М5 после ВТМО и соответственно повышение стойкости сверл из нее, причем при полном отсутствии поломок, как и после НТМО, тогда как после регламентированной термообработки около 50% сверл выходят из строя из-за поломок.

Усовершенствование термообработки. Нами впервые было обнаружено, что только выдержка при 600°C при охлаждении с температуры аустенизации стали Р6М5 существенно влияет на карбидообразование как до отпуска, так и при последующем отпуске при 560°C, 1 ч \times 2 раза. В отпущенном состоянии специальные вторичные карбиды оказываются более дисперсны: глобулярные МС < 50 Å (вместо 50–100 Å); менее короткие игольчатые $M_2C < 50$ Å (вместо 250 Å), при одновременно существенно более длинных пластинах цементита $M_3C < 4000$ Å (вместо 1000 Å). Наблюдаются и отдельные рефлексии, возможно, карбидов $M_{23}C_6$. Цементит, забирая для своего образования углерод из твердого раствора (аустенита и мартенсита), тем самым затрудняет и замедляет образование и коагуляцию специальных карбидов МС и M_2C , которые совместно с избыточными карбидами и создают основные параметры БС – ее вторичную твердость, красностойкость и прочность. Цементит является как бы той фазой, которая косвенно вносит существенный вклад в создание этих основополагающих свойств БС.

Обнаруженный факт оказался очень своевременным и был нами использован для создания оригинальной технологии термообработки БС. При этом главным было обеспечить оптимальное фазово-структурное состояние стали, приводя-

Таблица 1. Структура и свойства стали Р6М5 после ТМО

Обработка	Параметры								
	количество остаточного аустенита, % об.	удельное электросопротивление, мкОм/см	коэффициентная сила, эрс	твердость красностойкость $K_{r4ч}^{620}$, HRC	прочность при изгибе $\sigma_{изг}$, МПа	ударная вязкость, КС, МДж/м ²	дисперсные карбиды, нм		
							М ₃ С, длина пластин	МС, диаметр	М ₂ С, длина ипл
Закалка с 1230°С без отпуска	22	74–77	82–87	–	–	–	–	–	–
Закалка с 1230°С и отпуск при 560°С 2 раза × 1 ч	0	56–58	48.5–50.5	$\frac{65.5(0.4)}{59.0(0.3)}$	3900 (340)	0.34 (0.05)	100	5–10	15–25
НТМО: закалка с 1230°С + деформация при 600°С с $\xi = 50\%$ + охлаждение без отпуска	25	71–73	86–88	–	–	–	–	–	–
НТМО: закалка с 1230°С + деформация при 600°С с $\xi = 50\%$ + охлаждение + отпуск при 560°С, 2 раза × 1 ч	0	55–57	58–60	$\frac{67.0(0.4)}{60.5(0.5)}$	4950 (410)	0.58 (0.09)	35	5	5
ВТМО: закалка с 1230°С + деформация при 1100°С с $\xi = 50\%$ + охлаждение без отпуска	3–7	66.5–68.5	90–92	–	–	–	–	–	–
ВТМО: закалка с 1230°С + деформация при 1100°С с $\xi = 50\%$ + охлаждение + отпуск при 560°С, 2 раза × 1 ч	0	54–55	52–54	$\frac{67.0(0.3)}{59.5(0.4)}$	5400 (460)	0.65 (0.10)	Практически нет	10–20	Практически нет

Таблица 2. Разрушающий крутящий момент сверл из стали Р6М5 (закалка на 10–11 балл зерна аустенита), $\times 10^{-4}$ Н м

Диаметр сверла, мм	Термообработка с отпуском при 560°C			Поэтапная упрочняющая термообработка		
	значения	среднее значение	отклонение от среднего	значения	среднее значение	отклонение от среднего
5	600; 500	640	+60 –140	700; 600	700	+100 –100
	700; 700; 700			800; 700; 700		
6	1400; 1300;	1320	+480 –320	1400; 1300;	1440	+160 –140
	1000; 1800; 1100			1600; 1600; 1300		

Таблица 3. Стойкость, износ и поломка сверл трех диаметров из стали Р6М5 после термообработки по новой технологии в сравнении с регламентированной термообработкой

Параметры	Режимы термообработки		Режимы испытаний сверл
	560°C, 2 раза \times 1	620°C, 2 раза \times 2 мин	
Диаметр сверл 6 мм			
% поломок	95	20	Скорость V – 33 м/мин Подача S_0 – 18 мм/об.
Стойкость, \bar{T} , %	100	181	
Диаметр сверл 7.9 мм			
% поломок	80	20	Скорость V – 36.2 м/мин Подача S_0 – 0.22 мм/об.
Стойкость, \bar{T} , %	100	250	
Диаметр сверл 8.5 мм			
Стойкость, \bar{T} , %	100	874	Скорость V – 87.37 м/мин Подача S_0 – 0.2 мм/об.
Средние величины износа, %			
h_z – по задней поверхности	100	98.5	
h_y – по уголкам	100	94.3	
$h_{пк}$ – по поперечной кромке	100	86.0	

шее к получению повышенной работоспособности инструмента, сравнимой с достигнутой при ТМО, в том числе к существенному понижению и даже исключению его поломки. Эту задачу требовалось решить самым экономичным способом – ведь легирование кобальтом или применение ТМО уже были известны, апробированы, но не получили массового применения или из-за сложности осуществления или из-за дороговизны.

