Том 123, номер 11, 2022

Электрические и магнитные свойства

Исследование фазового перехода в массиве ферромагнитных наночастиц с диполь-дипольным взаимодействием методом компьютерного моделирования	
С. В. Белим, О. В. Лях	1119
Модифицированная модель Кондорского для описания процессов перемагничивания постоянных магнитов Nd—Fe—B	
А. Н. Уржумцев, В. Е. Мальцева, В. Ю. Ярков, А. С. Волегов	1124
Кинетические свойства монокристалла топологического полуметалла WTe ₂	
А. Н. Перевалова, С. В. Наумов, С. М. Подгорных, В. В. Чистяков, Е. Б. Марченкова, Б. М. Фоминых, В. В. Марченков	1131
Магнитная анизотропия пленок пермаллоя, полученных магнетронным распылением при наклонном осаждении	
А. В. Свалов, И. А. Макарочкин, А. А. Пасынкова, А. А. Фещенко, Е. В. Кудюков, В. Н. Лепаловский, Г. В. Курляндская	1138
Эпоксикомпозиты с микрочастицами оксида железа – модельные материалы для магнитного детектирования	
Г. Ю. Мельников, Л. М. Ранеро, А. П. Сафронов, А. Лараньяга, А. В. Свалов, Г. В. Курляндская	1145
Особенности угловых зависимостей параметров спектров ферромагнитного и спин-волнового резонанса магнитных пленок	
И. Г. Важенина, Р. С. Исхаков, В. Ю. Яковчук	1153
Дополнительные моды плазмонов в структуре с двумя слоями графена	
А. М. Шутый, Д. И. Семенцов, С. В. Елисеева	1161
Магнитооптическое зондирование магнитного состояния и фазового состава слоев InFeAs	
Е. А. Ганьшина, З. Э. Кунькова, И. М. Припеченков, Ю. В. Маркин	1168
Структура, фазовые превращения и диффузия	
Влияние температуры старения на параметры амплитудной зависимости внутреннего трения, твердость и структуру сплава Zr–8.1% Nb	
А. И. Скворцов, А. А. Скворцов	1175
Корреляция размерных факторов нанокатализатора и углеродных нанотрубок	
О. А. Томилина, А. А. Коншин, Е. Т. Милюкова, С. В. Томилин, В. Н. Бержанский	1182
Процессы самоорганизации при получении композитов на основе меди методом сварки взрывом	
М. С. Пушкин, Б. А. Гринберг, В. П. Пилюгин, А. В. Иноземцев, А. М. Пацелов, Ю. П. Бесшапошников	1187
Сравнительное исследование коррозионно-электрохимических свойств и микроструктуры высокоазотистых сталей	
Д. С. Кушнерева, О. О. Гавриленко, Е. В. Галанова, Е. М. Борисова, С. М. Решетников, М. Д. Кривилев	1195

Расчетные и экспериментальные упругие свойства закаленных биосовместимых сплавов титана систем Ti–Nb, Ti–Nb–Zr, Ti–Nb–Zr–Sn, Ti–Nb–Zr–Sn–Ta	
А. А. Коренев, А. Г. Илларионов	1203
Магнитное исследование деформированной медицинской аустенитной стали, изготовленной на лазерном 3D принтере	
Н. В. Казанцева, Ю. Н. Коэмец, Д. А. Шишкин, И. В. Ежов, Д. И. Давыдов, М. Б. Ригмант, А. В. Кочнев	1210
Субструктура дисперсионного U—0.09% Мо/Аl топлива с высоким выгоранием	
С. Г. Богданов, О. А. Голосов, А. Н. Пирогов, М. С. Лютикова, Н. В. Глушкова	1218
Мартенситное превращение и магнитные фазовые переходы в сплавах Гейслера при замещении никеля кобальтом	
Ю. В. Калетина, Е. Г. Герасимов, А. Ю. Калетин, В. А. Казанцев	1227
Эволюция фазового состава сплава кантора CoCrFeNiMn при длительном отжиге	
Д. Ю. Ковалев, А. С. Рогачев, Н. А. Кочетов, С. Г. Вадченко	1232

Прочность и пластичность

Особенности деформирования и разрушения псевдосплавов вольфрама с никелем и железом при ударном нагружении	
А. М. Подурец, М. И. Ткаченко, А. Н. Баландина, В. Г. Симаков, В. А. Брагунец, Е. Е. Шестаков, М. С. Адигамов, И. А. Терешкина, И. Р. Трунин	1242
Деформационное поведение и микроструктура алюминиевого сплава Al—6Mg—0.3Sc в условиях горячей деформации	
С. З. Нгуен, Ю. В. Гамин, Т. К. Акопян, Т. Ю. Кин	1248

-

УДК 537.622.5

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В МАССИВЕ ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ С ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ МЕТОДОМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2022 г. С. В. Белим^{а, *}, О. В. Лях^а

^аОмский государственный технический университет, пр. Мира, 11, Омск, 644050 Россия

*e-mail: sbelim@mail.ru Поступила в редакцию 23.06.2022 г. После доработки 18.09.2022 г. Принята к публикации 28.09.2022 г.

Исследуется упорядочивание двумерного массива ферромагнитных частиц с диполь-дипольным взаимодействием методом компьютерного моделирования. Для компьютерного моделирования используется модель Изинга и кластерный алгоритм Вольфа. Рассматриваются однодоменные частицы. Диполь-дипольное взаимодействие приводит к антиферромагнитному упорядочиванию намагниченностей частиц. Вычислена зависимость температуры антиферромагнитного упорядочивания от интенсивности диполь-дипольного взаимодействия. Показано, что эта зависимость носит логарифмический характер. Исследовано поведение системы во внешнем магнитном поле. Для массива ферромагнитных частиц, как и для непрерывных систем, существует критическое значение напряженности магнитного поля, подавляющее антиферромагнитный порядок. Показано, что зависимость критического значения напряженности магнитного поля от интенсивности диполь-дипольного взаимодействия носит линейный характер.

Ключевые слова: массив наночастиц, диполь-дипольное взаимодействие, антиферромагнитное упорядочивание, фазовый переход

DOI: 10.31857/S0015323022600733

введение

Двумерные массивы ферромагнитных наночастицы представляют собой метаматериалы, получаемые искусственным путем. Такие системы могут быть получены на немагнитной подложке различными способами. Один из способов состоит в осаждении наночастиц из жидкой среды на структурированную подложку [1, 2]. Изменяя структуру подложки, можно контролировать взаимное расположение частиц и, таким образом, влиять на магнитные свойства системы. Второй подход состоит в литографическом разбиении тонкой ферромагнитной пленки на прямоугольные области одинакового размера [3, 4].

Упорядоченный массив ферромагнитных наночастиц обладает магнитными свойствами схожими с обычными магнитными материалами [5]. Наночастицы имеют малые размеры, вследствие чего однодоменны. Поэтому при температуре ниже температуры блокировки частицы можно рассматривать как один макроспин. Если все частицы имеют одинаковый размер, то все макроспины имеют одинаковый магнитный момент. Упорядоченный массив наночастиц можно рассматривать как двумерную систему, состоящую из макроспинов, расположенных в узлах квадратной решетки. Магнитное упорядочивание макроспинов происходит за счет их взаимодействия. Магнитный момент отдельно взятой частицы определяется обменным взаимодействием между спинами атомов. Взаимодействие между соседними частицами определяется диполь-дипольными силами.

По аналогии с обычными спиновыми системами можно говорить о фазовых переходах в массиве магнитных наночастиц, как упорядочивание макроспинов. Если макроспины упорядочиваются в одном направлении, то в системе происходит суперферромагнитное упорядочивание. При случайном расположении макроспинов система находится в суперпарамагнитной фазе. Если массив наночастиц разбивается на две вложенные подрешетки с противоположно ориентированными макроспинами, то можно говорить о суперантиферромагнитной фазе.

Упорядочивание макроспинов в двумерном массиве наночастиц наблюдалось экспериментально в



Рис. 1. Геометрия системы.

ряде работ. Гетероструктуры Co/CaF₂/Si(001) при температурах выше 294 К находятся в суперпарамагнитной фазе [5]. При понижении температуры происходит переход в суперферромагнитное состояние. Аналогичные фазовые переходы наблюдались в различных массивах наночастиц: Ge₁Sb₂Te₄ [6], Co/Cu [7], Fe₃O₄ [8].

Суперантиферромагнитное упорядочивание наблюдалось в системах наночастиц, в которых определяющую роль играет диполь-дипольное взаимодействие. Переход в суперантиферромагнитную фазу наблюдался в массиве нанокристаллов Со диаметром 12 нм на углеродных подложках [9]. Диполь-дипольные силы между частицами приводят к коллективному поведению системы при температурах ниже 300 К. Остаточная намагниченность и одноосное поле анизотропии свидетельствуют об изинговском классе универсальности для этой системы. Поведение магнитных наночастиц Fe/Fe₃O₄ на поверхности CoFeB зависит от интенсивности взаимодействия между ними [10]. Эта зависимость была визуализирована методом сравнения изображений атомно-силового и магнитно-силового микроскопов. Массивы ферромагнитных наночастиц ZnO, легированных различными переходными металлами, демонстрируют фазовый переход при комнатных температурах [11–18].

В этой статье проведено исследование суперантиферромагнитного упорядочивания в двумерном массиве кубических ферромагнитных наночастиц методом компьютерного моделирования.

МОДЕЛЬ СИСТЕМЫ

Рассмотрим двумерный массив кубических ферромагнитных наночастиц, расположенных в узлах прямоугольной сетки. Каждая частица имеет размер $d \times d \times d$ атомных спинов. Будем использовать модель Изинга, в которой каждый спин S_i может принимать одно из двух значений (1/2 или –1/2). Модель Изинга применяется для описания систем с легкой осью намагничивания. Внутри частицы взаимодействие между спинами носит обменный характер и задается обменным интегралом J₀. Будем выбирать размеры частиц таким образом, чтобы они оставались однодоменными. Так как расстояние между соседними частицами значительно больше, чем расстояние между атомами в одной частице, то обменные взаимодействие будет слабым. Основную роль во взаимодействии между спинами, расположенными в соседних частицах, будут играть диполь-дипольные силы. Энергию взаимодействия спинов из соседних частиц можно записать в виде:

$$J_{ij}(\vec{r}) = \frac{\left(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j\right)r^2 - 3\left(\vec{S}_i \cdot \vec{r}\right)\left(\vec{S}_j \cdot \vec{r}\right)}{r^5},$$
 (1)

r — расстояние между соседними частицами, S_i и S_j спины атомов из двух соседних частиц. Будем рассматривать системы с легкой осью намагничивания, перпендикулярной плоскости подложки, на которой расположены частицы. В этом случае направление спина перпендикулярно радиус-вектору, соединяющему частицы. Энергия диполь-дипольного взаимодействия будет положительной:

$$J(r) = \frac{S_1 S_2}{r^2} > 0.$$
 (2)

Следовательно, соседним частицам энергетически выгодно иметь магнитные моменты ориентированные в противоположные стороны. В системе должна наблюдаться суперантиферромагнитная фаза. В этой фазе каждая частица имеет ненулевой магнитный момент, но магнитный момент системы в целом равен нулю.

Геометрия системы представлена на рис. 1.

Гамильтониан такой системы можно записать в следующем виде:

$$H_0 = \sum J_{ij} S_i S_j - \mu_0 h_0 \sum S_i,$$

$$J_{ij} = \begin{cases} -J_0, S_i \in D_k, S_j \in D_k. \\ J(r), \text{ overwise.} \end{cases}$$
(3)

Здесь D_k — частица с номером k, S_i — значение спина в *i*-ом узле, h_0 — напряженность внешнего магнитного поля, μ_0 — магнетон Бора. Суммиро-

вание выполняется только по ближайшим соседним спинам. Взаимодействие между соседними частицами слабее, чем между спинами внутри одной частицы, поэтому будет выполняться неравенство $J(r) < J_0$.

Для компьютерного моделирования удобнее пользоваться относительными единицами. Температуру системы T будем измерять в относительных единицах J_0/k_B , где k_B — постоянная Больцмана. Напряженность магнитного поля будем вычислять также в относительных единицах:

$$h = \mu_0 h_0 / J_0 \,. \tag{4}$$

Введем отношение интенсивности диполь-дипольного взаимодействия к обменному интегралу:

$$R = J(r)/J_0. (5)$$

Параметр R определяет связность системы. Значение R = 0 соответствует массиву невзаимодействующих частиц.

Для описания поведения системы введем параметр порядка *m* как шахматную намагниченность для частиц. Пусть намагниченность отдельной частицы с координатами (j, k) равна m_{jk} . Тогда параметр порядка вычисляется по формуле:

$$m = \left(\sum_{j+k=even} m_{ij} - \sum_{j+k=odd} m_{ij}\right) / N.$$
 (6)

В первом слагаемом суммирование выполняется по частицам, сумма координат которых, четная, во втором — нечетная. *N* — общее количество частиц. Данный параметр порядка равен разности намагниченностей двух подрешеток и равен единице в суперантиферромагнитной фазе.

Для исследования фазового перехода был использован кластерный алгоритм Вольфа [19]. Как известно, чистые фазовые переходы второго рода происходят только в бесконечных системах. Для нивелирования влияния конечных размеров системы на результаты расчетов была использована теория конечноразмерного скейлинга [20]. Основная идея этого подхода состоит в рассмотрении систем различного размера и аппроксимации результатов на случай бесконечной системы.

При компьютерном моделировании система частиц располагалась в плоскости ОХҮ. Рассматривались системы размером $L \times L$. L – количество частиц вдоль одной из осей координат. Количество спинов вдоль одной оси равно $L \times d$. Для определения температуры фазового перехода вычислялись куммулянты Биндера четвертого порядка [21]:

$$U_4 = 1 - \frac{\left\langle m^4 \right\rangle}{3 \left\langle m^2 \right\rangle^2}.$$
 (7)

ля будем выицах: (4) 1 диполь-диу интегралу: (5) Рис. 2. Графики зависимо

 T_N

Рис. 2. Графики зависимости температуры фазового перехода T_N от напряженности магнитного поля h при различных значениях R.

Угловые скобки использованы для обозначения усреднения по термодинамическим состояниям. Для вычисления критической температуры используется независимость куммулянтов Биндера от размеров системы в точке фазового перехода. Исходя из этого графики зависимости куммулянтов Биндера от температуры, построенные для систем различного размера, будут пересекаться в одной точке. Точка пересечения графиков соответствует температуре фазового перехода $T_{\rm N}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЬЮТЕРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

В компьютерном эксперименте исследовались системы с частицами размером d = 4. Как показал компьютерный эксперимент, при увеличении размеров частиц, они перестают вести себя как однодоменные. Размеры системы изменялись от L = 24 до L = 56 с шагом $\Delta L = 8$. Отношение интенсивности диполь-дипольного взаимодействия между частицами к обменному интегралу внутри частиц изменялось от R = 0.2 до R = 1.0 с шагом $\Delta R = 0.2$. Относительная напряженность внешнего магнитного поля изменялась от h = 0.0 до h = 4.0 с шагом $\Delta h = 0.4$. Графики зависимости температуры фазового перехода T_N от напряженности магнитного поля h при различных значениях R представлены на рис. 2.

Зависимость критической температуры $T_N(R, h)$ от напряженности магнитного поля может быть аппроксимирована соотношением:

$$T_{\rm N}(R,h) = T_0(R) \left(1 - \frac{h^2}{h_{\rm C}^2(R)} \right).$$
(8)

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 123 № 11 2022





Рис. 3. График зависимости T_0 от *R*.

Здесь $T_0(R)$ — температура фазового перехода при нулевом внешнем магнитном поле; $h_C(R)$ — критическая напряженность магнитного поля, при котором происходит подавление антиферромагнитного упорядочивания.

В отсутствии внешнего магнитного поля температура фазового $T_0(R)$ перехода зависит от относительной интенсивности диполь-дипольного взаимодействия между частицами R. График зависимости T_0 от R приведен на рис. 3.

Представленная на графике зависимость подчиняется логарифмическому закону:

$$T_0(R) = 3.84 + 0.62 \ln R. \tag{9}$$

Зависимость критического магнитного поля $h_{\rm C}$ от *R* представлена на рис. 4.

Данная зависимость может быть аппроксимирована линейной функцией:

$$h_{\rm C}(R) = 1.93 + 2.07R.$$
 (10)

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТОВ И ВЫВОДЫ

Моделирование двумерного массива ферромагнитных частиц с диполь-дипольным взаимодействием показало, что в системе происходит антиферромагнитное упорядочивание макроспинов. В целом, система ведет себя аналогично тонкой антиферромагнитной пленке. Система характеризуется температурой перехода из парамагнитной фазы в суперантиферромагниную фазу. Эта температура зависит от интенсивности диполь-дипольного взаимодействия по логарифмическому закону. При совпадении интенсивности диполь-дипольного взаимодействия с интен-



Рис. 4. График зависимости критического магнитного поля h_C от R.

сивностью обменного взаимодействия (R = 1) в нулевом внешнем поле (h = 0) температура Нееля совпадает с соответствующим значением для непрерывной пленки $T_N(1, 0) = 3.84$. Данный результат находится в хорошем согласии с экспериментальными данными [22]. Учитывая степенную зависимость энергии диполь-дипольного взаимодействия от расстояния, можно говорить о логарифмической зависимости температуры антиферромагнитного упорядочивания от расстояния между частицами.

Как и для непрерывных систем, внешнее магнитное поле подавляет антиферромагнитный порядок. Существует критическое значение напряженности магнитного поля, при котором ферромагнитное упорядочивание становится энергетически более выгодным. Если энергия диполь-дипольного взаимодействия между частицами равна по величине энергии обменного взаимодействия между спинами внутри частицы (R = 1), то критическое значение магнитного поля совпадает со значением, характерным для непрерывных пленок ($h_{\rm C} = 4.0$) [23]. При увеличении расстояния между частицами уменьшается энергия диполь-дипольного взаимодействия, отвечающего за антиферромагнитное упорядочивание, что приводит к снижению критического магнитного поля. Значение напряженности магнитного поля, начиная с которого подавляется суперантиферромагнетизм, убывает по линейному закону при уменьшении энергии взаимодействия между частицами. Учитывая зависимость энергии диполь-дипольного взаимодействия от расстояния можно говорить об убывании критического магнитного поля с расстоянием между частицами по кубическому закону $(h_C \sim r^{-3}).$

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-07-00053.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ehrmann A., Blachowicz T. Systematic study of magnetization reversal in square Fe nanodots of varying dimensions in different orientations. // Hyperfine Interactions. 2018. V. 239. P. 48(1)–48(10).
- Claridge S.A., Castleman Jr. A.W., Khanna S.N. et al. Cluster-assembled materials // ACS Nano. 2009. V. 3. № 2. P. 244–255.
- 3. *Guo Y., Du Q., Wang P. et al.* Two-dimensional oxides assembled by M_4 clusters (M = B, Al, Ga, In, Cr, Mo, and Te) // Phys. Rev. Research. 2021. V. 3. P. 043231(1)–043231(8).
- Bista D., Sengupta T., Reber A.C., Khanna S.N. Interfacial magnetism in a fused superatomic cluster [Co₆Se₈(PEt₃)₅]₂ //Nanoscale. 2021. V. 13. P. 15763– 15769.
- Bramwell S. T., Gingras M.J. Spin ice state in frustrated magnetic pyrochlore materials // Science. 2001. V. 294. P. 1495–1501.
- Castelnovo C., Moessner R., Sondhi S.L. Magnetic monopoles in spin ice // Nature. 2008. V. 451. P. 42–45.
- Yumnam G., Guo J., Chen Y. et al. Magnetic charge and geometry confluence for ultra-low forward voltage diode in artificial honeycomb lattice // Mater. Today Phys. 2022. V. 22. P. 100574(1)–100574(7).
- Keswani N., Singh R., Nakajima Y. et al. Accessing lowenergy magnetic microstates in square artificial spin ice vertices of broken symmetry in static magnetic field // Phys. Rev. B. 2020. V. 102. P. 224436(1)–224436(10).
- Gallina D., Pastor G.M. Structural disorder and collective behavior of two-dimensional magnetic nanostructures // Nanomaterials. 2021. V. 11. P. 1392(1)– 1392(23).
- Ming D., Xu L., Liu D. et al. Fabrication and phase transition of long-range-ordered, high-density GST nanoparticle arrays // Nanotechnology. 2008. V. 19. P. 505304(1)–505304(5).
- 11. *Gu E., Hope S., Tselepi M. et al.* Two-dimensional paramagnetic-ferromagnetic phase transition and magnetic

anisotropy in Co(110) epitaxial nanoparticle arrays // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. P. 4092–4095.

- Benitez M.J., Mishra D., Szary P. et al. Structural and magnetic characterization of self-assembled iron oxide nanoparticle arrays // J. Phys.: Condens. Matter. 2011. V. 23. P. 126003(1)–126003(12).
- Spasova M., Wiedwald U., Ramchal R. et al. Magnetic properties of arrays of interacting Co nanocrystals // J. Magn. Magn. Mater. 2002. V. 240. P. 40–43.
- Schäffer A.F., Sukhova A., Berakdar J. Size-dependent frequency bands in the ferromagnetic resonance of a Fe-nanocube // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 438. P. 70–75.
- Morgunov R.B., Koplak O.V., Allayarov R.S. et al. Effect of the stray field of Fe/Fe₃O₄ nanoparticles on the surface of the CoFeB thin films // Appl. Surface Sci. 2020. V. 527. P. 146836(1)–146836(11).
- Ren H., Xiang G. Morphology-dependent room-temperature ferromagnetism in undoped ZnO nanostructures // Nanomaterials. 2021. V. 11. P. 3199(1)-3199(18).
- Gao Y., Hou Q.Y., Liu Y. Effect of Fe Doping and Point Defects (V_O and V_{Sn}) on the Magnetic Properties of SnO₂ // J. Supercond. Nov. Magn. 2019. V. 32. P. 2877–2884.
- Zhang C., Zhou M., Zhang Y. et al. Effects of oxygen vacancy on the magnetic properties of Ni-doped SnO₂ nanoparticles // J Supercond. Nov. Magn. 2019. V. 32. P. 3509–3516.
- Wolff U. Collective Monte Carlo updating for spin systems // Phys. Rev. Letters. 1988. V. 62. P. 361–364.
- Binder K. Critical properties from Monte Carlo coarse graining and renormalization // Phys. Rev. Letters. 1981. V. 47. P. 693–696.
- Landau D.P., Binder K. Phase diagrams and multicritical behavior of a three-dimensional anisotropic Heisenberg antiferromagnet // Phys. Rev. B. 1978. V. 17. P. 2328–2342.
- 22. Vaz C.A.F., Bland J.A.C., Lauhoff G. Magnetism in ultrathin film structures // Reports on Progress in Physics. 2008. V. 71. № 5. P. 056501(1)-056501(78).
- Belim S.V. Investigation of the Effect of Magnetic Field on Surface Phase Transition in Antiferromagnetics by Computer Simulation // J. Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2020. V. 14. № 6. P. 1183–118.

_____ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ ____ Свойства

УДК 537.624

МОДИФИЦИРОВАННАЯ МОДЕЛЬ КОНДОРСКОГО ДЛЯ ОПИСАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ Nd—Fe—B

© 2022 г. А. Н. Уржумцев^{а, b,} *, В. Е. Мальцева^а, В. Ю. Ярков^с, А. С. Волегов^а

^аИнститут естественных наук и математики УрФУ, ул. Куйбышева, 48, Екатеринбург, 620026 Россия ^bООО ПОЗ-Прогресс, ул. Петрова, 59, Верхняя Пышма, 624092 Россия ^cАО "Институт реакторных материалов", а/я 29, Заречный, Свердловской обл., 624250 Россия *e-mail: andrei.urzhumtsev@urfu.ru

Поступила в редакцию 04.08.2022 г. После доработки 13.09.2022 г. Принята к публикации 29.09.2022 г.

Представлена модифицированная модель Кондорского процессов перемагничивания по механизму задержки смещения доменных границ с учетом магнитостатического взаимодействия между зернами. Проведена оценка угловых зависимостей коэрцитивной силы в постоянных магнитах Nd— Fe—B на основе моделей Стонера—Вольфарта и Кондорского, а также модифицированной модели Кондорского. Полученные результаты продемонстрировали, что представленная модель лучше описывает угловые зависимости коэрцитивной силы исследованных магнитов.

Ключевые слова: постоянные магниты, Nd–Fe–B, процессы перемагничивания, механизмы коэрцитивной силы, модель Кондорского, задержка смещения доменных границ, пиннинг, угловые зависимости коэрцитивной силы

DOI: 10.31857/S001532302260109X

введение

Сфера применения постоянных магнитов весьма обширна: электродвигатели, генераторы, магнитные муфты, звукозаписывающие и звуковоспроизводящие устройства, различного рода сенсоры и другое. На сегодняшний день основной объем используемых магнитов в области высокотехнологичных устройств приходится на магниты Nd-Fe-B. Несмотря на длительное время изучения, до сих пор открытым остается вопрос о механизмах перемагничивания разных типов постоянных магнитов [1-4]. Понимание того, какой механизм является доминирующим в процессе перемагничивания, представляет собой как фундаментальный интерес, так и практический, в связи с развитием возможностей аддитивных технологий изготовления изделий из функциональных и, в частности, магнитных материалов [5]. Данный вопрос важен также с точки зрения адаптации металлокерамической технологии как способа получения постоянных магнитов, для методов аддитивного производства, например, селективного лазерного плавления [6, 7].

Существует две точки зрения на процессы перемагничивания постоянных магнитов Nd–Fe–B. В терморазмагниченном состоянии зерна основной фазы Nd₂Fe₁₄B, размеры которых многократно превышают критический размер однодоменности, разбиты на несколько доменов. При намагничивании доменные стенки смещаются и достигают границ зерен, переводя зерна в однодоменное состояние. Движение доменных стенок в зерне $Nd_2Fe_{14}B$, в отсутствие дефектов, происходит в небольших внутренних полях, в результате чего намагниченность приближается к насыщению в полях, меньше величины их коэрцитивной силы, порядка единиц килоэрстед [8]. В зависимости от того, ферро- или парамагнитной является межзеренная прослойка, доменная граница либо исчезает, либо "выходит" в межзеренную прослойку. В случае парамагнитной межзеренной границы, толщиной несколько атомных слоев, обменное взаимодействие между зернами исключается, и задержка смещения доменной границы в традиционном понимании исключена ввилу невозможности сушествования доменной границы. Однако недавние исследования показывают, что прослойка в коммерчески выпускаемых магнитах ферромагнитна [9, 10]. По этой причине возникло предположение о том, что перемагничивание магнитов осуществляется за счет движения доменной стенки и ее задержки в межзеренной границе. Первым на возможность задержки доменной стенки на границах ферромагнитных фаз указал Дж. Хаджипанайис [11].

Одним из распространенных методов определения механизма перемагничивания является анализ зависимости коэрцитивной силы от угла θ между вектором размагничивающего поля H и ближайшим к нему направлением оси текстуры магнита. Так, в случае механизма задержки смещения доменной границы (пиннинга), в рамках модели Кондорского, коэрцитивная сила определяется проекцией размагничивающего поля на ось текстуры магнита, при этом угловая зависимость коэрцитивной силы $H_c(\theta)$ описывается как

$$H_{\rm c}(\theta) = \frac{H_{\rm c}(0)}{\cos\theta},\tag{1}$$

где $H_{
m c}\left(0
ight)$ — коэрцитивная сила магнита при измерении вдоль оси текстуры.

В случае задержки формирования зародыша перемагничивания в работе Кронмюллера [12] показано, что $H_c(\theta)$ совпадает с таковой, предсказанной в рамках модели Стонера—Вольфарта.

Микромагнитные расчеты при различным образом подобранных константах магнитокристаллческой анизотропии и структуре магнитных материалов показывают, что возможен переход от одного типа процесса перемагничивания к другому и, соответственно, от одной угловой зависимости к другой [13].

Результаты экспериментальных исследований, как правило, показывают, что угловые зависимости ни на одном из типов магнитов не описываются ни одной из этих зависимостей [2, 4, 14-17]. Попытки объяснить несовпадение экспериментальных зависимостей с предсказываемыми моделью Кондорского привели к созданию нескольких модификаций этой модели. Так в работе [18] вводится учет обратимого вращения векторов намагниченности в соседних доменах, разделенных доменной стенкой. Этот учет показывает, что доменная граница становится не 180-градусной, в результате чего изменяется ее ширина и энергия, а соответственно, и взаимодействие с дефектами, что приводит к изменению формы угловой зависимости коэрцитивной силы. В работе [19] также учитывается обратимое вращение намагниченности под действием размагничивающего поля, однако не с точки зрения изменения топологии доменной границы, а с точки зрения изменения абсолютного значения проекции намагниченности на вектор размагничивающего поля. Учет обратимого вращения приводит к отклонению угловой зависимости, предсказываемой моделью Кондорского, в области больших углов и исключает неограниченный рост коэрцитивной силы в этой области. В работе [20] для объяснения менее выраженной угловой зависимости предлагается учет пространственного распределения осей легкого намагничивания зерен при неявном предположении об эквивалентности их магнитных свойств. Такой подход приводит к "уплощению" зависимости $H_c(\theta)$, однако для описания экспериментальных зависимостей требуется задание слишком сильной разориентации частиц, что не соответствует величине остаточной намагниченности.

Количественное описание угловых зависимостей коэрцитивной силы, с точки зрения аналитического подхода, осложнено невозможностью учета сложных гетерогенных структур постоянных магнитов, а с точки зрения микромагнитного моделирования — неопределенностью ряда коэффициентов (спонтанная намагниченность, обменный интеграл внутри фаз и на их границе, константа магнитокристаллической анизотропии и ее возможное изменение вблизи границы фаз), описывающих магнитные свойства межзеренных прослоек и свойств основной фазы вблизи поверхности зерна.

Целью настоящей работы является корректировка модели Кондорского путем учета влияния локальных магнитных полей, возникающих в процессе перемагничивания отдельных зерен в постоянных магнитах.

МЕТОДИКИ РАСЧЕТОВ И ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве образцов для проверки предлагаемого подхода выбраны спеченные постоянные магниты Nd–Fe–B марок N35 (Nd₃₅Fe_{63.5}B₁Ti_{0.3}Al_{0.2}), N35SH (Nd₃₂Dy₃Fe_{63.5}B₁Ti_{0.3}Al_{0.2}) и N48 (Nd_{24.5}Pr_{7.2}Fe₆₆Co₁B₁Al_{0.1}Ga_{0.1}Cu_{0.1}), предоставленные предприятием ООО "ПОЗ – Прогресс". Выбор магнитов обусловлен необходимостью проверки предлагаемой модификации модели на нескольких образцах с различными величинами намагниченности и коэрцитивной силы и их отношениями.

Расчеты распределений магнитной индукции и магнитного поля выполнены в программном пакете Comsol Multiphysics. Выбрано двумерное пространство, модуль Magnetic Fields, No Currents, стационарная задача. Зерна представляют собой квадраты с размером стороны 10 мкм. Углы зерен имеют закругления с радиусом 0.5 мкм. Между границами зерен имеется пустое пространство шириной 20 нм. Размер конечных элементов варьируется от 4 нм вблизи границы зерна до 200 нм в центре. На изображениях результатов расчетов цветом обозначено абсолютное значение напряженности магнитного поля в эрстедах. Стрелки показывают направление вектора магнитного поля. Ориентация вектора Н и его величина соответствуют середине стрелки. Длина стрелки пропорциональна напряженности магнитного поля. Коэффициент пропорциональности на всех рисунках одинаков.

Образцы для изучения микроструктуры запрессовывали в электропроводящую смолу и шлифовали механически с постепенным уменьшением размера зерна суспензии на установке Struers TegraPol 15. Финальная полировка проведена на суспензии коллоидного раствора оксида кремния для удаления наклепанного слоя. Исследования проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan Mira3 LMU с автоэмиссионным катодом, оборудованного кольцевым детектором обратно рассеянных электронов (BSE) сцинтилляторного типа.

Магнитные измерения выполнены на вибромагнитометре КВАНС-1. При построении угловых зависимостей коэрцитивной силы образцы магнитов предварительно намагничивали до технического насыщения в поле 70 кЭ вдоль оси текстуры перед каждым угловым позиционированием. Поворот образца относительно внешнего магнитного поля осуществляли с помощью гониометра. Погрешность установки угла между осью текстуры и направлением внешнего поля не превышала 3°.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Распределение зерен постоянного магнита по коэрцитивности, вследствие формирования локальных дефектов, приводит к перемагничиванию некоторых зерен в сравнительно слабых магнитных полях. Это вызывает появление заряженных и незаряженных доменных стенок на границах зерен. В модели Кондорского учитывается, что на уже перемагниченный объем образца действует только проекция внешнего размагничивающего поля под углом θ к оси текстуры. При этом в модели Кондорского не учитывается, что перемагниченный объем или заряженная доменная стенка создает собственное локальное магнитное поле H_{loc} , направленное вдоль оси текстуры, и равное $H_{\rm loc} \approx 4\pi M_{\rm s}$. Учитывая этот факт, доменная стенка и домен вблизи нее оказываются под действием не только внешнего размагничивающего поля H_{ext}, а суперпозиции полей, которую можно обозначить, как эффективное поле $H_{\rm eff} = H_{\rm loc} + H_{\rm ext}.$

Представим эффективное поле как векторную сумму:

$$\overline{H_{\rm eff}} = \overline{H_{\rm ext}} + \overline{H_{\rm loc}},\tag{2}$$

тогда модуль напряженности магнитного поля может быть записан как

$$H_{\rm eff} = \left(H_{\rm loc}^2 + H_{\rm ext}^2 - 2H_{\rm loc}H_{\rm ext}\cos(\pi - \theta)\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

а угол между направлением эффективного магнитного поля и ближайшим направлением оси текстуры как

$$\theta^* = \arcsin\left(H_{\text{ext}}\sin\left(\pi - \theta\right)/H_{\text{eff}}\right). \tag{4}$$

Рассмотрим новую угловую зависимость коэрцитивной силы в приближении:

$$H_{\rm loc} = 4\pi M_{\rm s}; \tag{5}$$

$$H_{\rm ext} = H_{\rm c}.$$
 (6)

Введем параметр k, соответствующий отношению коэрцитивной силы H_c к внутреннему полю в зерне H_{loc} :

$$k = \frac{H_{\rm c}}{4\pi M_{\rm s}}.$$
(7)

Выражение для эффективного угла θ* для размагничивающего поля относительно оси текстуры магнита примет следующий вид:

$$\theta^* = \arcsin\left(\frac{k\sin\left(\theta\right)}{\sqrt{k^2 + 2k\cos\left(\theta\right) + 1}}\right).$$
 (8)

Далее перестроим угловую зависимость коэрцитивной силы H_c от нового угла θ^* как новую H_c^* в координатах приложения внешнего поля θ :

$$H_{\rm c}(\theta^*) \to H_{\rm c}^*(\theta).$$
 (9)

Предложенную модификацию выражения (1) можно трактовать как практически линейное "растяжение" зависимости $H_c(\theta)$ вдоль оси ординат.

Поскольку реальное распределение магнитного поля существенно сложнее предложенного в модели, на рис. 1 представлены результаты расчетов заданных значений намагниченности в нескольких зернах ансамбля (1а), напряженности внешнего магнитного поля (1б), распределений магнитного поля в этих же зернах при внешнем магнитном поле напряженностью $H_{\text{ext}} = 0$ (1в), 10 (1г) и 16 кЭ (1д) соответственно, при неизменной ориентации.

Из рис. 1а–1д видно, что угол ориентации магнитного поля, например, в верхнем правом зерне, намагниченность которого направлена вверх, изменяется при изменении величины внешнего размагничивающего поля. Вблизи с границей уже перемагниченного зерна (центральное внизу) величина вектора эффективного размагничивающего поля максимальна и ориентирована под углом к оси текстуры, меньшим, чем внешнее магнитное поле. Как раз в таком месте происходит переход доменной границы из межзеренной фазы в зерно.

Угловые зависимости коэрцитивной силы в рамках модифицированной модели Кондорского $H_{\rm c}^*(\theta)$ от параметра *k* представлены на рис. 2. Из рисунка видно, что кривые $H_{\rm c}^*(\theta)$ с малыми зна-

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 123 № 11 2022

МОДИФИЦИРОВАННАЯ МОДЕЛЬ КОНДОРСКОГО





(б)

Рис. 1. Изображение модели распределения магнитного поля в зернах Nd–Fe–В: намагниченности M_s в нескольких зернах ансамбля (а), напряженности внешнего магнитного поля (б), распределений магнитного поля в этих же зернах при внешнем магнитном поле напряженностью $H_{\text{ext}} = 0$ (в), 10 (г) и 16 кЭ (д).

чениями k (высокая намагниченность при низкой коэрцитивной силе) имеют слабую угловую зависимость коэрцитивной силы. Изменение формы зависимости $H_c^*(\theta)$ связано с сильным влиянием внутреннего поля H_{loc} , в качестве источника которого можно рассматривать как перемагниченные кристаллиты, так и заряженные доменные стенки. Величина такого поля в случае магнитов Nd–Fe–B сопоставима по величине с коэрцитивностью отдельных зерен. С увеличением параметра *k* наблюдается все большее приближение угловой зависимости $H_c^*(\theta)$ к таковой в рамках модели Кондорского, когда коэрцитивная силы H_c существенно больше внутреннего поля H_{loc} . При этом на практике магниты с k > 2, как правило, не используются. При $k \to \infty$ модифицированная зависимость $H_c^*(\theta)$ переходит в $H_c(\theta)$, описываемую соотношением Кондорского (1).

Изображение шлифованной поверхности постоянного магнита марки N35 представлено на

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 123 № 11 2022

Н, кЭ



Рис. 2. Угловые зависимости $H_{\rm c}(\theta)/H_{\rm c}(0)$ в рамках модифицированной модели Кондорского.



Рис. 4. Угловые зависимости коэрцитивной силы $H_{c}(\theta)$ магнита марки N48 (образец 1).

рис. 3. Ось текстуры магнита перпендикулярна плоскости рисунка. Наблюдаемая микроструктура типична для спеченных постоянных магнитов Nd—Fe—B: в тройных стыках зерен наблюдаются фазовые выделения, содержащие преимущественно редкоземельные металлы и кислород [4, 21]. Отметим, что среднее содержание кислорода в низкокоэрцитивных постоянных магнитах выше, чем в высококоэрцитивных.

На рис. 4—7 представлены результаты измерений угловых зависимостей коэрцитивной силы



Рис. 3. Микроструктура магнита марки N35.



Рис. 5. Угловые зависимости коэрцитивной силы для магнита марки N48 (образец 2).

магнитов $H_c(\theta)$ и угловые зависимости, предсказываемые в рамках моделей Кондорского, Стонера—Вольфарта и предлагаемой модификации модели Кондорского с учетом параметра k, определенного в выражении (7).

Из результатов, представленных на рис. 4, видно, что выражение Кондорского описывает зависимость $H_c(\theta)$ для исследуемого магнита марки N48 (образец 1) лишь в угловом диапазоне 0°-10°, в то время как предложенная модель дает достаточно хорошее совпадение $H_c(\theta)$ вплоть до 70°.



Рис. 6. Угловые зависимости коэрцитивной силы для магнита марки N35SH.

Дальнейший ход угловой зависимости указывает на превалирующую роль механизма вращения векторов намагниченности в диапазоне углов 70°–90° и хорошо описывается в рамках модели Стонера–Вольфарта. На преобладание вращения векторов намагниченности в больших углах θ указывали в работах [12, 17].