Конечно только использование высокотемпературного, а значит укороченного по сравнению с часовыми отпусками режима могло быть решением этой проблемы. Высокотемпературный отпуск, равноценный обычному при 560°C, известен давно [7–9], но крайне редко использовался. Опираясь на полученные нами данные по карбидообразованию при выдержке при 600°C, был предложен следующий режим термообработки: ступенчатый нагрев с выдержкой до температуры аустенитизации, выдержка, ступенчатое с выдержкой охлаждение до комнатной температуры, отпуск при температуре на 5–20°C ниже высокотемпературного при 610–630°C, равноценного отпуску при 560°C, 1 ч, при этом длительность

выдержки на всех этапах термообработки устанавливается равной и двукратно уменьшенной по сравнению с соответствующей для высокотемпературного отпуска. Для полного превращения остаточного аустенита добавляется такой же третий отпуск с температурой и длительностью, равными параметрам первых двух отпусков [10]. Этот режим термообработки может быть осуществлен как на автоматической линии, так и вручную для небольших партий инструмента. Результаты сравнительных испытаний различного инструмента приведены в табл. 2, 3.

Как видно из представленных данных, все теоретические прогнозы повышения эксплуатационных свойств инструмента, термообработанного непосредственно на созданной согласно авторскому свидетельству линии с упрочняющей термообработкой или по этим же режимам вручную, подтвердились. Наиболее значительное повышение, как и предполагалось, достигалось при жестких условиях обработки или в материалах с повышенной твердостью: стойкость инструмента увеличивалась до 250% за счет повышения прочности при одновременном понижении износа по всем эле-

ментам сверла, а главное – поломка существенно снизилась с 80 до 20%.

Повышение механических свойств после термообработки с использованием высокотемпературного поэтапного отпуска при 620°C можно объяснить следующим образом. Во-первых, трехразовый отпуск при 620°C с выдержками по 2 мин дает возможность на каждом этапе превратить в мартенсит 10–12 об. % остаточного аустенита вместо 20 об. % и более при отпуске при 560°C, 1 ч. Во-вторых, меньшая суммарная выдержка непосредственно при температуре отпуска – 6 мин (отпуску при 560°C 1 ч × 2 раза равноценен высокотемпературный при 630°C с выдержкой 4–5 мин × 2 раза), должна приводить к меньшей степени распада мартенсита и соответственно к выделению меньшего количества специальных вторичных карбидов MC и M₂C и их большей дисперсности. Доказательством служат независимые данные 3-х методов: рентгеновского, магнитного и электрохимического путем снятия потенциодинамических анодных кривых (ПДК). Период решетки мартенсита после отпуска при 620°C, 2 мин × 3 раза составляет 2.8811 (0.0002) Å по сравнению с 2.8817 (0.0002) Å после отпуска при 560°C, 1 ч × 2 раза; показания аустенометра, основанные на измерении магнитной проницаемости (магнитная проницаемость находится в прямой зависимости от содержания углерода в мартенсите: увеличение углерода ведет к понижению магнитной проницаемости), для сверл Ø3–5 мм из стали Р6М5 (химический состав в пределах ГОСТ 19265–73) ниже после отпуска при 620°C, 2 мин × 3 раза по сравнению с отпуском при 560°C, 1 ч × 2 раза.

Снятие потенциодинамических анодных кривых осуществлено с помощью потенциостата П-5827 и самопишущего потенциометра КСП-4 со скоростью развертки 12 В/ч. Анализ полученных электрохимическим методом ПДК свидетельствует о том, что отпуск при 620°, 2 мин × 3 раза не равноценен по создаваемому фазово-структурному состоянию отпуску при 560°C, 1 ч × 2 раза: максимум ПДК E_c имеет потенциал существенно более отрицательный (490 вместо 540 МВ), а плотность тока в пассивной области (17.5 вместо 26.7 мА/см²) и области перепассивации (6.3 вместо 7.5 мА/см²) ниже после высокотемпературного отпуска по сравнению с отпуском при 560°C, 1 ч × 2 раза. Приведенные данные являются отражением меньшей степени распада мартенсита и соответственно выделения меньшего количества карбидов и, возможно, изменения их соотношения при отпуске при 620°C, 2 мин × 3 раза.

Автоматическая линия термообработки концевых инструментов из БС, спроектированная и изготовленная для осуществления разработанного нами поэтапного способа термообработки, бы-

ла установлена в термическом цехе инструментального завода и проработала более 5 лет. За эти годы никаких нареканий, особых сложностей, брака инструмента не было. Общий экономический эффект благодаря экономии электроэнергии, уменьшению длительности и трудоемкости процесса и повышению стойкости инструмента за один год работы линии составлял 1 182 551 р.

При работе на новой автоматической линии термообработки было замечено, что простой обдув партии инструмента мощным вентилятором при охлаждении с температуры 620°C приводил к заметному влиянию на работоспособность инструмента. Однако этот эффект не изучался. Александр Павлович Гуляев много занимался обработкой холодом БС. Интересно отметить, что и его последователи обнаруживали положительный эффект такой обработки, но не всегда. Сейчас с точки зрения связи фазово-структурного состояния БС с ее механическими свойствами можно предположить, что действительно обработка холодом может сдвинуть или изменить процессы выделения и роста карбидов цементитного типа при охлаждении, например, с температуры отпуска. А соответственно за этим меняется и выделение и коагуляция специальных дисперсных вторичных карбидов типа MC и M₂C, что должно привести к изменению механических свойств и, соответственно, эксплуатационных. Но обработка холодом должна для этого производиться на том этапе термообработки, когда она может положительно повлиять на процесс карбидообразования. Таких исследований до сих пор никто не проводил, поэтому можно только предположить, что этап охлаждения от температуры аустенитизации, являющийся главным для образования карбидов цементитного типа, может частично производиться и с использованием обработки холодом. Непосредственная при охлаждении от температуры аустенитизации обработка холодом может привести к полному отсутствию цементита, которое при последующих отпусках неизвестно к чему приведет, в дополнение к повышению хрупкости за счет одновременного превращения большого количества ~20 об. % остаточного аустенита в мартенсит из-за их разных удельных объемов. Для нахождения оптимально положительного эффекта следует провести специальное исследование одновременно дисперсных карбидов цементитного типа, дисперсных специальных вторичных карбидов, образующихся при обработке холодом разной длительности и в разные этапы термообработки, и механических и эксплуатационных свойств БС и инструмента.