В целом, из анализа рис. 4-7 следует, что предложенная модель значительно точнее описывает угловые зависимости $H_c(\theta)$ образцов магнитов марок N35 и N48, чем модель Кондорского. Среди возможных причин отклонения модельных кривых от экспериментальных данных отметим наличие в реальных магнитах разориентации осей легкого намагничивания отдельных кристаллитов, неоднородности межзернной границы, локальных размагничивающих полей, которые начинают действовать на перемагниченные зерна, формируя в них доменную структуру. Формальный учет влияния этих факторов можно осуществить путем введения параметра $N_{\rm eff}$, аналогичного таковому в формуле Кронмюллера [12]. При этом выражение (5) для локального внутреннего поля модифицируется:

$$H_{\rm loc} = 4\pi M_{\rm s} \left(1 - N_{\rm eff} \right).$$
 (10)

Это приведет к зависимости параметра k от микроструктурных особенностей магнитов $k(N_{\text{eff}})$. При учете локального поля от размагниченных H_{loc} следует принять во внимание, что поле остального объема образца стремится его подавить, что выражается введением N_{eff} в формулу (5). При этом чем больше параметр N_{eff} , тем большее значение



Рис. 7. Угловые зависимости коэрцитивной силы для магнита марки N35.

принимает параметр k. Аналитически оценить $N_{\rm eff}$ не представляется возможным ввиду того, что он зависит от большого числа факторов. Введение параметра $N_{\rm eff}$ в большинстве случаев позволяет улучшить описание экспериментальных зависимостей $H_{\rm c}(\theta)$ вплоть до полного совпадения. Результаты описания при введении $N_{\rm eff}$ и соответствующего изменения k приведены на рис. 4–7.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложен подход к модификации модели Кондорского для описания угловых зависимостей коэрцитивной силы $H_c(\theta)$ в рамках механизма пиннинга, с учетом внутренних магнитных полей, создаваемых уже перемагнитившимися зернами постоянного магнита. Предложенная модель показывает лучшее согласие с экспериментом в случае спеченных постоянных магнитов Nd–Fe–B.

Полученные результаты косвенно подтверждают представления о том, что в спеченных магнитах Nd–Fe–В ключевым механизмом высококоэрцитивного состояния является задержка смещения доменных границ, при этом, при углах более 70° между направлением внешнего магнитного поля и ближайшим направлением оси текстуры, превалирующим становится механизм обратимого вращения векторов намагниченности. Данная тенденция выполняется для всех исследованных образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 20-32-90211.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Urzhumtsev A., Maltseva V., Volegov A. Magnetization reversal processes in sintered permanent magnets Sm(Co,Fe,Zr,Cu)z // JMMM. 2022. V. 551. P. 169143.
- Kronmüller H, Durst K.D., Sagawa M. Analysis of the magnetic hardening mechanism in RE-FeB permanent magnets // JMMM. 1988. V. 74. P. 291–302.
- Li J., Liu L, Sepehri-Amin H., Tang X., Ohkubo T., Sakuma N., Shoji T., Kato A., Schrefl T., Hono K. Coercivity and its thermal stability of Nd–Fe–B hot-deformed magnets enhanced by the eutectic grain boundary diffusion process // Acta Mater. 2018. V. 161. P. 171–181.
- Li J., Sepehri-Amin H., Sasaki T., Ohkubo T., Hono K. Most frequently asked questions about the coercivity of Nd-Fe-B permanent magnets // Sci. Techn. Advan. Mater. 2021. V. 22. № 1. P. 386-403.
- Goll D., Schurr J., Trauter F., Schanz J., Bernthaler T., Riegel H., Schneider G. Additive manufacturing of soft and hard magnetic materials // Procedia CIRP. 2020. V. 94. P. 248–253.
- Volegov A.S., Andreev S.V., Selezneva N.V., Ryzhikhin I.A., Kudrevatykh N.V., Mädler L., Okulov I.V. Additive manufacturing of heavy rare earth free high-coercivity permanent magnets // Acta Mater. 2020. V. 188. P. 733– 739.
- Goll D., Trauter F. Bernthaler T., Schanz J., Riegel H., Schneider G. Additive Manufacturing of Bulk Nanocrystalline FeNdB Based Permanent Magnets // Micromachines. 2021. V. 12. P. 538.
- Kronmuller H. Theory of Nucleation Fields in Inhomogeneous Ferromagnets // Phys. stat. sol. (b). 1987. V. 385. P. 385144.
- Sepehri-Amin H., Ohkubo T., Shima T., Hono K. Grain boundary and interface chemistry of an Nd–Fe–Bbased sintered magnet // Acta Mater. 2012. V. 60. P. 819–830.
- Nakamura T., Yasui A., Kotani Y., Fukagawa T., Nishiuchi T., Iwai H., Akiya T., Ohkubo T., Gohda Y., Hono K., and Hirosawa S. Direct observation of ferromagnetism in grain boundary phase of Nd-Fe-B sintered magnet using soft X-ray magnetic circular dichroism // Appl Phys Lett. 2014. V. 105. P. 202404.
- Hadjipanayis G., Kim A. Domain wall pinning versus nucleation of reversed domains in R–Fe–B magnets // J. Appl. Phys. 1988. V. 63. P. 3310–3315.

- Kronmüller H., Schrefl T. Interactive and cooperative magnetization processes in hard magnetic materials // JMMM. 1994. V. 129. № 1. P. 66–78.
- Li J., Tang X., Sepehri-Amin H., Sasaki T.T., Ohkubo T., Hono K. Angular dependence and thermal stability of coercivity of Nd-rich Ga-doped Nd–Fe–B sintered magnet //Acta Mater. 2020. V. 187. P. 66–72.
- Vasilenko D.Y., Shitov A.V., Bratushev D.Y., Podkorytov K.I., Gaviko V.S., Golovnya O.A., Popov A.G. Magnetics Hysteresis Properties and Microstructure of High-Energy (Nd,Dy)-Fe-B Magnets with Low Oxygen Content // Phys. Met. Metal. 2021. V. 122. P. 1173–1182.
- 15. Givord D., Lu Q., Rossignol M.F., Tenaud P., Viadieu T. Experimental approach to coercivity analysis in hard magnetic materials // JMMM. 1990. V. 83. № 1–3. P. 183–188.
- Cebollada F, Rossignol M., Givord D. Angular dependence of coercivity in Nd–Fe–B sintered magnets: proof that coherent rotation is not involved // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. P. 13511–13518.
- Bance S., Schrefl T., Givord D., Ciuta G., Dempsey N.M., Givord D., Winklhofer M., Hrkac G., Zimanyi G., Gutfleisch O., Woodcock T.G., Shoji T., Yano M., Kato A., Manabe A. Influence of defect thickness on angular dependence of coercivity in rare-earth permanent magnets // Applied phys. letters. 2014. V. 104. P. 182408(5).
- Schumacher F. On the modification of the Kondorsky function // J. App. Phys.1991. V. 70. P. 3184–3187.
- Suponev N.P., Grechishkin R.M., Lyakhova M.B., Pushkar Yu.E. Angular dependence of coercive field in (Sm,Zr)(Co,Cu,Fe)_z // J. Magn. Magn. Mater. 1996. V. 157. P. 376–377.
- Matsuura Y., Nakamura T., Sumitani K., Kajiwara K., Tamura R., Osamura K. Temperature properties of the alignment dependence of coercive force decrease ratio and the angular dependence of coercive force in Nd– Fe–B sintered magnets //JMMM. 2016. V. 398. P. 246–252.
- Vasilenko D.Y., Shitov A.V., Bratushev D.Y., Podkorytov K.I., Popov A.G., Gaviko V.S., Golovnya O.A. Magnetic Hysteresis Properties and Microstructure of High-Coercivity (Nd,Dy)–Fe–B Magnets with Dy less than 10 wt % and Low Oxygen // Phys. Met. Metal. 2022. V. 123. P. 145–154.

_____ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ ____ Свойства

УДК 537.31,537.633.2

КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛА ТОПОЛОГИЧЕСКОГО ПОЛУМЕТАЛЛА WTe₂

© 2022 г. А. Н. Перевалова^{*a*}, С. В. Наумов^{*a*}, С. М. Подгорных^{*a*}, В. В. Чистяков^{*a*}, Е. Б. Марченкова^{*a*}, Б. М. Фоминых^{*a*, *b*}, В. В. Марченков^{*a*, *b*, *}

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

> **e-mail: march@imp.uran.ru* Поступила в редакцию 25.08.2022 г. После доработки 28.08.2022 г. Принята к публикации 01.09.2022 г.

Электросопротивление, магнитосопротивление и эффект Холла в монокристалле топологического полуметалла WTe₂ исследованы в области температур от 12 до 200 К и в магнитных полях до 9 Тл. Установлено, что при низких температурах наблюдается квадратичная температурная зависимость электросопротивления без поля и проводимости в магнитном поле, что, по-видимому, связано с вкладами от различных механизмов рассеяния. Для анализа данных по эффекту Холла и магнитосопротивлению использованы однозонная и двухзонная модели. Полученные результаты свидетельствуют об электронно-дырочной компенсации с небольшим преобладанием электронных носителей заряда.

Ключевые слова: монокристалл, топологический полуметалл WTe₂, электросопротивление, магнитосопротивление, эффект Холла, квадратичная температурная зависимость **DOI:** 10.31857/S0015323022601155

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы было открыто большое количество различных топологических материалов, включая топологические изоляторы и топологические полуметаллы [1-6]. Значительное внимание привлекают топологические полуметаллы. которые можно разделить на три основные группы: вейлевские полуметаллы, дираковские полуметаллы и топологические полуметаллы с линиями узлов. В дираковских и вейлевских полуметаллах две двукратно вырожденные зоны или две невырожденные зоны, соответственно, пересекаются друг с другом в особых точках или узлах вблизи уровня Ферми, образуя четырехкратно вырожденные точки Дирака или двукратно вырожденные точки Вейля, и линейно расходятся во всех трех направлениях импульса. Соответствующие им низкоэнергетические возбуждения ведут себя аналогично фермионам Дирака и Вейля в физике высоких энергий.

Известно, что фермионы Вейля могут быть реализованы в системах, где отсутствует симметрия по отношению к пространственной инверсии или по отношению к обращению времени [3–6]. В связи с этим нецентросимметричные полуметаллы, такие как TaAs, и магнитные полуметаллы, такие как некоторые сплавы Гейслера, в которых

отсутствует симметрия по отношению к обращению времени, являются кандидатами в полуметаллы Вейля. Первое экспериментальное подтверждение существования фазы вейлевского полуметалла было получено на монокристаллах семейства TaAs (TaAs, TaP, NbAs, NbP) в 2015 г. [7]. Кроме того, авторы работы [8] предсказали особый тип пересечения зон с сильно наклоненным конусом Вейля вдоль определенного направления в импульсном пространстве, так называемые полуметаллы Вейля II типа. Существование фазы вейлевского полуметалла II типа было предсказано и экспериментально подтверждено в слоистых дихалькогенидах переходных металлов WTe₂ [8, 9], MoTe₂ μ трехкомпонентном соединении $Mo_r W_{1-r} Te_2$ [10].

Особенности электронной структуры топологических материалов находят отражение в электронных свойствах и приводят к ряду необычных эффектов, таких как чрезвычайно большое магнитосопротивление без тенденции к насыщению, высокая подвижность и малая эффективная масса носителей тока, нетривиальная фаза Берри, киральная аномалия и аномальный эффект Холла, особое поведение оптической проводимости [5, 6].



Рис. 1. Схема выращивания монокристаллов WTe_2 методом химического газового транспорта с использованием Br_2 в качестве транспортного агента.

Одним из таких необычных эффектов является квадратичная температурная зависимость электросопротивления монокристаллов WTe₂ [11] и MoTe₂ [12] в очень широком интервале температур от 2 К до 70 и 50 К соответственно. Можно ожидать, что квадратичная температурная зависимость должна наблюдаться в их сопротивлении и в присутствии магнитного поля. Стоит также отметить, что при анализе данных по эффекту Холла с последующим вычислением концентрации и подвижности носителей тока обычно используют либо однозонную [13], либо двухзонную модель [14]. При этом не совсем ясно, насколько корректна та или иная модель.

Данная работа посвящена изучению кинетических свойств (электро- и магнитосопротивление, эффект Холла) монокристалла WTe₂ с целью установления вида температурной зависимости сопротивления (проводимости) в магнитном поле, применению однозонной и двухзонной моделей для анализа гальваномагнитных свойств.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Рост монокристаллов и структурная аттестация

Монокристаллы WTe2 были выращены методом химического газового транспорта [15]. Схема синтеза приведена на рис. 1. Вольфрам и теллур в стехиометрическом соотношении помещали в кварцевую ампулу длиной 24 см и диаметром 1.5 см. В качестве транспортного агента использовали бром, плотность паров которого составляла ~5 мг/см³. Ампулу откачивали до остаточного давления ~10⁻⁴ атм, затем помещали в горизонтальную трубчатую печь с линейным температурным градиентом. Горячая зона имела температуру 850°С, холодная зона – зона роста – находилась при температуре 770°С. Процесс выращивания монокристаллов осуществляли в течение 500 ч. Полученные кристаллы имеют игольчатую форму длиной 3-5 мм, шириной 0.2-1.0 мм и толщиной 50-400 мкм.



Рис. 2. Фрагмент дифракционной картины (Сг*К*α), снятой с поверхности монокристалла WTe₂.

Фрагмент дифракционной картины, снятой с поверхности образца WTe₂, показан на рис. 2. Все пики могут быть индексированы как (00*l*), следовательно, поверхность монокристалла WTe₂ совпадает с плоскостью типа (001). Установлено, что соединение WTe₂ кристаллизовалось в орторомбической структуре (пространственная группа *Pmn*2₁) с параметрами решетки a = 3.435(8) Å, b == 6.312(7) Å, c = 14.070(4) Å.

Микроструктура поверхности и химический состав кристаллов были исследованы на сканирующем электронном микроскопе FEI Quanta 200 Редаѕиѕ с приставкой EDAX для рентгеновского энергодисперсионного микроанализа в Центре коллективного пользования (ЦКП) "Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов" ИФМ УрО РАН. На рис. 3 представлены изображения поверхности типа (001) монокристалла WTe₂, а также его боковой поверхности. Видно, что полученный монокристалл имеет слоистую структуру.

Результаты рентгеновского энергодисперсионного микроанализа монокристалла WTe_2 показаны на рис. 4. Соотношение W и Te составляет 33.17 и 66.83 ат. %. Таким образом, химический состав монокристалла соответствует стехиометрическому WTe_2 .

2.2. Методика измерения кинетических свойств

Сопротивление и эффект Холла измерены четырехконтактным методом в диапазоне температур от 12 до 200 К и в магнитных полях до 9 Тл на универсальной установке для измерения физических свойств PPMS-9 (Quantum Design, США) в ЦКП ИФМ УрО РАН. Электрические контакты



Рис. 3. Микроструктура поверхности монокристалла WTe₂: (а) поверхность типа (001), (б) боковая поверхность образца. На рис. За выделена область, на которой был исследован химический состав образца.

были приготовлены с использованием тонкой медной проволоки и серебряной пасты. Измерения проводили при протекании электрического тока в плоскости (001), магнитное поле было направлено перпендикулярно этой плоскости. Отношение сопротивлений при комнатной температуре и гелиевой для полученного монокристалла WTe₂ равно $\rho_{300 \text{ K}}/\rho_{4.2 \text{ K}} \approx 55$, что говорит о его высокой "электрической" чистоте.

В данной работе электросопротивление без магнитного поля обозначается ρ или $\rho(0)$, магнитосопротивление $\Delta \rho_{xx} = \rho(B) - \rho(0)$, где $\rho(B) -$ сопротивление в магнитном поле B, $\rho_{\rm H} -$ холловское сопротивление. Для удобства интерпретации и представления экспериментальных результатов, некоторые из них представлены в виде магнитопроводимости $\sigma_{xx} = \Delta \rho_{xx} / (\Delta \rho_{xx}^2 + \rho_{\rm H}^2)$.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Электросопротивление

Температурная зависимость электросопротивления $\rho(T)$ монокристалла WTe₂ представлена на рис. 5. В области температур от 12 до ~70 K эту зависимость можно представить как

$$\rho = \rho_0 + AT^2. \tag{1}$$

Квадратичную температурную зависимость электросопротивления наблюдали в чистых металлах [16]. Обычно вклад ~ T^2 связывают с электрон-электронным рассеянием, которое, как правило, наблюдается при температурах ниже ~10–15 К [16, 17]. При более высоких температурах должен преобладать механизм электрон-фононного рассеяния, который при $T \ll \Theta_D$ (Θ_D –

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 123 № 11

температура Дебая) приводит к зависимости $\rho(T) \sim T^5$, а при температуре, сравнимой с Θ_D , к линейной зависимости $\rho(T)$. Температура Дебая для WTe₂ составляет 133.8 ± 0.06 K [18]. В нашем случае при низких температурах $T \ll \Theta_D$ вклад в сопротивление, пропорциональный T^5 , не наблюдается, т.е. закон Блоха–Грюнайзена не выполняется.

Квадратичный характер зависимости $\rho(T)$ при температурах от 12 до ~70 К можно объяснить следующим образом. Согласно формуле Друде, проводимость можно записать как

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} = \frac{ne^2l}{mv},\tag{2}$$



Рис. 4. Анализ химического состава монокристалла WTe₂ на участке, выделенном на рис. 3а. Соотношение W и Te составляет 33.17 и 66.83 ат. %.

2022



Рис. 5. Температурная зависимость электросопротивления $\rho(T)$ WTe₂ в диапазоне температур от 12 до 200 К. На вставке показана зависимость $\rho = f(T^2)$ при температурах от 12 до 100 К.

где n — концентрация носителей тока, e — элементарный заряд, τ — время релаксации, m — масса электрона, l — длина свободного пробега электронов проводимости, v — их скорость. В работе [19] для нашего кристалла была сделана оценка величины l и показано, что в области температур 24— 55 К длина свободного пробега l = const + C T^{-2} , что согласуется с квадратичным характером зависимости электросопротивления при температурах до 70 К. Можно предположить, что из-за особенностей электронной структуры WTe₂ при $T \le$ \leq 70 К вклады от различных механизмов рассеяния приводят к квадратичной зависимости $\rho(T)$. Это должно проявиться и в сопротивлении (проводимости) в магнитном поле.

3.2. Магнитосопротивление

Полевая зависимость магнитосопротивления $\Delta \rho_{xx} = \rho(B) - \rho(0)$ монокристалла WTe₂ при температуре T = 12 К представлена на рис. 6а. Видно, что магнитосопротивление $\Delta \rho_{xx}$ изменяется с полем по закону, близкому к квадратичному $\Delta \rho_{xx} \sim B^n$, где $n \approx \approx 1.93 \pm 0.01$. Такая зависимость характерна для компенсированных проводников с замкнутой поверхностью Ферми в области сильных эффективных магнитных полей ($\omega_c \tau \ge 1$, где ω_c – циклотронная частота) [17].

Температурная зависимость сопротивления $\rho(T)$ монокристалла WTe₂ в магнитном поле 9 Тл представлена на рис. 66. На кривой $\rho(T)$ имеется минимум, подобно тому, как наблюдали, например, в монокристаллах вольфрама [20], где наличие минимума объяснено переходом от сильных к слабым эффективным магнитным полям. Согласно [17], проводимость компенсированного металла с замкнутой поверхностью Ферми в области сильных эффективных магнитных полей $(\omega_c \tau \gg 1)$ будет определяться вкладами от различных механизмов рассеяния. Поэтому дальнейший анализ удобнее проводить, рассматривая зависимость проводимости σ_{xx} в магнитном поле. Для упрощения расчетов будем использовать выражение для σ_{xx} для случая изотропного кристалла, где σ_{xx} связана с компонентами $\Delta \rho_{xx}$ и ρ_{H} (со-



Рис. 6. (а) Полевая зависимость магнитосопротивления $\Delta \rho_{xx}(B)$ монокристалла WTe₂ при T = 12 K. (б) Температурная зависимость сопротивления $\rho(T)$ монокристалла WTe₂ в магнитном поле 9 Tл в области температур от 12 до 100 K. На вставке показана проводимость $\sigma_{xx} = f(T^2)$ в магнитном поле 9 Tл при температурах от 12 до 65 K.



Рис. 7. (а) Температурные зависимости коэффициента Холла $R_{\rm H}$, концентрации *n* и подвижности μ носителей тока в WTe₂, полученные с помощью однозонной модели, в поле B = 9 Тл. (б) Полевые зависимости холловского сопротивления $\rho_{\rm H}(B)$ и сопротивления $\rho(B)$ в магнитном поле для WTe₂ при T = 12 К: точки – эксперимент; сплошные красные линии – кривые, полученные с помощью двухзонной модели и рассчитанные с использованием программы ЭВМ [26].

противление Холла) тензора сопротивления как $\sigma_{xx} = \Delta \rho_{xx} / (\Delta \rho_{xx}^2 + \rho_H^2)$. График зависимости σ_{xx} от T^2 показан на вставке к рис.6б. Видно, что проводимость σ_{xx} в магнитном поле изменяется с температурой также по квадратичному закону, но уже в более узком, по сравнению с электросопротивлением, диапазоне температур от 12 до ~55 К. Таким образом, наблюдается квадратичная температурная зависимость как электросопротивления без поля, так и проводимости в магнитном поле, которая, по-видимому, связана с вкладами от различных механизмов рассеяния.

3.3. Эффект Холла

На рис. 7а представлены температурные зависимости коэффициента Холла $R_{\rm H}$, концентрации *n* основных носителей заряда и их подвижности μ монокристалла WTe₂, полученные в рамках однозонной модели по формулам:

$$R_{\rm H} = \frac{\rho_{\rm H}}{B}; \tag{3}$$

$$n = \frac{1}{R_{\rm H}e};\tag{4}$$

$$\mu = \frac{R_{\rm H}}{\rho}.$$
 (5)

Поскольку $R_{\rm H} < 0$, основными носителями заряда являются электроны с концентрацией $n \approx 5.3 \times 10^{19}$ см⁻³ и подвижностью $\mu \approx 5.9 \times 10^3$ см²/(В с) при T = 12 К. Величина *n*, определенная по формуле (4), слабо изменяется с температурой, что наблюдается для ряда компенсированных проводников с замкнутой поверхностью Ферми [21, 22]. В то же время подвижность μ , рассчитанная с использованием выражения (5), сильно уменьшается с температурой, что можно объяснить ростом эффективности рассеяния но-сителей тока.

В работе [19] показано, что сопротивление Холла $\rho_{\rm H}$ в WTe₂ нелинейно зависит от магнитного поля В. Предполагается, что такое поведение $\rho_{\rm H}(B)$ может быть связано с механизмом рассеяния электронов проводимости на поверхности образца. Подобное наблюдали в работах [23, 24], где исследовали компенсированные металлы с замкнутой поверхностью Ферми в условиях статического скин-эффекта. Сильно нелинейную зависимость $\rho_{\rm H}$ от поля в WTe_2 также наблюдали при низких температурах в работах [14, 25], что было объяснено наличием носителей электронного и дырочного типа. В системах, содержащих электронные и дырочные носителя заряда, для анализа полевых зависимостей сопротивления р в магнитном поле и холловского сопротивления ρ_н, как правило, используют двухзонную модель.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 123 № 11 2022

Выражения для р и р_н записаны в форме, представленной в работе [14]:

$$\rho = \frac{1}{e} \frac{(n_h \mu_h + n_e \mu_e) + (n_h \mu_e + n_e \mu_h) \mu_h \mu_e B^2}{(n_h \mu_h + n_e \mu_e)^2 + (n_h - n_e)^2 \mu_h^2 \mu_e^2 B^2}, \quad (6)$$

$$\rho_{\rm H} = \frac{B}{e} \frac{\left(n_h \mu_h^2 - n_e \mu_e^2\right) + \left(n_h - n_e\right) \mu_h^2 \mu_e^2 B^2}{\left(n_h \mu_h + n_e \mu_e\right)^2 + \left(n_h - n_e\right)^2 \mu_h^2 \mu_e^2 B^2}, \qquad (7)$$

где $n_e(\mu_e)$ и $n_h(\mu_h)$ – концентрация (подвижность) электронов и дырок соответственно. Полевые зависимости холловского сопротивления $\rho_H(B)$ и сопротивления $\rho(B)$ в магнитном поле для монокристалла WTe₂ при 12 К были описаны с помощью двухзонной модели, используя формулы (6), (7), как показано на рис. 76. Получены такие значения концентраций и подвижностей электронов и дырок: $n_e = (3.14 \pm 0.01) \times 10^{19}$ см⁻³, $n_h = (2.78 \pm 0.01) \times 10^{19}$ см⁻³, $\mu_e = (4.77 \pm 0.02) \times 10^3$ см²/(B c), $\mu_h = (3.42 \pm 0.01) \times 10^3$ см²/(B c). Соотношение $n_e \approx n_h$ свидетельствует об электронно-дырочной компенсации в WTe₂.

Таким образом, оценки концентраций и подвижностей носителей тока, полученные с использованием как однозонной, так и двухзонной моделей, хорошо согласуются между собой. Это относится и к значениям коэффициента Холла: $R_{\rm H} = -1.170 \times 10^{-1} {\rm cm}^3/{\rm Kn}$ – двухзонная модель, $R_{\rm H} = -1.168 \times 10^{-1} {\rm cm}^3/{\rm Kn}$ – однозонная модель.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования кинетических свойств монокристалла топологического полуметалла WTe_2 показали, что как электросопротивление в отсутствие магнитного поля, так и проводимость в поле зависят от температуры по квадратичному закону в широком температурном интервале от 12 К до ~70 и ~55 К соответственно, что, по-видимому, связано с вкладами от различных механизмов рассеяния.

В результате анализа экспериментальных данных по эффекту Холла и сопротивлению в магнитном поле были сделаны оценки концентрации и подвижности носителей тока в WTe₂, используя как однозонную, так и двухзонную модели. Полученные результаты хорошо согласуются и свидетельствуют об электронно-дырочной компенсации с небольшим преобладанием электронных носителей заряда.

Результаты исследований электросопротивления (разд. 3.1) получены в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема "Спин", № 122021000036-3) при частичной поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (Перевалова А.Н., СП-2705.2022.1). Исследования магнитосопротивления (разд. 3.2) и эффекта Холла (разд. 3.3) выполнены при поддержке проекта РНФ (грант № 22-42-02021). Авторы благодарят Н.Г. Бебенина за полезное обсуждение полученных результатов и ценные советы по их представлению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Vergniory M.G., Elcoro L., Felser C., Regnault N., Bernevig B.A., Wang Z. A complete catalogue of high-quality topological materials // Nature. 2019. V. 566. P. 480–485.
- Liu Y., Chong C., Chen W., Huang J.A., Cheng C., Tsuei K., Li Z., Qiu H., Marchenkov V.V. Growth and characterization of MBE-grown (Bi_{1-x}Sb_x)₂Se₃ topological insulator // Japan. J. Appl. Phys. 2017. V. 56. P. 070311.
- Yan B., Felser C. Topological materials: Weyl semimetals // Annu. Rev. Condens. Matter Phys. 2017. V. 8. P. 337–354.
- Armitage N.P., Mele E.J., Vishwanath A. Weyl and Dirac semimetals in three-dimensional solids // Rev. Mod. Phys. 2018. V. 90. P. 015001.
- Bernevig A., Weng H., Fang Z., Dai X. Recent progress in the study of topological semimetals // J. Phys. Soc. Jpn. 2018. V. 87. P. 041001.
- 6. *Lv B.Q., Qian T., Ding H.* Experimental perspective on three-dimensional topological semimetals // Rev. Mod. Phys. 2021. V. 93. № 2. P. 025002.
- Xu S.-Y., Belopolski I., Alidoust N., Neupane M., Bian G., Zhang C., Sankar R., Chang G., Yuan Z., Lee C.-C., Huang S.-M., Zheng H., Ma J., Sanchez D.S., Wang B., Bansil A., Chou F., Shibayev P.P., Lin H., Jia S., Hasan M.Z. Discovery of a Weyl fermion semimetal and topological Fermi arcs // Science. 2015. V. 349. P. 613–617.
- Soluyanov A.A., Gresch D., Wang Z., Wu Q., Troyer M., Dai X., Bernevig B.A. Type-II Weyl semimetals // Nature. 2015. V. 527. P. 495–498.
- 9. Wang C., Zhang Y., Huang J., Nie S., Liu G., Liang A., Zhang Y., Shen B., Liu J., Hu C., Ding Y., Liu D., Hu Y., He S., Zhao L., Yu L., Hu J., Wei J., Mao Z., Shi Y., Jia X., Zhang F., Zhang S., Yang F., Wang Z., Peng Q., Weng H., Dai X., Fang Z., Xu Z., Chen C., Zhou X.J. Observation of Fermi arc and its connection with bulk states in the candidate type-II Weyl semimetal WTe₂ // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. P. 241119.
- Belopolski I., Sanchez D.S., Ishida Y., Pan X., Yu P., Xu S.-Y., Chang G., Chang T. R., Zheng H., Alidoust N., Bian G., Neupane M., Huang S.-M., Lee C.-C., Song Y., Bu H., Wang G., Li S. Eda G., Jeng H.-T., Kondo T., Lin H., Liu Z., Song F., Shin S., Hasan M.Z. Discovery of a new type of topological Weyl fermion semimetal state in Mo_xW_{1 - x}Te₂ // Nat. Commun. 2016. V. 7. P. 13643.
- 11. Lv Y.-Y., Cao L., Li X., Zhang B.-B., Wang K., Pang B., Ma L., Lin D., Yao S.-H., Zhou J., Chen Y.B., Dong S.-T., Liu W., Lu M.-H, Chen Y., Chen Y.-F. Composition and

temperature-dependent phase transition in miscible $Mo_{1-x}W_xTe_2$ single crystals // Sci. Reports. 2017. V. 7. P. 44587.

- Zandt T., Dwelk H., Janowitz C., Manzke R. Quadratic temperature dependence up to 50 K of the resistivity of metallic MoTe₂ // J. Alloys Compounds. 2007. V. 442. № 1–2. P. 216–218.
- Shekhar C., Nayak A.K., Sun Y., Schmidt M., Nicklas M., Leermakers I., Zeitler U., Skourski Y., Wosnitza J., Liu Z, Chen Y, Schnelle W., Borrmann H., Grin Y., Felser C., Yan B. Extremely large magnetoresistance and ultrahigh mobility in the topological Weyl semimetal candidate NbP // Nature Phys. 2015. V. 11. P. 645–649.
- Luo Y., Li H., Dai Y.M., Miao H., Shi Y. G., Ding H., Taylor A.J., Yarotski D.A., Prasankumar R.P., Thompson J.D. Hall effect in the extremely large magnetoresistance semimetal WTe₂ // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 107. P. 182411.
- Levy F. Single-crystal growth of layered crystals // Il Nuovo Cimento B (1971–1996). 1977. V. 38. № 2. P. 359–368.
- Startsev V.E., D'yakina V.P., Cherepanov V.I., Volkenshtein N.V., Nasyrov R.Sh., Manakov V.G. Quadratic temperature dependence of the resistivity of tungsten single crystals. Role of surface scattering of electrons // Sov. Phys. JETP. 1980. V. 52. № 4. P. 675–679.
- Лифшиц И.М., Азбель М.Я., Каганов М.И. Электронная теория металлов // Наука. Гл. ред. физ.мат. лит. 1971. 416 с.
- 18. Callanan J.E., Hope G.A., Weir R.D., Westrum Jr. E.F. Thermodynamic properties of tungsten ditelluride (WTe₂). I. The preparation and low temperature heat capacity at temperatures from 6 K to 326 K // J. Chem. Therm. 1992. V. 24. № 6. P. 627–638.
- Marchenkov V.V., Perevalova (Domozhirova) A.N., Naumov S.V., Podgornykh S.M., Marchenkova E.B., Chistyakov V.V., Huang J.C.A. Peculiarities of electronic trans-

port in WTe_2 single crystal // J. Magn. Magn. Mater. 2022. V. 549. P. 168985.

- Марченков В.В. Квадратичная температурная зависимость магнитосопротивления чистых монокристаллов вольфрама в условиях статического скинэффекта // ФНТ. 2011. Т. 37. № 9–10. С. 1068–1072.
- Черепанов В.И., Старцев В.Е., Волкенштейн Н.В. Влияние анизотропии злектрон-фононного рассеяния на эффект Холла в молибдене // ФНТ. 1979. Т. 5. № 10. С. 1162–1168.
- 22. Volkenshtein N.V., Startsev V.E., Cherepanov V.I. Low Temperature Anomalies of the Hall Effect in Tungsten // Phys. Stat. Sol. (b). 1978. V. 89. № 1. P. K53–K56.
- Volkenshtein N.V., Glinski M., Marchenkov V.V., Startsev V.E., Cherepanov A.N. Characteristics of galvanomagnetic properties of compensated metals under static skin effect conditions in strong magnetic fields (tungsten) // Zh. Eksp. Teor. Fiz. 1989. V. 95. P. 2103–2116.
- Cherepanov A.N., Marchenkov V.V., Startsev V.E., Volkenshtein N.V., Glin'skii M. High-field galvanomagnetic properties of compensated metals under electronsurface and intersheet electron-phonon scattering (tungsten) // J. Low Temp. Phys. 1990. V. 80. № 3/4. P. 135–151.
- Pan X.-C., Pan Y., Jiang J., Zuo H., Liu H., Chen X., Wei Z., Zhang S., Wang Z., Wan X., Yang Z., Feng D., Xia Z., Li L., Song F., Wang B., Zhang Y., Wang G. Carrier balance and linear magnetoresistance in type-II Weyl semimetal WTe₂ // Front. Phys. 2017. V. 12. № 3. P. 127203.
- 26. Чистяков В.В., Перевалова А.Н., Марченков В.В. Применение двухзонной модели для анализа гальваномагнитных свойств топологических полуметаллов / Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022660290 от 01.06.2022 г.

_____ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ _____ Свойства

УДК 539.216.2:537.624

МАГНИТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ ПЛЕНОК ПЕРМАЛЛОЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ ПРИ НАКЛОННОМ ОСАЖДЕНИИ

© 2022 г. А. В. Свалов^{*a*, *}, И. А. Макарочкин^{*a*}, А. А. Пасынкова^{*a*, *b*}, А. А. Фещенко^{*a*}, Е. В. Кудюков^{*a*}, В. Н. Лепаловский^{*a*}, Г. В. Курляндская^{*a*}

^аУральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия ^bИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия *e-mail: andrev.svalov@urfu.ru

Поступила в редакцию (61/07.2022 г. После доработки 03.09.2022 г. Принята к публикации 05.09.2022 г.

Исследованы особенности наведенной магнитной анизотропии и процессов перемагничивания одно- и многослойных пленок $Fe_{20}Ni_{80}$ толщиной от 10 до 200 нм, полученных наклонным осаждением. Для всех однослойных пленок обнаружена наведенная в плоскости образцов одноосная магнитная анизотропия. При напылении многослойных пленок перед осаждением каждого последующего слоя подложкодержатель поворачивали на 90°. Ось результирующей магнитной анизотропии оказалась ориентирована под углом 45° к осям анизотропии индивидуальных слоев. Процессы перемагничивания исследованных образцов рассмотрены с учетом как когерентного вращения магнитных моментов, так и зарождения доменов обратной ориентации намагниченности и движения доменных стенок.

Ключевые слова: пленки пермаллоя, магнетронное распыление, наклонное осаждение, наведенная магнитная анизотропия, доменная структура, процесс перемагничивания **DOI:** 10.31857/S0015323022600897

введение

Магнитная анизотропия является важнейшим параметром материалов, используемых в устройствах спинтроники и магнитных сенсорах [1, 2]. Поэтому проблема магнитной анизотропии в тонких магнитных пленках. являюшаяся предметом пристального внимания исследователей на протяжении нескольких десятилетий, не потеряла своей актуальности и в настоящее время. Как было установлено еще в 60-е годы прошлого столетия, причиной возникновения магнитной анизотропии в пленочных структурах является намагниченность и ее ориентация в процессе осаждения пленок [3, 4]. Позднее было показано, что такая анизотропия может быть наведена в пленке в результате последующих термомагнитных и термомеханических обработок посредством релаксации магнитострикционных напряжений, направленного упорядочения пар атомов в сплаве и перераспределения дефектов в межзеренных границах [5]. При этом каков бы ни был конкретный механизм возникновения наведенной магнитной анизотропии, он связан с намагниченностью пленки, поэтому за данным типом анизотропии закрепился термин М-наведенная анизотропия [6-8].

Ориентация намагниченности осаждаемой пленки, а следовательно, и оси наведенной магнитной анизотропии осуществляется, в основном, двумя способами: приложением постоянного магнитного поля в плоскости образца в процессе роста пленочных структур [3] или наклонным напылением, когда направление потока осаждаемых на подложку частиц отклонено от нормали к плоскости подложки [9–11]. В последнем случае ориентация намагниченности задается анизотропией формы компонентов микроструктуры, а именно, возникающей за счет эффекта самозатенения столбчатой микроструктуры [12, 13].

Большинство исследований свойств наклонно осажденных пленочных структур по-прежнему проводится на пленках, полученных термическим напылением [9—11, 14]. В нашей работе были исследованы пленки пермаллоя, полученные с помощью магнетронного распыления, прослежены изменения их магнитных свойств при изменении толщины, а также особенности наведенной магнитной анизотропии в многослойных пленочных структурах без дополнительных прослоек, в которых индивидуальные оси магнитной анизотропии соседних слоев были ортогональны друг другу.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки пермаллоя Fe₂₀Ni₈₀ были осаждены на стеклянные подложки методом магнетронного распыления соответствующей мишени. Предварительное остаточное давление в рабочей камере составляло 5×10^{-7} мм рт. ст., распыление мишени вели при рабочем давлении аргона 2×10^{-3} мм рт. ст. Скорость осаждения пленок составляла 0.13 нм/с. Толщину слоев FeNi варьировали в диапазоне 10-200 нм. Направление потока осаждаемых на подложку частии отклонено от нормали к плоскости подложкодержателя на угол $\gamma = 35^{\circ}$ (рис. 1). Угол γ был выбран на основе анализа литературных данных, который показал, что при таком угле наклона одноосная магнитная анизотропия в плоскости пленки формируется при осаждении пленок как методом термического испарения, так и магнетронного распыления мишени [15]. При напылении многослойных образцов перед осаждением каждого последующего слоя подложкодержатель поворачивали на 90° без разгерметизации рабочей камеры. Определим плоскость напыления как плоскость, параллельную проекции падающего луча распыляемого материала мишени на плоскость пленки и ортогональную плоскости пленки. Перед размешением подложек на подложкодержателе на них наносили метки, которые позволяли в последующем определять ориентацию проекции плоскости напыления в плоскости исследуемого образца. В работе использованы шесть типов образцов, их обозначения и основные характеристики собраны в табл. 1.

Магнитные свойства образцов исследовали с помощью меридионального эффекта Керра на базе МОКЕ-микроскопа (Evico Magnetics microscope) и вибрационного магнитометра (Lake Shore Cryotronics).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ петель гистерезиса, измеренных в разных направлениях в плоскости пленок, показал, что для всех типов однослойных образцов характерна наведенная магнитная анизотропия, ось легкого намагничивания (ОЛН) которой перпендикулярна плоскости напыления. На рис. 2 показаны магнитооптические (МО) петли гистерезиса, измеренные как вдоль проекции плоскости напыления, так и перпендикулярно к ней.