Настоящее исследование дает возможность сделать выводы, весьма существенные для теории и практики обработки БС. Технология термообработки БС с использованием режимов высокотемпературного сокращенного поэтапного от-

пуска, неравнозначного отпуска при 560°C, 1 ч, показала, что существенное повышение механических и эксплуатационных свойств в первую очередь для концевой мелкогабаритной инструмента Ø3–9 мм (сверл, фрез и др.), выходящего из строя в среднем в 50% случаев из-за физического разрушения (поломок), может быть обеспечено без дополнительного дорогостоящего легирования или внесения в технологический процесс дополнительных сложных операций. Необходимо создать более благоприятное фазово-структурное состояние стали (например, более дисперсное состояние какого-то типа карбидов) за счет рационального подбора для каждого типа стали и ее назначения оптимальных режимов отпуска, в том числе поэтапных (сокращенных). Настоящая работа свидетельствует о том, что у БС имеется значительный резерв повышения эксплуатационных свойств за счет вариаций в первую очередь состояния вторичных дисперсных карбидов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Геллер Ю.А.* Инструментальные стали. М.: Металлургия, 1968. 568 с.
2. *Попандопуло А.Н.* Свойства вольфрамомолибденовой быстрорежущей стали с кобальтом // *МиТОМ*. 1971. № 8. С. 52–55.
3. *Купалова И.К.* Фазовый состав, структура и свойства быстрорежущей стали // *Материаловедение*. 1999. № 12. С. 34–44.
4. *Берштейн М.Л.* Термомеханическая обработка металлов и сплавов. Т. 1; 2. М.: Металлургия, 1968.
5. *Ланда В.А., Локишин Л.Ф., Степнов Е.М., Купалова И.К.* Экспериментальное определение режимов ВТМО быстрорежущих сталей, обеспечивающих сохранение их красностойкости. В сб. “Металлорежущий и контрольно-измерительный инструмент”. НИИМАШ. МСиИП, М.: 1968. Вып. № 8. С. 35.
6. *Купалова-Ярополк И.К., Локишин Л.Ф., Степнов Е.М.* Способ высокотемпературной термомеханической обработки быстрорежущих сталей. Автор. свид. на изобретение № 422778 (СССР).
7. Технологический регламент. Термическая обработка металлорежущего инструмента для условий автоматизированного производства. М.: НИИМАШ. МСиИП, 1983. 68 с.
8. *Геллер Ю.А., Анджюс П.А.* Влияние первого нагрева при отпуске на свойства б/р стали / Сб. “Станкостроение Литвы”, 3. Вильнюс; изд. “МИНТИС”, 1971. С. 227.
9. *Анджюс П.А.* Исследование кратковременного отпуска б/р стали при температуре 600–630°C / Сб. “Станкостроение Литвы”, 2. Вильнюс; изд. “МИНТИС”, 1970. С. 232.
10. *Ординарцев И.А., Купалова-Ярополк И.К., Штеренберг А.А., Зуев О.В., Борисов Н.И.* Способ термической обработки инструмента из теплостойкой стали. Авторское свидетельство на изобретение № 1157855 (СССР).

**ПРОЧНОСТЬ
И ПЛАСТИЧНОСТЬ**

УДК 546.83:539.89:539.4

**УЛУЧШЕНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
СПЛАВА Zr–2.5% Nb РОТАЦИОННОЙ КОВКОЙ**© 2022 г. С. О. Рогачев^{a, b, *}, В. А. Андреев^{b, c}, М. В. Горшенков^a, Д. В. Тен^a,
А. С. Кузнецова^a, А. Б. Щербаков^d^aНациональный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
Ленинский пр., 4, Москва, 119049 Россия^bИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский пр., 49, Москва, 119334 Россия^cООО “Промышленный центр МАТЭК-СПФ”, ул. Карьер, 2А/1, Москва, 117449 Россия^dООО “ЗД-КОМПОНЕНТ”, 7-я Заводская ул., 36, Волгодонск, Ростовская обл., 347360 Россия

*e-mail: csaap@mail.ru

Поступила в редакцию 30.05.2022 г.

После доработки 07.07.2022 г.

Принята к публикации 11.07.2022 г.

Для улучшения прочности биосовместимого циркониевого сплава Zr–2.5% Nb (Э125) использован один из методов большой пластической деформации – ротационная ковка. В результате обжатия исходно рекристаллизованного прутка сплава с диаметра 12 мм на диаметр 6.5 мм в нем сформировалась зеренно-субзеренная ориентированная микроструктура с преобладанием малоугловых разориентировок структурных элементов и высокой плотностью дислокаций. Такое изменение структуры привело к увеличению условного предела текучести и предела прочности сплава в 2.1 и 1.6 раза, соответственно. После ротационнойковки сплав обладает хорошим запасом пластичности – относительное удлинение составило 14%. Достигнутый на сплаве Zr–2.5% Nb комплекс механических свойств соответствует требованиям, предъявляемым к материалу стоматологических имплантатов.

Ключевые слова: стоматологические имплантаты, циркониевый сплав, большая пластическая деформация, ротационная ковка, микроструктура, механические свойства

DOI: 10.31857/S001532302209011X

ВВЕДЕНИЕ

В развитии стоматологической имплантологии актуальна проблема выбора оптимального материала для изготовления имплантатов [1]. Сегодня основным материалом для этой цели служит титан [2]. Для достижения требуемой прочности титан легируют, в том числе относительно токсичными элементами (ванадий, алюминий), что ограничивает срок эксплуатации имплантата [3]. Хорошей альтернативой титану является его близкий аналог – цирконий, благодаря высокой коррозионной стойкости и совместимости с биологическими тканями человека [4–6]. Как и титан, цирконий для повышения прочности легируют [7]. Однако в отличие от сплавов титана, важнейшие сплавы циркония, а именно сплавы системы Zr–Nb, являются биоинертными [4]. Ввиду этого перспективным для медицинского применения материалом является биоинертный низколегированный промышленный сплав Zr–2.5% Nb (Э125) [8]. Тем не менее производимые промышленностью циркониевые сплавы не обладают достаточной для применения в медицине

прочностью и требуют дополнительного упрочнения.