Наличие одноосной магнитной анизотропии подтверждается и угловой зависимостью приведенной остаточной намагниченности $M_r/M_s(\theta)$, где θ — угол между проекцией плоскости напыления и полем измерения. В качестве примера на рис. 3 представлены данные зависимости для трех типов образцов: S1, S3 и S4. Данный результат находится в согласии с литературными данными [16, 17].



Рис. 1. Схема напыления пленок.

Количественным параметром, описывающим магнитную анизотропию, является, в частности, поле магнитной анизотропии H_a . Один из способов его определения — это нахождение точки пересечения высокополевых участков петель гистерезиса, измеренных вдоль ОЛН и ОТН — оси трудного намагничивания. Однако этот метод считается наиболее оправданным для монокристаллических образцов [18].

Для поликристаллических образцов предложен метод обнаружения особых точек, который в применении к магнитным материалам сводится к поиску второй производной намагниченности d^2M/dH^2 [19, 20]. Соответствующие кривые для образцов S1, S2 и S5 приведены в качестве примера на рис. 4. Усредненные величины H_a , полученные двумя методиками, суммированы на рис. 5.

Данные значения H_a были использованы для описания угловой зависимости коэрцитивной силы $H_c(\phi)$ в рамках модели Стонера—Вольфарта выражением $H_c(\phi) = H_a \cos \phi$, где ϕ — угол между направлением поля измерения и ОЛН [21, 22]. На

Таблица 1. Основные характеристики исследуемых типов образцов

Наименование образца	Тип	Толщина слоев <i>L</i> , нм
S 1	Пленка	FeNi(10)
S2	Пленка	FeNi(20)
S 3	Пленка	FeNi(40)
S4	Пленка	FeNi(100)
S 5	Пленка	FeNi(200)
M1	Многослойная пленка	[FeNi(40)] ₄



Рис. 2. МО петли гистерезиса образцов S1-S5, измеренные вдоль (1) и перпендикулярно (2) ОЛН.



Рис. 3. Угловая зависимость приведенной остаточной намагниченности $M_{\rm r}/M_{\rm s}(\theta)$, где θ – угол между проекцией плоскости напыления и полем измерения для образцов: S1, S3 и S4.

рис. 6 в качестве примера приведены зависимости $H_c(\varphi)$ для образцов S2, S3 и S4. Видно, что наилучшее совпадение наблюдается для образца S2 в диапазоне углов $\pm 15^\circ$ отклонения от ОТН, где перемагничивание пленки происходит когерентным вращением магнитных моментов.

При прочих углах различие экспериментальной и модельной зависимостей $H_c(\phi)$ обусловлено тем, что перемагничивание пленки происходит как когерентным вращением магнитных моментов, так и зарождением доменов обратной

ориентации намагниченности и движением доменных стенок. Отметим также, что с увеличением толщины пленки увеличивается расхождение между экспериментальной и расчетной кривыми даже в интервале углов $\phi = \pm 15^{\circ}$. Скорее всего, это связано с тем, что в относительно толстых пленках перемагничивание даже вдоль ОТН осуществляется не чистым когерентным вращением магнитных моментов, а в том числе и через эволюцию системы заблокированных доменов, возникающих на базе ряби намагниченности [23].



Рис. 4. Кривые d^2M/dH^2 для образцов S1, S2 и S5. Стрелками указаны поля магнитной анизотропии H_a .



Рис. 5. Зависимость поля магнитной анизотропии *H*_a от толщины пленок FeNi.

Данный факт проиллюстрирован на рис. 7, где для образца S5 приведена MO петля гистерезиса, измеренная вдоль OTH, и представлены изображения магнитной структуры, соответствующие отдельным участкам петли.

Этот результат противоречит данным, полученным в работе [16], где наблюдали рост поля наведенной магнитной анизотропии при возрастании толщины пленки пермаллоя в интервале толщин от 24 до 66 нм. Возможно, причиной такого расхождения является состав исследованных пленок. В нашей работе использовали сплав Fe₂₀Ni₈₀, константа магнитострикции которого близка к нулю, в то время как в работе [16] был исследован сплав Fe₂₅Ni₇₅ с довольной большой константой магнитострикции $\lambda \approx 1.5 \times 10^{-5}$ [24]. Изменение толщины пленки может сопровождаться изменением интенсивности внутренних напряжений в ней, что в совокупности с ненулевой магнитострикцией может влиять на количественные параметры наведенной магнитной анизотропии [5].

В настоящем исследовании немонотонное изменение *H*_a с толщиной может быть обусловлено



Рис. 6. Угловая зависимость коэрцитивной силы для образцов S2, S3 и S4. Точки — экспериментальные данные, штриховые линии — расчет согласно выражению $H_c(\phi) = H_a \cos \phi$.

как изменением микроструктуры образцов, так и влиянием поверхности пленок. Снижение H_a в интервале толщин от 10 до 100 нм может быть связано с изменением микроструктуры образцов. Известно, что в указанном интервале толщин средний размер кристаллитов в пленках FeNi не превышает 15 нм и не превосходит толщину пленок. Однако с ростом толщины пленок увеличивается относительная доля кристаллической фазы и растет степень текстурованности [25, 26]. Все это уменьшает плотность разного типа дефектов в образце, препятствующих перемагничиванию



Рис. 7. МО петля гистерезиса для образца S5 (а), измеренная вдоль ОТН, и изображения магнитной структуры, соответствующие отдельным участкам МО петли (б).

пленки. Аналогичный эффект имеет уменьшение относительной роли поверхностных дефектов при увеличении толщины образца. Кроме того, учитывая, что перемагничивание пленок вдоль ОТН происходит не только вращением вектора спонтанной намагниченности, но и движением доменных границ, локальный минимум на зависимости $H_a(L)$ вблизи L = 100 нм может быть связан со сменой типа доменных границ. Известно, что с ростом толщины пленки стенки неелевского типа сменяются стенками Блоха (через стенки с перевязками) [27]. Как ранее было показано, для пленок пермаллоя, полученных магнетронным распылением, эта смена происходит при толщине около 100 нм [28]. В качестве примера на рис. 8 показана магнитная доменная структура, наблюдавшаяся с помощью магнитооптического микроскопа для пленок разной толщины.

Используя вышеприведенные результаты, были получены четырехслойные пленки пермаллоя без дополнительных прослоек, в которых перед осаждением каждого последующего слоя подложкодержатель поворачивали на 90° (образец М1). На рис. 9а представлены угловые зависимости приведенной остаточной намагниченности для этого образца, полученные из измерений петель гистерезиса.

Видно, что результирующая ОЛН ориентирована под углом 45° к плоскости напыления. На рис. 9б приведены петли гистерезиса, измеренные на вибромагнитометре вдоль (1) и перпендикулярно (2) ОЛН, определенной по результатам, представленным на рис. 9а.

Проанализируем полученный результат, используя данные для трехслойных пленочных структур (два магнитных слоя, разделенных немагнитной прослойкой). Для них было показано, что при несовпадении ориентаций ОЛН в слоях, намагниченность в каждом магнитном слое отклоняется от ОЛН вследствие межслойной связи через немагнитную прослойку [29]. В случае одинаковых параметров магнитных слоев (намагниченность насыщения, константа наведенной магнитной анизотропии, толщина) и ориентации ОЛН под прямым углом друг к другу угол α – отклонение вектора намагниченности от ОЛН в нулевом внешнем поле — одинаков для каждого слоя и может быть определен из выражения

$$k_g 2\alpha = K_c - K_u / L. \tag{1}$$



Рис. 8. Магнитная доменная структура, наблюдавшаяся с помощью магнитооптического микроскопа для пленок FeNi разной толщины.

t



Рис. 9. Угловая зависимость приведенной остаточной намагниченности $M_{\rm T}/M_{\rm s}$ (а) и петли магнитного гистерезиса (б), измеренные на вибромагнитометре вдоль (*1*) и перпендикулярно (*2*) ОЛН, для образца М1.

Здесь K_c — константа межслойной связи, K_u — константа наведенной магнитной анизотропии, L — толщина магнитного слоя. Как следует из уравнения (1), α пропорционально интенсивности межслойной связи, которая, в свою очередь, возрастает с уменьшением толщины немагнитной прослойки. В работе [30] для двухслойных пленок FeCoNi, в которых ОЛН слоев были ориентированы под прямым углом друг к другу, приведена величина $K_c = 1.6 \times 10^3$ эрг/см². Как отмечают авторы этой работы, для получения конечной величины K_c был использован технологический прием, понижающий интенсивность межслойной связи — пауза между напылением слоев. Используем величину K_c для приблизительной оценки



Рис. 10. Угловая зависимость коэрцитивной силы для образца М1. Точки — экспериментальные данные, штриховые линии — расчет согласно выражению $H_c(\phi) = H_a \cos \phi$, где ϕ — угол между направлением поля измерения и ОЛН.

возможной величины α для образца М1. Полагая, что $K_u = (H_a M_s)/2$, и используя данные рис. 5, получим $K_u = 2.6 \times 10^3$ эрг/см³ для слоев FeNi с L == 40 нм. Подстановка известных величин в выражение (1) дает $\alpha \approx 30^\circ$. Учитывая, что отсутствие технологической паузы при напылении слоев образца М1 должно заметно повысить величину K_c , определенная в эксперименте ориентация результирующей ОЛН под углом 45° к ориентации плоскостей напыления для образца М1 представляется вполне логичной.

Поле магнитной анизотропии H_a для этого типа образцов было определено как традиционным методом из петли гистерезиса, измеренной вдоль ОТН, так и из второй производной намагниченности d^2M/dH^2 . В результате была получена усредненная величина $H_a = 3.1$ Э. Используя это значение, удается удовлетворительно описать угловую зависимость коэрцитивной силы $H_c(\varphi)$ вблизи ОТН образца в диапазоне углов $\varphi = \pm 20^{\circ}$ (рис. 10). Отметим, что для этого образца величина $H_a = 3.1$ Э оказалась меньше, чем для однослойной пленки толщиной 40 нм (рис. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пленки пермаллоя Fe₂₀Ni₈₀ и многослойные структуры того же состава, полученные магнетронным распылением при наклонном осаждении, обладали наведенной одноосной магнитной анизотропией. Для однослойных пленок толщиной от 10 до 200 нм ось легкого намагничивания перпендикулярна плоскости напыления.

Величины поля анизотропии, определенные из кривых намагничивания и петель гистерезиса, позволили с хорошей точностью описать угловую зависимость коэрцитивной силы вблизи оси трудного намагничивания в рамках модели когерентного вращения магнитных моментов.

Величина поля магнитной анизотропии для четырехслойных пленок, в которых каждый последующий слой осаждали после поворота подложки на 90 градусов, оказалась меньше, чем у однослойной пленки, толщина которой равна толщине слоя многослойного образца. Этот результат дает перспективу получения квази-изотропных многослойных пленок путем увеличения количества слоев и уменьшения угла между осями магнитной анизотропии соседних слоев.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00980, https://rscf.ru/project/22-29-00980/.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Barla P., Joshi V.K., Bhat S. Spintronic devices: a promising alternative to CMOS devices // J. Comput. Electron. 2021. V. 20. P. 805–837.
- 2. *Nakai T.* A uniform magnetic field generator combined with a thin-film magneto-impedance sensor capable of human body scans // Sensors. 2022. V. 22. P. 3120-18.
- Andrä W., Málek Z., Schüppel W., Stemme O. "Spontaneous magnetic anisotropy" in polycrystalline thin films // J. Appl. Phys. 1960. V. 31. P. 442–443.
- 4. *Smith D.O., Cohen M.S., Weiss G.P.* Oblique-incidence anisotropy in evaporated permalloy films // J. Appl. Phys. 1960. V. 31. P. 1755–1762.
- 5. *А.Г. Лесник,* Наведенная магнитная анизотропия. Киев: Наук. дум., 1975. 163 с.
- Srivastava R.S. Origin of magnetization-induced uniaxial anisotropy in evaporated Fe–Co and Ni–Co films // J. Appl. Phys. 1977. V. 48. P. 1355–1358.
- Han-Min J. Origin of magnetization-induced anisotropy of magnetic films // Chin. Phys. 2007. V. 16. P. 3520–3535.
- Васьковский В.О., Балымов К.Г., Свалов А.В., Кулеш Н.А., Степанова Е.А., Сорокин А.Н. Магнитная анизотропия аморфных пленок Tb-Co // ФТТ. 2011. Т. 53. № 11. С. 2161–2168.
- Komogortsev S.V., Varnakov S.N., Satsuk S.A., Yakovlev I.A., Ovchinnikov S.G. Magnetic anisotropy in Fe films deposited on SiO₂/Si(001) and Si(001) substrates // J. Magn. Magn. Mater. 2014. V. 351. P. 104– 108.
- Solovev P.N., Izotov A.V., Belyaev B.A. Microstructural and magnetic properties of thin obliquely deposited films: A simulation approach // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 429. P. 45–51.
- Jiang X., Zhang J., Song X., Wang H., Zhang K., He Z., Wu C., Yu Z., Lan Z., Sun K. Tunable resonance frequency of NiFe thin films by oblique deposition // J. Magn. Magn. Mater. 2022. V. 547. P. 168946-6.
- Cohen M.S. Anisotropy in permalloy films evaporated at grazing incidence // J. Appl. Phys. 1961. V. 32. P. 87S–88S.
- 13. *Abelmann L., Lodder C.* Oblique evaporation and surface diffusion // Thin Solid Films. 1997. V. 305. P. 1–21.

- Трушин О.С., Попов А.А., Пестова А.Н., Мазалецкий Л.А., Акулов А.А., Ломов А.А. Наноструктурирование при наклонном напылении кобальта // Известия РАН. Серия физическая. 2022. Т. 86. № 5. С. 650–654.
- Hajihoseini H., Kateb M., Ingvarsson S.P., Gudmundsson J.T. Oblique angle deposition of nickel thin films by high-power impulse magnetron sputtering // Beilstein J. Nanotechnol. 2019. V. 10. P. 1914–1921.
- Zhu X., Wang Z., Zhang Y., Xi L., Wang J., Liu Q. Tunable resonance frequency of FeNi films by oblique sputtering // J. Magn. Magn. Mater. 2012. V. 324. P. 2899–2901.
- Ali Z., Basaula D., Eid K.F., Khan M. Anisotropic properties of oblique angle deposited permalloy thin films // Thin Solid Films. 2021. V. 735. P. 138899-8.
- Wang K.-Y., Sawicki M., Edmonds K.W., Campion R.P., Maat S., Foxon C.T., Gallagher B.L., Dietl T. Spin reorientation transition in single-domain (Ga;Mn)As // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. P. 217204-4.
- Kurichenko V.L., Karpenkov D.Yu., Karpenkov A.Yu., Lyakhova M.B., Khovaylo V.V. Synthesis of FeNi tetrataenite phase by means of chemical precipitation // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 470. P. 33–37.
- Bolzoni F, Cabassi R. Review of singular point detection techniques // Physica B. 2004. V. 346–347. P. 524–527.
- Oh D. Y., Park J.K. Crystallographic texture and angular dependence of coercivity of ordered CoPt thin film // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. P. 10N105-1–10N105-3.
- 22. Komogortsev S.V., Vazhenina I.G., Kleshnina S.A., Iskhakov R.S., Lepalovskij V.N., Pasynkova A.A., Svalov A.V. Advanced characterization of FeNi-based films for the development of magnetic field sensors with tailored functional parameters // Sensors. 2022. V. 23. P. 3324-12.
- 23. A. Hubert, R. Schäfer. Magnetic domains: the analysis of magnetic microstructures. Berlin: Springer. 1998. 696.
- 24. *R. O'Handley.* Modern magnetic materials: principles and applications. N.Y.: John Wiley & Sons, Inc., 2000. 740 p.
- Villar Alzola N., Kurlyandskaya G.V., Larrañaga A., Svalov A.V. Structural peculiarities and magnetic properties of FeNi films and FeNi/Ti-based magnetic nanostructures // IEEE Trans. Magn. 2012. V. 48. P. 1605– 1608.
- López Antón R., González J.A., Andrés J.P., Svalov A.V., Kurlyandskaya G.V. Structural and magnetic properties of Ni_{0.8}Fe_{0.2}/Ti nanoscale multilayers // Nanomaterials. 2018. V. 8. P. 780-8.
- 27. *Р. Суху.* Магнитные тонкие пленки. М.: Мир, 1967. 422 с.
- Villar Alzola N., Svalov A.V., Mayura N.S., Kulesh N.A., Larrañaga A., Kurlyandskaya G.V. Structure and magnetic properties of FeNi/Ti sputtered multilayers // EPJ Web of Conf. 2013. V. 40. P. 17002-4.
- Niedoba H., Heyderman L.J., Hubert A. Kerr domain contrast and hysteresis as a tool for determination of the coupling strength of double soft magnetic films // J. Appl. Phys. 1993. V. 73. P. 6362–6364.
- Vas'kovskij V.O., Lepalovskij V.N. Magnetization reversal features of Fe15Co20Ni65 sandwiches with various anisotropy of layers // J. Phys. IV France. 1998. V. 8. P. Pr2-441–Pr2-444.

_____ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ _____ СВОЙСТВА

УДК 537.311.6

ЭПОКСИКОМПОЗИТЫ С МИКРОЧАСТИЦАМИ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА – МОДЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МАГНИТНОГО ДЕТЕКТИРОВАНИЯ

© 2022 г. Г. Ю. Мельников^{а, *}, Л. М. Ранеро^b, А. П. Сафронов^а, А. Лараньяга^c, А. В. Свалов^a, Г. В. Курляндская^{a, b}

^аУральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия ^bУниверситет Страны Басков UPV/EHU, Лейоа, 48940 Испания ^cУниверситет Страны Басков UPV/EHU, SGIKER, Лейоа, 48940 Испания *e-mail: grisha2207@list.ru Поступила в редакцию 28.07.2022 г. После доработки 02.09.2022 г. Принята к публикации 06.09.2022 г.

Исследованы особенности структуры и статические магнитные свойства композитов на основе эпоксидных смол с микрочастицами оксида железа FeO_x как модельных материалов для магнитного детектирования. В качестве чувствительного элемента прототипа детектора слабых магнитных полей, работающего на основе магнитоимпедансного эффекта (МИ), был использован пленочный элемент [FeNi/Cu]₅/Cu/[Cu/FeNi]₅ с поперечной магнитной анизотропией. Показано, что наблюдается линейная зависимость удельного магнитного момента от концентрации микрочастиц в интервале 0-70 мас. %, несмотря на заметные различия в структуре композитов. С помощью прототипа MИ детектора слабых полей установлена линейная зависимость изменения MИ от концентрации микрочастиц FeO_x в интервале частот 80-260 МГц. Показано, что созданные композиты и пленочные элементы на основе пермаллоя с точки зрения их функциональных свойств являются комплементарными и могут быть использованы как модельная "пара" для магнитного детектирования.

Ключевые слова: магнитные эпоксикомпозиты, микрочастицы оксида железа, структура наполненных композитов, пленки пермаллоя, магнитные свойства, магнитный импеданс **DOI:** 10.31857/S0015323022601015

введение

Создание композиционных магнитных материалов для электроники – важная научная задача. К востребованным электронным устройствам следует отнести детекторы слабых магнитных полей, которые используют для различных приложений [1, 2]. Их разработка требует создания модельных калибровочных материалов. Использование эпоксидных композитов, наполненных магнитными микрочастицами, позволяет решить данную задачу [3, 4]. Эпоксидные наполненные магнитные материалы – это среды, магнитными свойствами которых можно управлять, изменяя концентрацию и тип наполнителя. Особый интерес вызывает возможность бесконтактного детектирования концентрации магнитных частиц в составе композиционных материалов типа "полиматрица-магнитный наполнитель" мерная разного происхождения [2, 5].

Существует много способов определения концентрации магнитных частиц в различных материалах. Например, ЯМР-релаксометрия является наиболее чувствительным методом, однако он требует дорогостоящего оборудования [6]. Индукционный метод [7] подразумевает воздействие на частицы возбуждающего поля, и за счет нелинейной магнитной индукции генерируемый сигнал измеряется приемными катушками. Однако чувствительный элемент в виде катушки индуктивности сильно подвержен влиянию переменных электромагнитных полей и требует дополнительной защиты от электромагнитных помех. Отдельно следует отметить магнитоимпедансные детекторы, обладающие высокой чувствительностью к внешнему магнитному полю.

Магнитоимпедансный эффект (МИ) – это изменение импеданса ферромагнитного проводника во внешнем магнитном поле при протекании по нему тока высокой частоты [2, 8]. МИ-эффект с высокой чувствительностью к магнитному полю наблюдается в магнитомягких пленочных структурах на основе пермаллоя (FeNi) с поперечной магнитной анизотропией. Однако при толщине слоя пермаллоя выше критической, происходит переход в "закритическое" состояние и снижение эффекта МИ [9, 10]. Решением данной проблемы стало использование многослойных пленочных структур [11, 12].

Магнитные эпоксикомпозиты – это востребованный материал, имитирующий магнитные частицы в биологических тканях, изучение которого требуется лля биомелининских приложений [13]. Распределение магнитных частиц в биологических тканях и органах чаще всего не является однородным, а отражает биологическую структуру данных объектов [14]. Например, можно упомянуть модель тромба, в которой доставка тромболитиков может осуществляться магнитными частицами. МИ-детектирование их полей рассеяния позволяет контролировать локальную концентрацию лекарственного препарата [15, 16]. МИ-детектирование полей рассеяния и сопоставление структурных и магнитных свойств композитов с различной концентрацией магнитных частиц позволят лучше понять особенности детектирования частиц в реальных тканях.

Цель настоящей работы — исследование структуры и магнитных свойств микрочастиц магнетита и цилиндрических образцов композитов на основе эпоксидной смолы и возможности их использования в качестве модельных калибровочных материалов для пленочных МИ-детекторов слабых полей на примере пленочного элемента типа [FeNi/Cu]₅/Cu/[Cu/FeNi]₅.

ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Многослойные пленочные структуры были получены методом ионно-плазменного распыления на подложки из стекла с использованием сплавной мишени состава Fe₂₀Ni₈₀. МИ-элементы имели размеры: 10.0 × 0.5 мм. Состав многослойной структуры [Fe₂₁Ni₇₉(100 нм)/Cu(3 нм)]₅/ Cu(500 нм)/ [Fe₂₁Ni₇₉(100 нм)/Cu(3 нм)]₅ был выбран на основе литературных данных [2, 15]. При получении пленочных структур постоянное внешнее магнитное поле величиной 100 Э прикладывали вдоль короткой стороны элемента в его плоскости для формирования наведенной одноосной магнитной анизотропии. Напыление проводили через металлические маски; предварительный вакуум составлял 3×10^{-7} мбар, рабочее давление аргона 3.8×10^{-3} мбар.

Для наполнения полимерных матриц использовали коммерческие магнитные частицы компании Alfa Aesar (Ward Hill, MA, USA) оксида железа. Их геометрические параметры и фазовый состав анализировали с помощью рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). РФА выполнен на рентгеновском дифрактометре Philips X'pert PRO, в медном Cu-*K*α излучении (длина волны $\lambda = 1.5418$ Å) [17]. СЭМ выполнена с использованием микроскопа JEOL JSM-640.

Образцы эпоксидных композитов с концентрацией магнитного наполнителя (С) от 0 до 70 мас. % представляли собой цилиндры диаметром 5 мм и высотой 4 мм. Для изготовления композитов в качестве полимерной матрицы была выбрана эпокси-дифенилолпропановая смола KDA (Chimex Ltd., Россия), которую смешивали с отвердителем – три(этил)-тетра(амин) (Еріtal, Россия) в соотношении 6 : 1 по весу. После этого навески порошков (для получения концентраций 0–70%) смешивали с жидкой композицией эпоксидной смолы при температуре 25°С в течение 10 мин. Затем смесь помещали в форму из полиэтилена для отвердения в течение 2 ч при 70°С.

Для исследования особенностей структуры эпоксикомпозитов использовали метод СЭМ (JEOL JSM-640). На поверхность композитов, во избежание накопления электрического заряда, методом ионно-плазменного распыления дополнительно наносили тонкий (20—25 нм) слой углерода, не влияющий на особенности структуры композитов.

Магнитные свойства как микрочастиц, так и полимерных композитов исследовали с помощью вибрационного магнетометра Cryogenics Ltd. при комнатной температуре. Измерения продольного МИ эффекта (внешнее магнитное поле прикладывали параллельно направлению протекания высокочастотного тока) проводили с помощью анализатора импеданса Agilent HP E 4991 A во внешнем магнитном поле, создаваемом катушками Гельмгольца. Поле прикладывали вдоль длинной стороны пленочных элементов в направлении протекания переменного тока в диапазоне полей ±100 Э с шагом 0.33 Э.

Комплексный импеданс (Z) измеряли в зависимости от величины внешнего магнитного поля в интервале частот тока возбуждения от 1 до 400 МГц). Образцы крепили на специальные держатели, составляя часть линии "микрострайп" (рис. 1а), а для выделения вклада образца из общего сигнала использована описанная ранее стандартная процедура калибровки и учета вклада микроволнового тракта [12].

Импеданс пленочного МИ-элемента измеряли при разных положениях центра магнитного цилиндра относительно пленочного элемента. Магнитный цилиндр располагали на расстоянии порядка 1.1 ± 0.2 мм над поверхностью элемента, он мог передвигаться вдоль оси *ОХ* с шагом 1 мм (рис. 16). Предварительно магнитный цилиндр намагничивали до насыщения в поле 2 кЭ, после чего в нулевом внешнем поле величина его магнитного момента совпадала с величиной остаточного магнитного момента (σ_r). Для описания ре-



Рис. 1. Общий вид микрополосковой линии с МИ пленочным элементом (а). Схема детектирования эпоксидных композитов. *Н* – прикладываемое магнитное поле; $I_{\rm ac}$ – высокочастотный ток; $M_{\rm r}$ – остаточная намагниченность магнитного цилиндра (б).

зультатов МИ-исследований использована полевая зависимость МИ соотношения (1) и МИ-отклик на положение магнитного цилиндра (2):

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

$$\Delta\left(\frac{\Delta Z}{Z}(H)\right) = \frac{\Delta Z}{Z_{\text{control}}} - \frac{\Delta Z}{Z_{\text{position}}},$$
 (2)

где $H_{\text{max}} = 100 \ \Im -$ поле, в котором происходит магнитное насыщение пленочного элемента при приложении поля вдоль его длинной стороны, $\Delta Z/Z_{\text{control}}$ – МИ-соотношение для пленочного элемента с расположенным над ним эпоксидным композитом с 0% концентрацией (контроль); $\Delta Z/Z_{\text{position}} - MH$ -пленочного элемента с расположенным над ним магнитным цилиндром в определенной позиции. Частотная зависимость МИсоотношения описывается с помощью параметра $\Delta Z/Z_{\text{max}}$, или максимального значения МИ-соотношения для полевой зависимости при определенной частоте тока возбуждения.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Анализ дифрактограммы (рис. 2а) показал, что микрочастицы FeO_x содержат следующие фазы: $Fe_3O_4 - 94$ мас. %; $Fe_2O_3 - 1$ мас. % и FeO(OH) -5 мас. %. Максимумы с индексами Миллера (111), (200), (311), (400), (422), (333) (440), (620), (533) и (444) соответствуют магнетиту. На рис.26 приведено СЭМ изображение эпоксикомпозита: большая часть микрочастиц имеет форму, близкую к сферической. Определение среднего размера области когерентного рассеяния (d) дает следующие





Рис. 2. Рентгеновский спектр исследуемых микрочастиц оксидов железа, индексы Миллера указаны в круглых скобках (а); микрочастицы FeO_x, CЭМ (б).

значения: $Fe_3O_4 - d = 130 \pm 10$ нм; $Fe_2O_3 - d = 75 \pm$ \pm 5 нм, FeO(OH) – $d = 70 \pm 5$ нм. Однако анализ данных сканирующей микроскопии показал, что распределение по размерам использованных микрочастиц хорошо описывается нормальной (гауссовой) функцией распределения Pn(d) с медианой 248 нм и дисперсией 57 нм. Различие данных о среднем размере микрочастиц можно объяснить тем, что крупные частицы магнетита состоят из нескольких поликристаллитов. Как будет показано ниже, последнее объяснение хорошо согласуется с особенностями магнитного гистерезиса и ненулевой коэрцитивностью магнитных микрочастиц и композитов на их основе.

На рис. 3 представлены результаты электронномикроскопического исследования структуры магнитных композитов. Полимерная матрица обладает меньшей плотностью в отношении прохождения электронов, поэтому матрица выглядит более темной, а светлые включения представляют собой отдельные микрочастицы или агрегаты не-



Рис. 3. Фотография СЭМ поверхности эпоксидных композитов с массовыми концентрациями микрочастиц FeO_x в 1, 5 и 30% при двух увеличениях: единица шкалы 5 мкм (столбец слева); единица шкалы 10 мкм (столбец справа).

скольких микрочастиц. Следует отметить, что "информационная глубина" СЭМ для данного композита по приблизительным оценкам составила до 3 микрон. Таким образом, несмотря на ограничение глубины проникновения, использованная методика позволяет с хорошей степенью достоверности оценить распределение микрочастиц не только на поверхности, но и в приповерхностной области.

Структура композитов с малой концентрацией микрочастиц около 1% может быть описана как довольно однородное распределение отдельных частиц и их небольших агломератов, состоящих из нескольких частиц, по объему. Увеличение

концентрации частиц не меняет однородного распределения отдельных частиц и их агрегатов по объему, но наряду с небольшими агрегатами появляются и более крупные. Их размер при концентрации частиц в 30% доходит до нескольких микрон, а расстояние между ближайшими агрегатами составляет несколько десятков микрон. Несмотря на сложную форму возникающих скоплений микрочастиц и достаточно рыхлую структуру самого скопления, общая форма больших агрегатов близка к сферической.

На рис. 4а показана петля магнитного гистерезиса микрочастиц: коэрцитивная сила составляет 75 Э, удельный магнитный момент насыщения

1148



Рис. 4. Зависимость удельного магнитного момента от величины внешнего магнитного поля: (а) магнитных микрочастиц FeO_x ; (б) композитов с различными концентрациями магнитных микрочастиц FeO_x . Цифры указывают концентрацию магнитных частиц в весовых процентах.

составляет порядка $\sigma_s = 65$ Гс см³/г, как и следует ожидать для микрочастиц магнетита.

Удельный магнитный момент насыщения композитов, содержащих магнитные наночастицы, зависит от содержания магнитного наполнителя (рис. 4б). Магнитные композиты обладают ненулевым остаточным магнитным моментом, а значит, магнитные поля рассеяния при МИ-детектировании должны быть приняты во внимание [15, 16]. Несмотря на образование скоплений микрочастиц, эволюции структуры композита с увеличением количества магнитного наполнителя, удельный магнитный момент насыщения о, композитов линейно растет при увеличении концентрации микрочастиц. Следовательно, полученные композиты удовлетворяют требованиям, предъявляемым к модельным композитам для МИ-детектирования (рис. 5). Ввиду наблюдаемой линейной зависимости магнитного момента от концентрации микрочастиц в очень широком интервале концентраций от 0 до 70% можно легко выбирать композиты с необходимыми магнитными свойствами, используя их в качестве калибровочных образцов.

Величина МИ-эффекта и его чувствительность по отношению к внешнему магнитному полю зависят от частоты тока возбуждения (f) и величины данного поля. Поэтому на первом этапе необходимо подобрать оптимальную частоту переменного тока, а также диапазон полей, при которых МИ-элемент будет обладать максимальной чувствительностью к внешнему полю. Максимальное значение МИ-пленочного элемента [FeNi/Cu]₅/Cu/[Cu/FeNi]₅ с поперечной магнитной анизотропией составляло 160% при частоте тока 169 МГц в полях до 6 Э (рис. 6а). Данной частоте также соответствует максимальная чувствительность к внешнему полю около



Рис. 5. Зависимость удельного магнитного момента насыщения от концентрации магнитных микрочастиц FeO_x в областях с различными концентрациями: (a) 0–10; (б) 0–70%. Уравнение линейной аппроксимации y = 0.8x - 0.3.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 123 № 11 2022



Рис. 6. (а) Частотная зависимость максимального значения МИ соотношения пленочного $[FeNi/Cu]_5/Cu/[Cu/FeNi]_5$ МИ элемента; (б) полевая зависимость МИ соотношения в области максимальной чувствительность и при разных частотах, указанных цифрами 85, 169 и 253 в МГц; в единицах %/Э указана чувствительность на определенном участке: 1 - 42; 2 - 22; 3 - 32%/Э.

42%/Э, в диапазоне полей от 3 до 5 Э (рис. 6б). Увеличение или снижение частоты относительно частоты f = 169 МГц приводит к снижению максимального значения МИ-соотношения и ее чувствительности. При увеличении частоты наблюдается смещение пика полевой зависимости в область больших полей, а также его сглаживание. Уменьшение частоты тока возбуждения характеризуется противоположными тенденциями (рис. 6а).

Цилиндрический модельный образец в виде эпоксидной смолы без добавления магнитных частиц (Control) вблизи МИ элемента не вносит вклада в МИ отклик (рис. 7). В диапазоне полей, в котором проводили МИ-детектирование, магнитные цилиндры находились в состоянии оста-



Рис. 7. Полевая зависимость МИ пленочного $[FeNi/Cu]_5/Cu/[Cu/FeNi]_5$ элемента при разных положениях магнитной вставки на частоте 169 МГц при концентрации микрочастиц FeO_x 20%. Числа в подписях к кривым соответствуют различному положению (в миллиметрах) центра магнитной вставки относительно центра МИ элемента (см. рис. 16).

точной намагниченности, создавая магнитные поля рассеяния, хорошо детектируемые пленочным МИ-детектором. Наблюдали две тенденции: смещение МИ кривых в область больших полей, связанное с наличием продольной компоненты H_y полей рассеяния (вдоль длинной стороны МИэлемента), и уменьшение пика МИ, являющееся следствием вклада поперечной компоненты H_x полей рассеяния (вдоль короткой стороны МИэлемента).

Для всех эпоксидных композитов с концентрацией микрочастиц FeO_x вплоть до 30% в области максимальной чувствительности (во внешнем магнитном поле около 5 Э) удалось количественно определить изменение импеданса пленочного элемента и рассчитать положение образца магнитного композита (рис. 8). По форме МИ-кривых можно судить о распределении по-



Рис. 8. Зависимость МИ отклика от положения магнитного цилиндра, в области максимальной чувствительности (при поле 5 Э).





Рис. 9. Зависимость МИ от концентрации микрочастиц FeO_x в положении 0 мм (а). Зависимость удельного магнитного момента насыщения от МИ отклика (б). Линейная аппроксимация: (1) y = 1.6x + 1.7; (2) y = 0.4x - 0.5.

лей рассеяния, создаваемых магнитным композитом в виде цилиндра. Пик МИ отклика для больших концентраций микрочастиц FeO_x (5, 9, 20, 30%) характеризуется плато шириной 3 мм, что близко к высоте магнитных цилиндров (4 мм).

Следующим этапом может быть разработка принципов детектирования образцов различной геометрии, однако особый интерес представляет задача определения распределения магнитных частиц в составе полимерного композита с помощью анализа МИ-откликов. Ее решение давно востребовано в физике магнитных полимерных материалов.

Зависимость МИ-отклика от концентрации при фиксированном положении цилиндра точно над центром пленочного МИ-элемента (0 мм) хорошо описывается линейным законом (рис. 9), т.е. данную методику можно использовать для определения концентрации магнитных частиц в композитах. Зависимость удельного магнитного момента насыщения от величины МИ-отклика также линейна (рис. 96), фактически представляя собой калибровочную кривую для определения магнитного момента композитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе были синтезированы композиты на основе эпоксидной смолы с концентрацией микрочастиц FeO_x в интервале 0–70 мас. %. Удельный магнитный момент насыщения композитов линейно растет при увеличении концентрации, несмотря на образование скоплений микрочастиц, и эволюцию структуры композита с увеличением количества магнитного наполнителя.

Величина магнитоимпедансного эффекта пленочного [FeNi/Cu]₅/Cu/[Cu/FeNi]₅ элемента исв отсутствие, так и в присутствии модельных образцов в виде цилиндров с различной концентрацией магнитного наполнителя от 0 до 30%. Особенности создаваемых полей рассеяния композиционных образцов зависели как от концентрации магнитного наполнителя, так и от взаимного положения чувствительного МИ-элемента и образца композита. Показано, что МИ линейно зависит от концентрации магнитных частиц в композитах при определенной геометрии измерений. Предложенную методику можно использовать для определения концентрации магнитных частиц в композитах, а также магнитных свойств композитов.

следована в интервале частот от 1 до 400 МГц как

Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России FEUZ-2020-0051. Отдельные измерения были выполнены в SGIKER UPV/EHU.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Milyaev M., Naumova L., Proglyado V., Krinitsina T., Bannikova N., Ustinov V. High GMR effect and perfect microstructure in CoFe/Cu multilayers // IEEE Trans. Magn. 2019. V. 55. P. 8630979.
- Chlenova A.A., Buznikov N.A., Safronov A.P., Golubeva E.V., Lepalovskii V.N., Melnikov G.Y., Kurlyandskaya G.V. Detecting the total stray fields of ferrogel nanoparticles using a prototype magnetoimpedance sensor: Modeling and experiment // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. P. 906–908.
- Ramajo L.A., Cristybal A.A., Botta P.M., Porto Lypez J.M., Reboredo M.M., Castro M.S. Dielectric and magnetic response of Fe₃O₄/epoxy composites // Composites: Part A. 2009. V. 40. P. 388–393.
- 4. Gu H., Tadakamallaet S., Huang Y., Colorado H.A., Luo Z., Haldolaarachchige N., Young D.P., Wei S., Guo Z. Polyaniline stabilized magnetite nanoparticle rein-

forced epoxy nanocomposites // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. V. 4. № 10. P. 5613–5624.

- Rinkevich A.B., Perov D.V. Determination of the Effective Magnetic Permeability of Nanocomposite Media // Doklady Physics. 2021. V. 66. P. 199–201.
- Ye F., Laurent S., Fornara A., Astolfi L., Qin J., Roch A., Martini A., Toprak M.S., Muller N.R, Muhammed M. Uniform mesoporous silica coated iron oxide nanoparticles as a highly efficient nontoxic MRI T₂ contrast agent with tunable proton relaxivities // Contrast media & molecular imaging. 2012. V. 7. № 5. P. 460–468.
- Nikitin M., Torno M., Chen H., Rosengart A., Nikitin P.I. Quantitative real-time in vivo detection of magnetic nanoparticles by their nonlinear magnetization // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. № 7. P. 07A304.
- Антонов А.С., Гадецкий С.Н., Грановский А.Б., Дьячков А.Л., Парамонов В.П., Перов Н.С., Прокошин А.Ф., Усов Н.А., Лагарьков А.Н. Гигантский магнитоимпеданс в аморфных и нанокристаллических мультислоях // ФММ. 1997. Т. 83. № 6. С. 60.
- 9. Тикадзуми С. Магнитные характеристики и практическое применение // М.: Мир, 1987. 416 с.
- Svalov A.V., Aseguinolaza I.R., Garcia-Arribas A., Orue I., Barandiaran J.M., Alonso J., Fernandez-Gubieda M.L, Kurlyandskaya G.V. Structure and Magnetic Properties of Thin Permalloy Films Near the "Transcritical" State // IEEE Trans. Magn. 2010. V. 46. № 2. P. 333.
- Correa M.A., Bohn F., Chesman C., da Silva R.B., Viegas A.D.C., Sommer R.L. Tailoring the magnetoimpedance effect of NiFe/Ag multilayer // J. Phys. D: Appl. Phys. 2010. V. 43. P. 295004-7.