Хорошо известно, что за счет некоторых методов больших пластических деформаций циркониевым сплавам можно придать необходимый для изготовления имплантатов комплекс высоких механических и функциональных свойств [9–12]. Ранее было показано, что за счет обработки равноканальным угловым прессованием (РКУП) в сплаве Zr–2.5% Nb формируется ультрамелкозернистая структура, в результате чего достигается комплекс свойств (высокая статическая и усталостная прочность, улучшенная коррозионная стойкость), удовлетворяющий требованиям к конструкционному материалу со стороны медицины [13]. Хотя сплав Zr–2.5% Nb после обработки РКУП уже может быть применим для изготовления имплантатов, небольшие размеры РКУП-заготовки ограничивают объем производства и усложняют его. Поэтому поиск альтернативного метода, позволяющего достичь сопоставимый комплекс свойств в крупногабаритных заготовках, является актуальной задачей. Таким

методом может быть ротационная ковка (РК), которая наиболее эффективна при производстве длинномерных прутков или проволок [14–18]. РК относят к методам больших пластических деформаций, ввиду возможности достигать очень высокие степени сдвиговой деформации в обрабатываемой заготовке при низких температурах. Поэтому целью работы является изучение влияния РК на структуру и механические свойства циркониевого сплава Zr–2.5% Nb.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходного материала использовали прутки сплава Zr–2.5% Nb (Э125) диаметром 12 мм в состоянии поставки, которые перед РК подвергали рекристаллизационному отжигу ($T = 580^\circ\text{C}$, 6 ч, вакуум 6.5×10^{-3} Па, медленное охлаждение). Химический состав сплава: 97.34% Zr; 2.55% Nb; 0.01% Fe; 0.03% Hf %; 0.002% N; 0.03% O.

РК заготовок с начального диаметра 12 мм до конечного диаметра 6.5 мм осуществляли при температуре 200°C на модернизированной двухбойковой ротационно-ковочной машине В2129.01 производства ОАО “Прессмаш” за 9 проходов: обжатие за проход составляло 7–19%. Для исследования были взяты образцы в состоянии поставки, после рекристаллизационного отжига, после РК на диаметр 8.5 мм и после РК на диаметр 6.5 мм.

Электронно-микроскопические исследования структуры заготовки в продольном сечении до и после РК проводили на тонких фольгах с помощью электронного микроскопа JEM-1400 (JEOL) в светлых и темных полях.

Рентгеновский анализ продольных образцов проводили на дифрактометре ДРОН 3М в монокроматическом $\text{CuK}\alpha$ -излучении.

Для оценки степени упрочнения/разупрочнения измеряли микротвердость по Виккерсу (нагрузка 0.5 Н, время выдержки 10 с) образцов, используя микротвердомер Micromet 5101 Buehler. Измерения проводили на полированном шлифе заготовки (по 30 измерений случайным образом с последующим расчетом среднего арифметического значения и среднеквадратического отклонения).

Миниатюрные плоские разрывные образцы длиной и шириной рабочей части 5 и 1.45 мм, соответственно, и толщиной 0.5 мм вырезали в продольном направлении электроэрозионным методом с последующей механической шлифовкой и полировкой поверхности. Испытание на растяжение проводили при комнатной температуре с помощью машины INSTRON 5966 и специальных переходников. Скорость деформации составила 1.5×10^{-3} с⁻¹. Испытывали по 3 образца на точку.

Таблица 1. Механические свойства сплава Zr–2.5% Nb

Состояние	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	$\delta_{\text{равн}}$, %
Поставка	507	679	24.0	7.0
Отжиг при 580°C , 6 ч	313	491	32.0	14.0
РК на диаметр 8.5 мм	644	748	16.0	6.0
РК на диаметр 6.5 мм	659	805	14.0	3.5

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В состоянии поставки сплав имел частично рекристаллизованную структуру (рис. 1а, 1б). Наблюдала области, занятые рекристаллизованными зернами размером 0.5–2 мкм с малой плотностью дислокаций, и области, занятые сильно вытянутыми слаборазориентированными субзернами толщиной 0.05–0.3 мкм. Такие вытянутые субзерна сформировались при холодной деформации прутка в процессе его изготовления. Кроме этого в структуре наблюдаются строчки наноразмерных частиц β -Nb, ориентированные вдоль направления холодной деформации.

Такая частично рекристаллизованная структура с высокой плотностью дислокаций обеспечивает комбинацию относительно высокой прочности и пластичности сплава при растяжении: условный предел текучести и предел прочности составили 507 и 679 МПа соответственно при относительном удлинении 24% (табл. 1).

Отжиг при температуре 580°C привел к полной рекристаллизации сплава с формированием равноосных зерен размером 1–4 мкм с малой плотностью дислокаций (рис. 1в, 1г). При этом в структуре сплава сохранились строчки частиц β -Nb. Эти результаты отличаются от [19], где даже после 12 ч отжига при температуре 580°C в структуре сплава сохранялись вытянутые субзерна. Это может быть связано с большей степенью рекристаллизации исходного прутка (до отжига) в работе [19] и, следовательно, с меньшей плотностью дислокаций в его структуре, что потребовало бы более высокой температуры или времени выдержки для завершения процесса рекристаллизации.

Рекристаллизационный отжиг привел к снижению прочности и увеличению пластичности сплава: условный предел текучести и предел прочности составили 313 и 491 МПа, соответственно, при относительном удлинении 32% (табл. 1).