- Buznikov N.A., Safronov A.P., Orue I., Golubeva E.V., Lepalovskij V.N., Svalov A.V., Chlenova A.A., Kurlyandskaya G.V. Modelling of magnetoimpedance response of thin film sensitive element in the presence of ferrogel: Next step toward development of biosensor for intissue embedded magnetic nanoparticles detection // Biosens. Bioelectron. 2018. V. 117. P. 366.
- Енукашвили Н.И., Коткас И.Е., Боголюбов Д.С., Котова А.В., Боголюбова И.О., Багаева В.В., Левчук К.А., Масленникова И.И., Иволгин Д.А., Артамонов А.Ю., Марченко Н.В., Миндукшев И.В. Детектирование клеток, содержащих интернализованные мульти-доменные магнитные наночастицы оксида железа(II, III), методом магнитно-резонансной томографии // ЖТФ. 2020. Т. 90. № 9. Р. 1418.
- Khawja Ansari S.A.M.; Ficiara E., Ruffinatti, F.A., Stura I., Argenziano M., Abollino O., Cavalli R., Guiot C., D'Agata F. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, characterization and functionalization for biomedical applications in the central nervous system // Materials. 2019. V. 12. P. 465.
- Melnikov G.Y., Lepalovskij V.N., Svalov A. V., Safronov A.P., Kurlyandskaya G.V. Magnetoimpedance thin film sensor for detecting of stray fields of magnetic particles in blood vessel // Sensors. 2021. V. 21. № 11. P. 3621.
- Мельников Г.Ю., Лепаловский В.Н., Курляндская Г.В. ГМИ-детектирование магнитного композита из эпоксидной смолы, имитирующего тромб в кровеносном сосуде // В: Известия высших учебных заведений. Физика. 2021. V. 64. № 10. Р. 86–90.
- 17. http://ipmckp.ru/ru/equipment/philips_xpert.
_____ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ _____ Свойства

УДК 539.216.2:537.635

ОСОБЕННОСТИ УГЛОВЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ПАРАМЕТРОВ СПЕКТРОВ ФЕРРОМАГНИТНОГО И СПИН-ВОЛНОВОГО РЕЗОНАНСА МАГНИТНЫХ ПЛЕНОК

© 2022 г. И. Г. Важенина^{*a*, *b*, *, Р. С. Исхаков^{*a*}, В. Ю. Яковчук^{*a*}}

^аИнститут физики им. Л.В. Киренского СО РАН — обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Академгородок, 50, стр. 38, Красноярск, 660036 Россия ^bСибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

*e-mail: irina-vazhenina@mail.ru Поступила в редакцию 04.09.2022 г. После доработки 25.09.2022 г. Принята к публикации 29.09.2022 г.

Представлены результаты измерения основных параметров спектров ферромагнитного и спин-волнового резонанса (резонансного поля, ширины линии и интенсивности) однослойных пленок пермаллоя при различных углах в ориентации out-of-plane. Исследовано влияние типа поверхностных условий на угловую зависимость соотношения интенсивностей смежных мод. Установлено соответствие между углом приложенного постоянного магнитного поля относительно нормали к пленке и изменением типа колебания с однородного на неоднородное. Выявленные особенности угловых зависимостей резонансного поля и интенсивности пика спектра могут быть успешно использованы при идентификации СВЧ-спектров. Были определены фундаментальные магнитные параметры (эффективная намагниченность, константа обменного взаимодействия, константу поверхностной анизотропии, поле перпендикулярной анизотропии).

Ключевые слова: спин-волновой и ферромагнитный резонанс, константа поверхностной анизотропии, тонкие магнитные пленки, граничные условия

DOI: 10.31857/S0015323022601192

введение

Ферромагнитный (ФМР) и спин-волновой (СВР) резонансы являются динамическими методами исследования магнитных систем при определении основных магнитных параметров: эффективной намагниченности M_{eff}, константы магнитной анизотропии, константы обменного взаимодействия А, константы поверхностной анизотропии K_s. Морфология объектов и классов веществ, к которым применимы указанные методики, представляют широкий диапазон: тонкие ферромагнитные пленки [1-6], порошковые системы [7, 8], разбавленные магнитные полупроводники [9-11] и нанокомпозиты "ферромагнитный металл-диэлектрик" (гранулированные сплавы) [12, 13], а также ферригидридные наночастицы химического и биологического происхождения [14, 15]. Преимуществами ФМР и СВР являются простота реализации измерений и возможность получения магнитно-структурных данных об исследуемых объектах [5, 16-18]. Достоверность определяемых параметров зависит от точности идентификации мод в регистрируемом

СВЧ-спектре: их резонансного поля H_{res} , ширины линии ΔH , интенсивности *I*.

Интерпретация регистрируемого пика в СВЧспектре также определяет форму записи дисперсионного уравнения в виде $\omega_0 \sim H_{\rm res}$ (где ω_0 – резонансная частота, H_{res} - резонансное поле) и необходимость учета в нем тех или иных анизотропных либо морфологических ($\Sigma N_i = 4\pi$) вкладов. Показательными в этом случае являются безуспешные попытки описать первый регистрируемый ФМР-спектр [19, 20] дисперсионным уравнением $\omega_{\rm L} = \gamma H_{\rm res}$ (где ω_г – Ларморова частота). Принципиальные результаты теоретического описания экспериментов ФМР для двух ориентаций внешнего поля относительно базиса образца были получены Киттелем [21, 22], где кроме внутреннего магнитного поля образца Н₀, учитываются размагничивающие поля анизотропии формы. Больше данных о вкладе разнообразных источников анизотропии при измерении ФМР можно получить как при изменении ориентации образца относительно направления внешнего магнитного поля, так и полного частотно-полевого анализа.

Новые вызовы возникли при определении условий возбуждения неоднородных мод намагниченности в тонкой ферромагнитной пленке в виде обменных стоячих спиновых волн и их теоретического описания [23, 24]. Основными результатами этого этапа развития методов СВР и ФМР являются: диапазон толщин пленок (100– 500 нм), в котором реализуются условия для возбуждения когерентных спиновых волн, введение дополнительных (обменных) граничных условий на поверхности пленки [24–26], а также вид зависимости резонансных полей от номера моды ($H_n \sim n^2$).

Актуальность настоящей работы определяется необходимостью точного определения магнитных параметров ультратонких магнитных структур (толщина магнитной области менее 100 нм), которые используются в низкоразмерных устройствах. При применении подобных структур следует принимать во внимание два основных фактора – равноценность влияния поверхностных и объемных эффектов и скорость переориентации намагниченности. Определить затухание прецессии намагниченности относительно равновесного состояния можно по ширине линии ФМР. Поверхностная мода, регистрируемая при определенных условиях в спектре СВР, позволяет определить величину и знак константы поверхностной анизотропии. Отметим, что СВЧ-спектры ультратонких пленок имеют ряд особенностей, игнорирование которых приведет к ошибкам при верификации отдельных пиков спектра и, как следствие, к неверным оценкам магнитных параметров пленки.

Представляемая работа выполнена для установления особенностей угловых зависимостей параметров СВЧ-кривой (H_{res} , ΔH , I) с целью их использования при идентификации мод регистрируемых спектров.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Методом термического испарения в вакууме $(10^{-6} \text{ мм} \text{ рт. ст.})$ на стеклянные подложки были получены однослойные пленки $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ с толщиной 70 и 140 нм, обозначаемые как Py_70 и Py_140. Выбор толщины учитывал соотношение между толщиной пленки и эффективным обменным радиусом, который для материала образцов составляет ≈ 100 нм.

Спектры поглощения были измерены на оборудовании КРЦКП ФИЦ КНЦ СО РАН (спектрометр ELEXSYS E580, Bruker, Германия) в Х-диапазоне (частота накачки резонатора f = 9.48 ГГц) при поперечной накачке резонатора. Образец помещали в пучность переменного магнитного поля h_{\sim} объемного резонатора. Кривые CBЧ-поглощения были разложены на составляющие с помощью дифференцированной функции Лоренца. Измерения были выполнены при изменении направления постоянного магнитного поля по углу θ_H и по углу φ_H (рис. 1д). Намагниченность насыщения M_S была измерена на вибрационном магнетометре Lake Shore VSM 8604.

Однородная прецессия вектора намагниченности, экспериментально наблюдаемая при ФМР, возникает при отсутствии закрепления поверхностных спинов. Предельные случаи для магнито-изотропного образца в виде бесконечно тонкого диска были получены Киттелем [22]:

$$\omega_0 / \gamma = (H_0 - 4\pi M_{\text{eff}}) (\theta_H = 0^\circ); (\omega_0 / \gamma)^2 = H_0 (H_0 + 4\pi M_{\text{eff}}) (\theta_H = 90^\circ),$$
 (1)

где $\gamma = 1.758 \times 10^7 \ \Gamma \mu/\Im -$ гиромагнитное соотношение, θ_H и ϕ_H – полярный и азимутальный углы внешнего постоянного подмагничивающего поля H_0 . Отметим, что $M_{\rm eff}$ включает в себя, в отличие от намагниченности насыщения, разнообразные внутренние влияния (внутренние напряжения, поры, неоднородности и т.п.).

Выражение резонансной частоты ФМР в сферической системе координат [27–29] через полную энергию магнитной системы E, с учетом уравнения Ландау–Лифшица для движения намагниченности M, заданной полярным θ и азимутальным ϕ углами, может быть представлено:

$$\omega_0 = \frac{\gamma}{M\sin\theta} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} \frac{\partial^2 E}{\partial \phi^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \theta \partial \phi} \right)^2 \right]^{1/2}.$$
 (2)

Равновесное положение вектора намагниченности и плотность свободной энергии [28] определяется следующими соотношениями:

$$\frac{\partial E}{\partial \phi} = \frac{\partial E}{\partial \theta} = 0; \tag{3}$$

$$E = -MH [\sin\theta \sin\theta_H \cos(\varphi - \varphi_H) + \cos\theta \cos\theta_H] + [2\pi M^2 + K_n] \cos^2\theta + \frac{K_1}{4} [\sin^4\theta \sin^2 2\varphi + \sin^2 2\theta] +$$
(4)

$$+\frac{K_2}{16}\sin^2 2\theta \sin^2 \theta \sin^2 2\varphi + K_u \sin^2 \theta \sin^2 (\varphi - \varphi_0),$$

где K_1 и K_2 — первая и вторая константа кубической анизотропии; K_n — константа перпендикулярной одноосной анизотропии; K_u — константа одноосной анизотропии в плоскости, φ_0 — угол, характеризующий направление поля одноосной анизотропии в плоскости.

Численно решая систему уравнений (2)–(4), можно найти значение резонансного поля H_0 однородной моды при произвольном φ_H и заданных значениях поля перпендикулярной анизотропии ($2K_n/M_s$) и поля анизотропии в плоскости ($2K_u/M_s$).



Рис. 1. Экспериментальные СВЧ спектры для однослойных пленок $Fe_{20}Ni_{80}$ с толщинами 70 нм (а, б) и 140 нм (в, г) при $\theta_H = 90^{\circ}$ (а, в) и $\theta_H = 0^{\circ}$ (б, г). Схема, иллюстрирующая геометрию эксперимента (д). Соотношение интенсивностей первой и второй моды (е) и первой и поверхностной моды (ж) при θ_H вблизи 0°. На вставках показаны зависимости резонансных полей от квадрата номера моды.

Неоднородное распределение намагниченности по толщине пленки в виде стоячих обменных спиновых волн, регистрируемых методом CBP, возможно в случае, если поверхностные спины жестко закреплены [24]. Положение резонансных полей возбуждаемых мод при действии постоянного магнитного поля и $\theta_H = 0^\circ$ описывается выражением:

$$H_{\rm n} = (\omega_0/\gamma) + 4\pi M_{\rm eff} - \eta_{\rm eff} k^2, \qquad (5)$$

где $\eta_{\text{eff}} = 2A/M_S -$ спин-волновая жесткость, связанная с константой обменного взаимодействия $A, k = \pi n/d$ – волновой вектор, зависящий от номера моды n и толщины пленки d.

Положение резонансных полей при регистрация спектра CBP когда $\theta_H = 90^\circ$ [16, 30] определяется:

$$H_{\rm n} = \left[\sqrt{\left(\frac{\omega_0}{\gamma}\right)^2 + \left(2\pi M_{\rm eff}\right)^2} - 2\pi M_{\rm S} \right] - \eta_{\rm eff} k^2. \quad (6)$$

СВР ($\theta_H = 90^\circ$ или $\theta_H = 0^\circ$) эффективная обменная жесткость в полевых координатах вычисляется по формуле:

Вне зависимости от геометрии эксперимента

$$\tilde{\eta}_{\rm eff} = (H_1 - H_n) / (n^2 - 1).$$
 (7)

Реализация того или иного вида колебаний намагниченности обусловлена граничными условиями на поверхности пленки [31]. Количественно и качественно оценить граничные условия можно по величине и знаку константы поверхностной анизотропии $K_{\rm S}$ [26, 32, 33]. Если $K_S > 0$ (легкая ось поверхностной анизотропии нормальна к поверхности пленки), то возбуждаются только гармонические моды CBP с реальными значениями волнового вектора k. Когда $K_{\rm S} < 0$ (трудная ось поверхностной анизотропии нормальна к поверхности пленки), то в спектре CBP также регистрируется гиперболическая нераспространяющаяся обменная спиновая волна (поверхностная мода) с мнимым волновым вектором. Если $K_{\rm S} = 0$, то од-

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 123 № 11 2022

нородным переменным магнитным полем h_{\sim} возбуждается только однородное колебание намагниченности (ФМР) с k = 0. Согласно [24] в случае симметричных граничных условий с $K_{\rm S} = \infty$, допустимые значения $k = \pi n/d$, где *n* принимает значения 1, 3, 5, 7,

Возможные виды спектров поглощения подробно рассмотрены в [17]. Отметим, что регистрируемая в спектре СВР поверхностная мода позволяет определить величину $K_{\rm S}$:

$$|K_{\rm S}| = \sqrt{\frac{M_{\rm eff}A}{2}} \left[(H_{\rm S} - H_{\rm 1}) - \frac{2A}{M_{\rm S}} \left(\frac{\pi}{d}\right)^2 \right].$$
 (8)

Возбуждаемые стоячие обменные спиновые волны, регистрируемые в CBP-спектре в виде отдельных пиков с $k \neq 0$, позволяют определить константу обменного взаимодействия A:

$$A = \frac{M_{\rm S}}{2} \left(\frac{d}{\pi}\right)^2 \frac{H_n - H_{n+1}}{\left(n+1\right)^2 - n^2}.$$
 (9)

Следует отметить, что величина *A* при $\theta_H = 0^{\circ}$ такая же, как и при $\theta_H = 90^{\circ}$.

Угловая зависимость собственных неоднородных колебаний намагниченности (стоячих обменных спиновых волн), возбуждаемых при действии однородного переменного магнитного поля h с частотой ω , определяется выражением [34]:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^{2} = \left(H\sin\theta_{H} + 4\pi M\sin\theta + \frac{2Ak^{2}}{M}\sin\theta\right) \times \left(H\sin\theta_{H} + \frac{2Ak^{2}}{M}\sin\theta\right) + (10) + \left(H\cos\theta_{H} - 4\pi M\cos\theta + \frac{2Ak^{2}}{M}\cos\theta\right).$$

Авторы [34] установили единообразие угловых зависимостей для величины K_S и функции $(\partial H/\partial M)_{\phi,\omega}$. Они определили, что при $\theta_{H \text{ крит}}$, когда функция $(\partial H/\partial M)_{\phi,\omega} = 0$, происходит переход от одного типа граничных условий к другому. Первый случай, $0^\circ < \theta_H < \theta_{H \text{ крит}}$, на поверхностях пленки имеется закрепление и в СВЧ-спектре наблюдаются неоднородные моды с $k = \pi n/d$ (СВР). Второй случай, $\theta_{H \text{ крит}} < \theta_H < 90^\circ$, на поверхности пленки закрепление намагниченности отсутствует и внешнее магнитное поле вызывает однородное колебания с k = 0 (ФМР).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Угловые зависимости были измерены как в плоскости образца (in-plane ориентация), когда направление приложенного магнитного поля изменялось в плоскости пленки по углу ϕ_H , так и вне плоскости (out-of-plane ориентация) при

фиксировании ϕ_H и варьировании θ_H (рис. 1д). Полярные диаграммы резонансного поля однородной моды для Ру_70, а также первой и третьей неоднородных мод колебания намагниченности для Ру_140 при in-plane ориентации демонстрируют отсутствие выделенной оси анизотропии в плоскости образцов.

Примеры экспериментальных СВЧ-спектров в out-of-plane геометрии представлены на рис. 1.

СВЧ-спектр однослойной пленки FeNi с толщиной 70 нм в диапазоне $9^\circ \le \theta_H \le 90^\circ$ демонстрирует возбуждение единственного пика (рис. 1a), который идентифицируется нами как однородная мода прецессии с k = 0. В то же время в продольной геометрии эксперимента для Ру 140 нами регистрируются неоднородные моды прецессии в виде стоячих обменных спиновых волн (рис. 1в). Отсутствие в спектре СВР поверхностной моды в виде дополнительного пика в полях, больших поля основного максимума, свидетельствует о закреплении типа "легкая ось" на каждой поверхности пленки. Спектры Ру_140 сохраняют подобную структуру, а следовательно, и подобные условия закрепления на поверхностях пленки вплоть до $\theta_H = 9^\circ$. СВЧ-спектры каждой из двух пленок (рис. 1б, 1г) в перпендикулярной геометрии эксперимента ($\theta_H = 0^\circ$) демонстрируют несколько хорошо различимых пиков, обусловленных возбуждением обменных стоячих спиновых волн. Спектр Ру_140, помимо стоячих волн, содержит "затухающую" поверхностную моду в полях, больших первой объемной моды.

Последнее свидетельствует о реализации граничных условий на одной из поверхностей пленки типа "легкая плоскость". Позиции резонансных полей H_n неоднородных мод в CBP спектрах образцов описываются линейными зависимостями от квадрата номера моды вне связи с геометрией эксперимента (рис. 1д). Справедливость предположения о регистрации спектра CBP во всем диапазоне углов θ_H для Py_140 подтверждается достаточно близкими значениями эффективной обменной жесткости (в полевых единицах (7)) 27 ± 1.5 и 24 ± 1.5 Э при 0° и 90° соответственно.

Идентификация отдельных пиков вблизи $\theta_H = 90^{\circ}$ проведена с учетом соотношения интенсивностей соседних пиков от угла θ_H . Во-первых, отметим преобладание интенсивности поверхностной моды $I_{\rm S}$ над интенсивностью первой обменной моды $I_{\rm I}$ для Ру_140 [26, 32, 33].

Во-вторых, соотношение интенсивностей между двумя объемными модами должно слабо зависеть от угла, в то время как соотношение интенсивностей между поверхностной и первой объемной модой критично к углу (рис. 1е, 1ж). Смена соотношения с $I_S > I_1$ на $I_S < I_1$ обусловлена постепенным уменьшением вклада граничных



Рис. 2. Угловые зависимости *H*_{res} (а, б), *I* (в, г) и∆*H* (д, е) для пленок Ру_70 (а, в, д) и Ру_140 (б, г, е). На вставках показаны угловые зависимости поверхностной моды.

условий на формирование волн намагниченности по толщине пленки при отклонении от $\theta_H = 0^\circ$.

В-третьих, функциональные зависимости отношений интенсивностей ближайших мод от угла отличаются в зависимости от их характера распределения по пленке (рис. 1е, 1ж).

Отношение I_1/I_S линейно возрастает с увеличение угла между внешним полем и нормалью к плоскости пленки (рис. 1ж), I_1/I_2 демонстрирует точки экстремумов при $\theta_H = 0^\circ$ и $\theta_H = \theta_{H \text{ крит}}$ (рис. 1е), где $\theta_{H \text{ крит}}$ – критический угол, при котором происходит смена типа колебаний с однородных на неоднородные.