В результате РК-обжатия рекристаллизованной заготовки с диаметра 12 мм на диаметр 8.5 мм в ней сформировалась сильно неоднородная ультрамелкозернистая структура с высокой плотно-

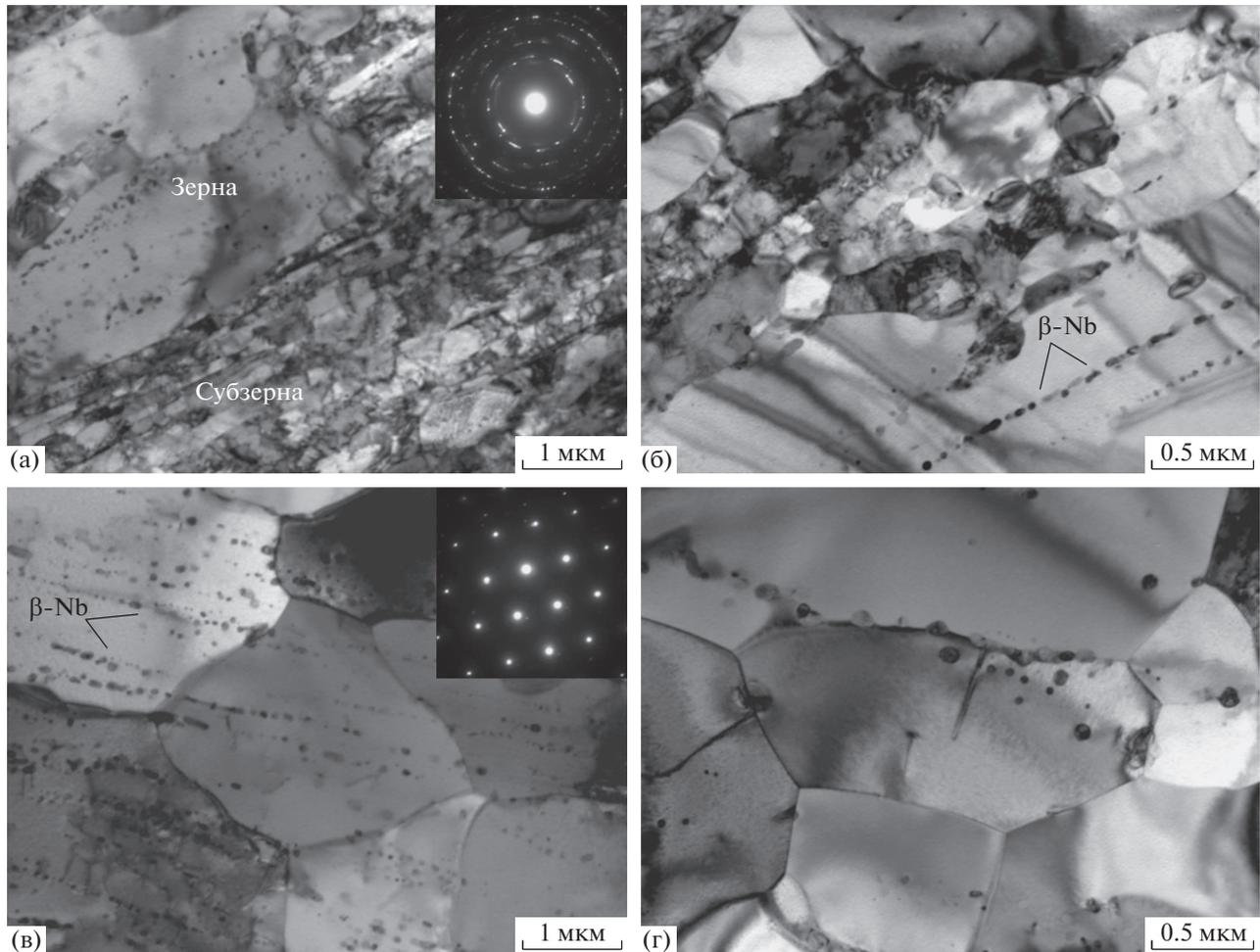


Рис. 1. Микроструктура сплава Zr–2.5% Nb в состоянии поставки (а, б) и после рекристаллизационного отжига (в, г): а, в – светлопольные изображения при увеличении $\times 15000$; б, г – светлопольные изображения при увеличении $\times 30000$.

стью дислокаций и преобладанием малоугловых разориентировок структурных элементов с преимущественной шириной 0.76–2.31 мкм (рис. 2а, 2б). В структуре наблюдаются немногочисленные кристаллиты с большеугловой разориентировкой нано- и субмикронных размеров 0.1–0.4 мкм. Дальнейшее обжатие на диаметр 6.5 мм привело к увеличению доли кристаллитов (причем диапазон их размеров не изменился) с большеугловой разориентировкой (рис. 2в, 2г). В структуре сохраняются слаборазориентированные структурные элементы, причем их ширина уменьшается до 0.07–0.48 мкм, а длина увеличивается, и структура приобретает яркую выраженную ориентацию.

После РК в структуре сплава строчки частиц β -Nb не наблюдаются, однако отдельные малочисленные частицы присутствуют. Этот факт может свидетельствовать о частичном растворении ниобия в твердом растворе (Zr), что обсуждалось в работах [12, 13]. В этом случае следует ожидать вклада твердорастворного упрочнения в общее

упрочнение сплава. В то же время нельзя исключать и трансформацию частиц в сегрегации ниобия. Например, при обработке сплава Al–Ca методом кручения под давлением наблюдалось образование сегрегаций кальция [20]. Вклад сегрегаций в общее упрочнение неоднозначен и требует дальнейших исследований.

На рис. 3 приведены рентгеновские дифрактограммы сплава Zr–2.5% Nb в состоянии поставки, после отжига и после РК на диаметр 6.5 мм. Видно, что структура сплава всех состояний однофазная и представлена твердым раствором α -Zr. Наблюдаемые методом ПЭМ частицы β -Nb в структуре сплава в состоянии поставки и после отжига рентгеновским методом не выявлены, по-видимому, из-за их небольшой доли (около 2%) и неравномерного (строчечного) распределения в структуре. Можно отметить, что в состоянии поставки рентгеновские линии уширены (ширина на полувысоте линии $(114)_{Zr}$ составила 0.91°). После отжига уширение линий уменьшается (шири-

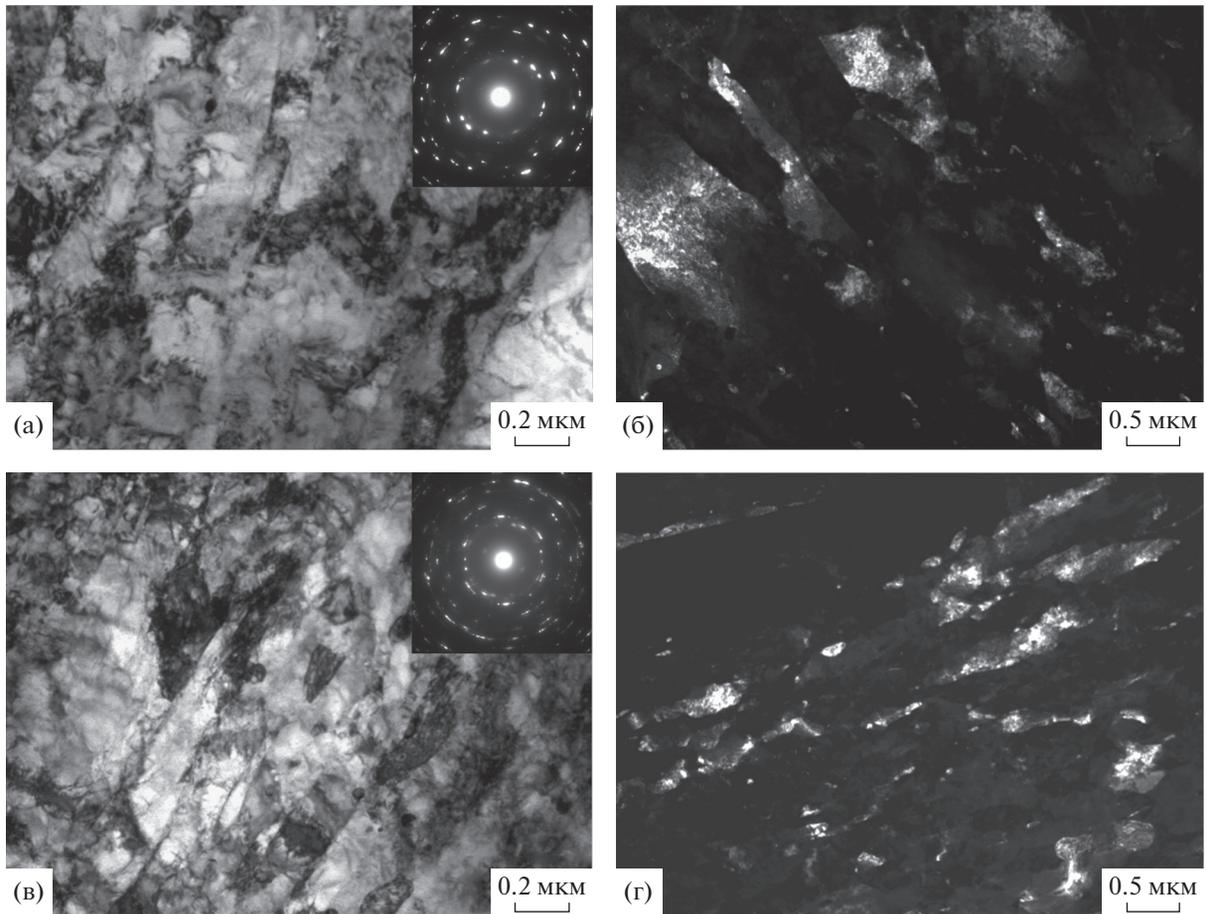


Рис. 2. Микроструктура сплава Zr–2.5% Nb после РК на диаметр 8.5 (а, б) и 6.5 мм (в, г): а, в – светлопольные изображения при увеличении $\times 50000$; б, г – темнопольные изображения в рефлексе (Zr) при увеличении $\times 20000$.

на на полувысоте линии $(114)_{Zr}$ составила 0.73° . Наибольшее уширение линий наблюдается после РК на диаметр 6.5 мм (ширина на полувысоте линии $(114)_{Zr}$ составила 1.16°), что можно связать с увеличением плотности дислокаций и измельчением структуры.

Формирование подобной структуры в сплаве Zr–2.5% Nb в результате РК привело к существенному повышению его прочностных характеристик при растяжении по сравнению с рекристаллизованным состоянием (табл. 1). Так условный предел текучести и предел прочности сплава после РК на диаметр 8.5 мм составили 644 и 748 МПа, соответственно (в 2 и 1.5 раза выше, соответственно, по сравнению с рекристаллизованным сплавом). При этом относительное удлинение сохраняется на относительно высоком уровне 16% (которое, тем не менее, в 2 раза ниже по сравнению с рекристаллизованным сплавом). Полученные значения пределов текучести и прочности оказались выше и по сравнению со сплавом в состоянии поставки – в 1.3 и 1.1 раз соответственно.

Дальнейшая РК на диаметр 6.5 мм приводит к еще большему повышению прочности: условный

предел текучести и предел прочности сплава составили 659 и 805 МПа, соответственно (в 2.1 и 1.6 раза выше, соответственно, по сравнению с рекристал-

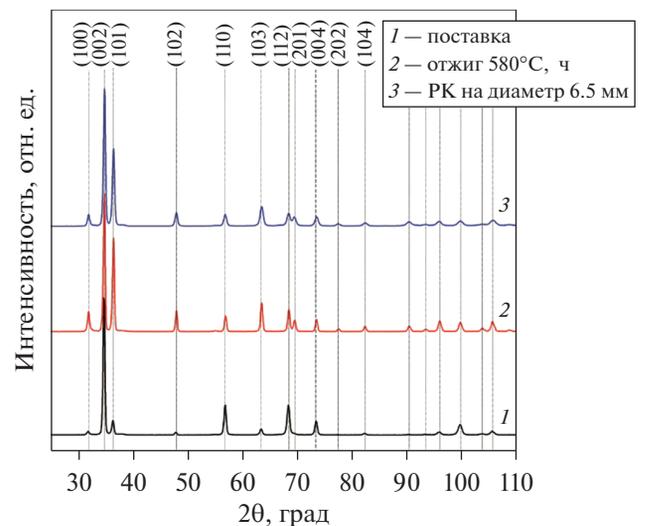


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы сплава Zr–2.5% Nb в различных состояниях.

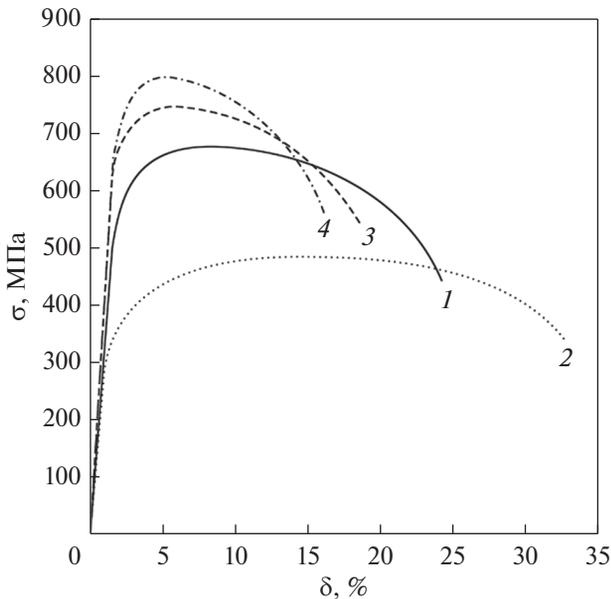


Рис. 4. Кривые растяжения сплава Zr–2.5% Nb в состоянии поставки (1), после рекристаллизационного отжига (2), после РК на диаметр 8.5 мм (3) и после РК на диаметр 6.5 мм (4).

лизованным сплавом), при относительном удлинении 14%. Полученные значения пределов текучести и прочности выше в 1.3 и 1.2 раз, соответственно, по сравнению со сплавом в состоянии поставки. Кривые деформации сплава для всех состояний характеризуются протяженной областью локализованной деформации (рис. 4).

Не обнаружено прямой корреляции между измеренными на образцах значениями микротвердости со статической прочностью. Так наименьшие значения микротвердости наблюдаются для образцов сплава с рекристаллизованной структурой, полученной после отжига при 580°C; они составили 144.1 ± 3.3 HV. В то же время значения микротвердости для образцов сплава в состоянии поставки и после РК на диаметр 6.5 мм близки и составили 190.6 ± 5.2 HV и 187.4 ± 4.7 HV, соответственно, что в 1.3 раза выше по сравнению с рекристаллизованным сплавом.

Полученный за счет РК комплекс механических свойств сплава Zr–2.5% Nb близок к достигнутому ранее за счет РКУП через 6 проходов с температурой последнего прохода 350°C [13]. Так условный предел текучести сплава после РКУП всего на 6% выше условного предела текучести сплава после РК, а предел прочности сплава после РКУП сопоставим с пределом прочности сплава после РК, несмотря на более высокую температуру РКУП по сравнению с РК. Относительное удлинение сплава после РК выше, чем после РКУП. При этом можно отметить отличия в структуре сплава после РКУП и после РК.



Рис. 5. Внешний вид имплантата, полученного из прутка сплава Zr–2.5% Nb после РК: а – супраструктура (абатмент); б – система имплантат-абатмент в сборе.

Сплав после РКУП характеризовался наличием большой доли равноосных кристаллитов с большеугловой разориентировкой [13]. По-видимому, значительный вклад в упрочнение вносят дислокации, плотность которых может быть сопоставима как после РКУП, так и после РК.

Таким образом, проведенное исследование показало, что технология обработки сплава Zr–2.5% Nb методом РК с точки зрения достигнутого комплекса механических свойств не уступает технологии РКУП. Напротив, метод РК является более технологичным, т.к. позволяет осуществлять процесс при более низких температурах, а также получать длинномерные заготовки. С учетом приобретенного комплекса механических свойств, сплав Zr–2.5% Nb после РК применим в качестве конструкционного материала для изготовления медицинских имплантатов. По результатам работы получена пробная партия конструктивных элементов стоматологических имплантатов с использованием

токарного оборудования. В качестве заготовки использовали РК-пруток сплава диаметром 6.5 мм (наиболее упрочненный), который перед токарной обработкой подвергали правке и шлифовке на диаметр 6.1 мм. Внешний вид полученных изделий показан на рис. 5.

ВЫВОДЫ

В результате обжатия ротационной ковкой (РК) при 200°C исходно рекристаллизованного прутка циркониевого сплава Zr–2.5% Nb с диаметра 12 мм на диаметр 6.5 мм в нем сформировалась ориентированная ультрамелкозернистая микроструктура с высокой плотностью дислокаций. В структуре присутствуют вытянутые субзерна шириной 0.07–0.48 мкм и кристаллиты преимущественно равноосной формы размером 0.1–0.4 мкм.

Изменение структуры в ходе РК привело к увеличению условного предела текучести и предела прочности сплава в 2.1 и 1.6 раза, соответственно. После РК сплав обладает хорошим запасом пластичности – относительное удлинение составило 14%.

Прочностные свойства сплава после ротационнойковки и после равноканального углового прессования с температурой последнего прохода 350°C близки, при этом относительное удлинение сплава после РК выше, чем после РКУП.

Технология обработки сплава Zr–2.5% Nb методом РК является более технологичной по сравнению с РКУП, т.к. позволяет осуществлять процесс при более низких температурах, а также получать длинномерные заготовки. С учетом приобретенного комплекса механических свойств сплав Zr–2.5% Nb после РК применим в качестве конструкционного материала для изготовления медицинских имплантатов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ РАН № 075-00715-22-00 на 2022 г. Исследование структуры выполнено на оборудовании ЦКП “Материаловедение и металлургия” при финансовой поддержке РФ в лице Минобрнауки (№ 075-15-2021-696).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Steinemann S.G.* Corrosion of surgical implants – in vivo and in vitro tests, evaluation of biomaterials. N.Y.: Wiley, 1980. P. 1–34.
2. *Balazic M., Kopac J., Jackson M.J., Ahmed W.* Review: Titanium and titanium alloy applications in medicine // Intern. J. Nano and Biomater. 2007. V. 1. № 1. P. 3–34.
3. *Leyens C., Peters M.* Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications, by Wiley-VCH, Köln, Germany, 2003. 532 p.
4. *Фадеев А.Ю.* Цирконий в ортопедической стоматологии // Медтехника и медизделия. 2002. № 4(10). С. 26–30.
5. *Шапошников Ю.Г., Шерено К.М., Горохов В.Ю., Берченко Г.Н.* Цирконий для эксплантатов в травматологии и ортопедии // Ортопедия, травматология и протезирование. 1993. № 1. С. 31–33.
6. *Byeli A.V., Kukareko V.A., Kononov A.G.* Titanium and zirconium based alloys modified by intensive plastic deformation and nitrogen ion implantation for biocompatible implants // J. the Mech. Behavior of Biomedical Mater. 2012. V. 6. P. 89–94.
7. *Займовский А.С., Никулина А.В., Решетников Ф.Г.* Циркониевые сплавы в атомной промышленности. М.: Энергоатомиздат, 1994. 253 с.
8. *Асташина Н.Б., Оголь Р.Ю., Рогожников А.Г., Шулятникова О.А., Неменатов И.Г.* Обоснование применения сплава циркония Э-125 для реставрации твердых тканей зубов // Российский стоматологический журн. 2009. № 6. С. 13–14.
9. *Lee B.S., Kim M.H., Hwang S.K., Kwun S.I., Chae S.W.* Grain refinement of commercially pure zirconium by ECAP and subsequent intermediate heat treatment // Mater. Sci. Eng. A. 2007. V. 449–451. P. 1087–1089.
10. *Sklenicka V., Dvorak J., Kral P., Svoboda M., Kvapilova M., Kopylov V.I., Nikulin S.A. and Dobatkin S.V.* Creep Behavior of a Zirconium Alloy Processed by Equal-Channel Angular Pressing // Acta Physica Polonica A. 2012. V. 122. P. 485–489.
11. *Шаркеев Ю.П., Ерошенко А.Ю., Данилов В.И., Толмачев А.И., Уваркин П.В., Абзаев Ю.А.* Микроструктура и механические свойства наноструктурированных и ультрамелкозернистых титана и циркония, сформированных методом интенсивной пластической деформации // Известия вузов. Физика. 2013. Т. 56. № 10. С. 47–53.
12. *Рогачев С.О., Рожнов А.Б., Никулин С.А., Рыбальченко О.В., Горшенков М.В., Чжен В.Г., Добаткин С.В.* Влияние режимов кручения под высоким давлением на структуру и упрочнение сплава Zr–1% Nb // ФММ. 2016. Т. 117. № 4. С. 385–391.
13. *Nikulin S.A., Rozhnov A.B., Rogachev S.O., Khatkevich V.M., Turchenko V.A., Khotulev E.S.* Investigation of structure, phase composition, and mechanical properties of Zr–2.5% Nb alloy after ECAP // Mater. Letters. 2016. V. 169. P. 223–226.
14. *Rogachev S.O., Andreev V.A., Yusupov V.S., Bondareva S.A., Hatkevich V.M., Nikolaev E.V.* Effect of rotary forging on microstructure evolution and mechanical properties of aluminum alloy/copper bimetallic material // Metals Mater. Intern. 2022. V. 28. P. 1038–1046.
15. *Стёпин П.С., Рааб Г.И.* Исследование потенциала ротационнойковки для получения материалов с ультрамелкозернистой структурой // Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением. 2012. № 4. С. 34–37.
16. *Никулин С.А., Комрехов В.А., Рожнов А.Б., Хаткевич В.М., Рогачев С.О., Заводчиков А.С.* Механические свойства и характер разрушения трубной заго-

- товки из циркониевого сплава Э110 после радиальнойковки с различной степенью деформации // Деформация и разрушение материалов. 2012. № 2. С. 36–42.
17. *Kocich R., Macháčková A., Kunčická L., Fojtík F.* Fabrication and characterization of cold-swaged multilayered Al–Cu clad composites // *Mater. Design*. 2015. V. 71. P. 36–47.
18. *Чувильдеев В.Н., Копылов В.И., Нохрин А.В., Бахметьев А.М., Тряев П.В., Табачкова Н.Ю., Чегуров М.К., Козлова Н.А., Михайлов А.С., Ершова А.В., Грязнов М.Ю., Шадрин Я.С., Лихницкий К.В., Степанов С.П., Мышляев М.М.* Повышение прочности и коррозионной стойкости титанового сплава ПТ-7М с использованием технологии ротационнойковки // *Металлы*. 2021. № 3. С. 37–48.
19. *Белов В.А., Никулин С.А., Рожнов А.Б., Рогачев С.О.* Влияние РКУ-прессования на трещиностойкость и сопротивление равномерной коррозии циркониевого сплава Zr–2.5% Nb // *Сборник трудов XIII Российско-Китайского Симпозиума Новые материалы и технологии*. Под общей редакцией академика РАН К.А. Солнцева. В 2-х томах. М.: Интерконтакт Наука, 2015. С. 69–71.
20. *Sauvage X., Cuvilly F., Russell A., Edalati K.* Understanding the role of Ca segregation on thermal stability, electrical resistivity and mechanical strength of nanostructured aluminum // *Mater. Sci. Eng.: A*. 2020. V. 798. P. 140108.