Угловые зависимости параметров первой стоячей моды или однородного пика исследуемых пленок представлены на рис. 2. Изменения типа колебаний с однородных (ФМР) на неоднородные (СВР) для образца Ру_70 фиксировали сразу по двум признакам: структуре регистрируемого спектра (появление дополнительных пиков в диапазоне углов $-8^\circ \le \theta_H \le 8^\circ$) и изменению хода угловой зависимости интенсивности наибольшего регистрируемого пика при $\theta_H = 8^\circ$ (рис. 2в). Интересно отметить, что переход от одних условий закрепления к другим при конечных значениях константы поверхностного закрепления, что наблюдается для Ру_140, также сопровождается

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 123 № 11 2022

Таблица 1. Магнитные параметры

сменой хода угловой зависимости интенсивности первой стоячей обменной моды. Сопоставление угловых зависимостей интенсивностей первых объемных мод Ру 70 и Ру 140 в диапазоне углов – $8^{\circ} \leq \theta_{H} \leq 8^{\circ}$ выявляет влияние граничных условий типа "легкая плоскость" на интенсивность первой объемной моды. Отсутствие поверхностных пиков в СВЧ-спектре пленки Ру 70 свидетельствует о типе граничных условий на обеих поверхностях "легкая ось", и интенсивность первой объемной моды достигает максимума при $\theta_{H} = 0^{\circ}$. Поверхностная анизотропия типа "легкая плоскость" реализуется на одной из поверхностей пленки Ру 140 при перпендикулярной геометрии эксперимента, а максимально интенсивным пиком при $\theta_H = 0^\circ$ является поверхностный, экстремумы первой объемной моды наблюдаются при $\theta_H = 3^\circ \,\mathrm{u} \,\theta_H = -3^\circ \,\mathrm{(puc. 2)}.$

Оценка угловых зависимостей ширины линии должна проводиться с учетом соотношения (ω/γ)/4πM_s [35, 36]. Авторы [35] изучили резонансные кривые, рассчитанные по (2)–(4) при разных фиксированных частотах резонатора, и отметили, что в случае (ω/γ)/4 $\pi M_{\rm S}$ ~ 0.1 и при значении θ_H в диапазоне 2° -10° наблюдается ложное увеличение ΔH . Наблюдаемый эффект обусловлен анизотропией формы. Учитывая, что отношение $(\omega/\gamma)/4\pi M_s$ для наших систем близко к 0.1, мы считаем, что "физическая" ширина линии поглощения ΔH как для Ру_70, так и для Ру_140 не зависит от θ_H , а при оценке ΔH для вычисления параметра релаксации следует использовать крайние значения углового диапазона. Величина физической ΔH при θ_H , равном 0° и 90°, для Ру_70 составляет ~30 Э, для Ру 140 ~40 Э. В то же время ход кривой $\Delta H(\theta_H)$ представляет качественный интерес и позволяет по точкам экстремумов устанавливать критические углы θ_{H} .

Приняв поле перпендикулярной анизотропии равным -100 Э в выражениях (2)–(4), была рассчитана подгоночная кривая для образца Ру_70, которая достаточно точно совпадает с позициями экспериментальных резонансных полей однородной моды (относительная ошибка в величине поля не более 5%) (рис. 2а). Величина $M_{\rm S}$, которая использована при расчете подгоночной кривой, составила 820 ± 20 Гс и была измерена на вибрационном магнетометре. Значения H_{res} , ΔH и I позволили установить константу обменного взаимодействия A, константу поверхностной анизотропии K_{S} , эффективную намагниченность M_{eff} (табл. 1).

Угловая зависимость интенсивности пика (рис. 2в, 2г) позволяет оценить критический угол θ_H , при котором происходит либо смена типа колебания от однородного к неоднородному ($\theta_H \approx 8^\circ$ для Ру_70), либо смена граничных условий закрепления ($\theta_H \approx 8^\circ$ для Ру_140).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Угловая зависимость интенсивности регистрируемого пика СВЧ-кривой позволяют точно установить тип колебания - однородное или неоднородное (поверхностная или объемная стоячая мода). Соотношение между интенсивностями двух соседних пиков в случае незначительного отличия по величине их резонансных полей можно использовать при идентификации поверхностных (гиперболических) и объемных (тригонометрических) неоднородных колебаний намагниченности. В первом случае, при сравнении интенсивностей двух соседних объемных мод, изменения в знаке соотношения не происходит мода с меньшим волновым числом k в диапазоне углов реализации неоднородных колебаний имеет большую интенсивность, а соотношение I_k/I_{k+1} больше единицы. Во втором случае, при сравнении интенсивностей поверхностной моды и первой объемной стоячей моды, наблюдается смена знака соотношения. $I_{\rm S} > I_1$ изменяется на $I_{\rm S} < I_1$ после некоторого критичного угла $\theta_{H \text{ крит}}$. Также стоит отметить линейных характер зависимости I_1/I_S от угла θ_H .

Обнаружено, что углу $\theta_{H \, \text{крит}}$, при котором происходит изменение типа колебания с однородного на неоднородный, соответствует точка экстремума (минимума) угловой зависимости интенсивности. Вид зависимости $I(\theta_{H})$ отражает тип поверхностных условий на границах пленки. Интенсивность первой стоячей обменной моды, когда на каждой поверхности пленки тип закрепления "легкая ось", плавно увеличивается в диапазоне углов от $\theta_{H \text{ крит}}$ до 0° (или уменьшается в диапазоне углов от 0° до $\theta_{H \text{ крит}}$) и характеризуется максимальным значением при $\theta_{H} = 0^{\circ}$. Зависимость *I*(θ_H) при реализации хотя бы на одной поверхности пленки закрепления типа "легкая плоскость" демонстрирует минимальное значение I_1 при $\theta_H = 0^\circ$ и максимальные значения I₁, расположенные симметрично относительно $\theta_H = 0^\circ$.

Таким образом, угловые зависимости резонансного поля, интенсивности и ширины линии наравне со структурой СВЧ-спектров отражают как изменение типа колебания с однородного на неоднородный, так и тип поверхностного закрепления. Особенности угловых зависимостей параметров регистрируемых пиков СВЧ-спектра способствуют точной верификации спектров и, как следствие, корректному определению как объемных, так и поверхностных параметров магнитной системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kruglyak V.V., Davies C.S., Tkachenko V.S., Gorobets O.Y., Gorobets Y.I., Kuchko A.N. Formation of the band spectrum of spin waves in 1D magnonic crystals with different types of interfacial boundary conditions // J. Phys. D. Appl. Phys. 2017. V. 50. P. 094003.
- Stognij A.I., Lutsev L.V., Bursian V.E., Novitskii N.N. Growth and spin-wave properties of thin Y₃Fe₅O₁₂ films on Si substrates // J. Appl. Phys. 2015. V. 118. P. 023905.
- Исхаков Р.С., Столяр С.В., Чижик М.В., Чеканова Л.А. Спин-волновой резонанс в мультислойных пленках (одномерных магнонных кристаллах). Правила идентификации // Письма в ЖЭТФ. 2011. Т. 94. С. 325–329.
- Jacobi D.M., Sallica Leva E., Álvarez N., Vásquez Mansilla M., Gómez J., Butera A. Angular and frequency dependence of standing spin waves in FePt films // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. P. 033911.
- Stolyar S.V., Yakovchuk V.Y., Vazhenina I.G., Iskhakov R.S. Study of Surface Anisotropy of the Interface of Two-layer DyCo/FeNi Films by the Spin-wave Resonance Method // J. Supercond. Nov. Magn. 2021. V. 34. P. 2969–2975.
- Исхаков Р.С., Столяр С.В., Чеканова Л.А., Важенина И.Г. Спин-волновой резонанс в обменно-связанных трехслойных FeNi/Cu/FeNi планарных структурах // ФТТ. 2021. Т. 62. С. 1658–1664.
- Thirupathi G., Singh R. Structural and FMR line shape analysis of Mn Zn-ferrite nanoparticles // AIP Conference Proceedings. 2015. V. 1665. P. 050133.
- Чеканова Л.А., Комогорцев С.В., Денисова Е.А., Кузовникова Л.А., Немцев И.В., Ярославцев Р.Н., Исхаков Р.С. Ширина линии ферромагнитного резонанса в порошках частиц "ядро-оболочка" // Изв. РАН. Сер. физическая. 2017. Т. 81. С. 380–382.
- Dreher L., Bihler C., Peiner E., Waag A., Schoch W., Limmer W., Goennenwein S.T.B., Brandt M.S. Angledependent spin-wave resonance spectroscopy of (Ga,Mn)As films // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. P. 224422.
- Дмитриев А.И., Моргунов Р.Б., Казакова О.Л., Танимото Й. Спин-волновой резонанс в пленках Ge_{1-x}Mn_x, обладающих перколяционным ферромагнетизмом // ЖЭТФ. 2009. Т. 135. С. 1134–1141.
- Liu X., Furdyna J.K. Ferromagnetic resonance in Ga_{1-x}Mn_xAs dilute magnetic semiconductors // J. Phys. Condens. Matter. 2006. V. 18. P. R245–R279.
- Butera A., Zhou J.N., Barnard J.A. Ferromagnetic resonance in as-deposited and annealed Fe–SiO₂ heterogeneous thin films // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. P. 12270–12278.

- Balaev D.A., Krasikov A.A., Dubrovskiy A.A., Popkov S.I., Stolyar S.V., Bayukov O.A., Iskhakov R.S., Ladygina V.P., Yaroslavtsev R.N. Magnetic properties of heat treated bacterial ferrihydrite nanoparticles // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 410. P. 171–180.
- Столяр С.В., Ярославцев Р.Н., Исхаков Р.С., Баюков О.А., Балаев Д.А., Дубровский А.А., Красиков А.А., Ладыгина В.П., Воротынов А.М., Волочаев М.Н. Магнитные и резонансные свойства наночастиц ферригидрита, легированных кобальтом // ФТТ. 2017. Т. 59. С. 538–545.
- Исхаков Р.С., Середкин В.А., Столяр С.В., Чеканова Л.А., Яковчук В.Ю. Спин-волновой резонанс в трехслойных пленках NiFe/Dy_xCo_{1-x}/NiFe как метод регистрации неоднородностей структуры аморфных слоев Dy_xCo_{1-x} // Письма в ЖЭТФ. 2002. Т. 76. С. 779–783.
- Важенина И.Г., Исхаков Р.С., Чеканова Л.А. Спинволновой резонанс в химически осажденных Fe– Ni пленках: измерения спин-волновой жесткости и константы поверхностной анизотропии // ΦTT. 2018. Т. 60. С. 287–293.
- Puszkarski H., Tomczak P. Spin-wave resonance as a tool for probing surface anisotropies in ferromagnetic thin films: Application to the study of (Ga,Mn)As // Surf. Sci. Rep. 2017. V. 72. P. 351–367.
- Завойский Е.К. Магнитоспиновый резонанс в ферромагнетиках на сантиметровых волнах // ЖЭТФ. 1947. Т. 17. С. 883–888.
- Griffiths J.H.E. Anomalous High-frequency Resistance of Ferromagnetic Metals // Nature. 1946. V. 158. P. 670–671.
- *Kittel C.* Interpretation of Anomalous Larmor Frequencies in Ferromagnetic Resonance Experiment // Phys. Rev. 1947. V. 71. P. 270–271.
- 22. *Kittel C*. On the Theory of Ferromagnetic Resonance Absorption // Phys. Rev. 1948. V. 73. P. 155–161.
- Seavey M.H., Tannenwald P.E. Direct Observation of Spin-Wave Resonance // Phys. Rev. Lett. 1958. V. 1. P. 168–169.
- *Kittel C.* Excitation of Spin Waves in a Ferromagnet by a Uniform rf Field // Phys. Rev. 1958. V. 110. P. 1295– 1297.
- Ament W.S., Rado G.T. Electromagnetic Effects of Spin Wave Resonance in Ferromagnetic Metals // Phys. Rev. 1955. V. 97. P. 1558–1566.
- Корчагин Ю.А., Хлебопрос Р.Г., Чистяков Н.С. Спин-волновой резонанс в магнитных пленках с дополнительными поверхностными слоями // ФММ. 1972. Т. 34. С. 1303–1305.
- 27. *Suhl H.* Ferromagnetic Resonance in Nickel Ferrite Between One and Two Kilomegacycles // Phys. Rev. 1955. V. 97. P. 555–557.
- Smit J., Beljers H.G. Ferromagnetic resonance absorption in BaFe₁₂O₁₂, a highly anisotropic crystal // Philips Res. Repts. 1955. V. 10. P. 113–130.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 123 № 11 2022

- 29. Artman J.O. Ferromagnetic Resonance in Metal Single Crystals // Phys. Rev. 1957. V. 105. P. 74–84.
- Nisenoff M., Terhune R.W. Experimental Studies of Standing Spin-Wave Modes in Ferromagnetic Films // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. P. 806–807.
- Yu J.T., Turk R.A., Wigen P.E. Exchange-dominated surface spin waves in thin yttrium-iron-garent films // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. P. 420–434.
- 32. Корчагин Ю.А., Хлебопрос Р.Г., Чистяков Н.С. Спектр спин-волнового резонанса в тонком ферромагнитном слое со смешанными граничными условиями // ФТТ. 1972. Т. 14. С. 2121–2123.
- Саланский Н.М., Ерухимов М.Ш. Физические свойства и применение магнитных пленок. Новосибирск: Наука, 1975. 222 с.

- Wigen P.E., Kooi C.F., Shanabarger M.R., Cummings U.K., Baldwin M.E. Angular Dependence of Spin Pinning in Thin Ferromagnetic Films // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. P. 1137–1139.
- Tannenwald P.E., Seavey M.H. Ferromagnetic Resonance in Thin Films of Permalloy // Phys. Rev. 1957. V. 105. P. 377–378.
- 36. Zakeri K., Lindner J., Barsukov I., Meckenstock R., Farle M., von Hörsten U., Wende H., Keune W., Rocker J., Kalarickal S.S., Lenz K., Kuch W., Baberschke K., Frait Z. Spin dynamics in ferromagnets: Gilbert damping and two-magnon scattering // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 104416.

УЛК 537.5

____ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ ____ СВОЙСТВА

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МОДЫ ПЛАЗМОНОВ В СТРУКТУРЕ С ДВУМЯ СЛОЯМИ ГРАФЕНА

© 2022 г. А. М. Шутый^{а, *}, Д. И. Семенцов^а, С. В. Елисеева^а

^аУльяновский государственный университет, ул. Л. Толстого, 42, Ульяновск, 432970 Россия *e-mail: shuty@mail.ru Поступила в релакцию 07.09.2022 г.

Поступила в редакцию 07.09.2022 г. После доработки 29.09.2022 г. Принята к публикации 04.10.2022 г.

Исследуются плазмонные моды в симметричной структуре, состоящей из двух слоев допированного или инвертированного графена, разделенных диэлектрическим барьерным слоем, их дисперсионные свойства при различных параметрах барьерного слоя. Обнаружено возникновение дополнительных мод, существующих в ограниченном частотном интервале, вблизи отсечки которых сильно падает фазовая скорость плазмонов. В случае инвертированного графена дополнительные моды являются усиливающимися. Выявлены области параметров, при которых основная и дополнительная моды имеют групповые скорости, противоположные по знаку.

Ключевые слова: допированный и инвертированный графен, трехслойная структура, плазмоны терагерцового диапазона, усиление излучения, дополнительные моды

DOI: 10.31857/S0015323022601209

введение

Значительный интерес представляют волноведущие структуры, дисперсией которых удается управлять внешним потенциалом, что важно для быстрой перестройки формы дисперсионной кривой в прикладных задачах фотоники. Одним из возможных решений является использование слоев графена и различных планарных структур на его основе. Благодаря уникальным электронным и оптическим свойствам графена [1-5], связанным с бесщелевым линейным энергетическим спектром носителей заряда, структуры на его основе обладают сильным плазмонным откликом на терагерцовых частотах. Терагерцовые (ТГц) усилители и генераторы на основе структур, содержащих слои графена, предложены в работах [6-8].

Формирование плазменных волн в графеновой структуре позволяет сконцентрировать электромагнитное поле вблизи слоев графена и значительно повысить эффективность его взаимодействия со структурой [9–12]. В работах [9, 13–15] была показана возможность усиления излучения графеном с инвертированным распределением носителей заряда (электронов и дырок). В результате инверсии носителей заряда в графене при достижении некоторого порогового значения оптической накачки в ТГц-диапазоне возникает отрицательная высокочастотная проводимость, наличие которой может приводить к стимулированной генерации ТГц-плазмонов в графене. В структуре, состоящей из двух параллельных слоев графена, разделенных тонким диэлектрическим барьерным слоем, электромагнитные поля распространяющихся в этих слоях плазмонов взаимодействуют друг с другом, что приводит к образованию единой плазмонной моды [16-20]. Теоретически установлено [18], что инкремент усиления ТГц-антисимметричной плазмонной моды в двух слоях графена в несколько раз превышает инкремент плазмонов в однослойной структуре вследствие модового замедления, а инкремент симметричной моды превосходит инкремент в одном слое графена благодаря конструктивной интерференции плазмонных полей в слоях графена. Однако при исследовании двухслойных графеновых структур было упущено возникновение в ограниченных интервалах параметров новых плазмонных мод, которые в данной работе названы дополнительными.

В настоящей работе исследуются выявленные плазмонные моды при различных энергетических состояниях слоев графена (пассивный, допированный, инвертированый графен), рассмотрено влияние параметров барьерного слоя на данные моды. Показано, что дополнительные моды характерны для двухслойных графеновых структур и отсутствуют в случае изолированных слоев графена. Выявляются различия фазовых и групповых скоростей плазмонов основной, существующей в значительно большем частотном диапазоне, и дополнительной мод.

ИСХОДНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Рассмотрим планарную симметричную структуру, состоящую из двух монослоев графена, которые разделены диэлектрическим барьерным слоем толшиной d и покрытых лиэлектрическими обкладками. Диэлектрические проницаемости (ДП) барьерного слоя ε_b и обкладок ε_c не зависят от частоты и являются действительными величинами. Предполагается, что слои графена идентичны и могут быть как в допированном, так и инвертированном состоянии – одинаковая инверсия населенности свободных носителей заряда может быть обеспечена симметричной прямой или диффузионной накачкой каждого из слоев графена [21, 22]. Поверхностная динамическая проводимость графена определяется выражением [14, 23–25]:

$$\frac{\sigma(\omega)}{\sigma_0} = \frac{8k_B T \tau}{\pi \hbar (1 - i\omega \tau)} \ln J_1 + J_2 - \frac{4\hbar\omega}{i\pi} \int_0^{\infty} \frac{G(\varepsilon, E_F) - G(\hbar\omega/2, E_F)}{(\hbar\omega)^2 - 4\varepsilon^2} d\varepsilon,$$
(1)

где $G(\varepsilon, E_{\rm F}) = \frac{\operatorname{sh}(\varepsilon/k_{\rm B}T)}{\operatorname{ch}(\varepsilon/k_{\rm B}T) + \operatorname{ch}(E_{\rm F}/k_{\rm B}T)};$ для допи-

рованного графена $E_{\rm F}$ — энергия Ферми и $J_1 = 2 \operatorname{ch}\left(\frac{E_{\rm F}}{2k_{\rm B}T}\right), J_2 = G\left(\frac{\hbar\omega}{2}, E_{\rm F}\right);$ для инвертиро-

ванного графена $\pm E_{\rm F}$ — квазиуровни Ферми, определяющие величину инверсии носителей заряда (электронов и дырок) при температуре *T*,

$$J_1 = 1 + \exp\left(\frac{E_{\rm F}}{k_{\rm B}T}\right), \quad J_2 = \operatorname{th}\left(\frac{\hbar\omega - 2E_{\rm F}}{4k_{\rm B}T}\right).$$
 Здесь

 $\sigma_0 = e^2/4\hbar$, *e* – заряд электрона; \hbar – постоянная Планка; k_B – постоянная Больцмана; τ – время рассеяния носителей заряда. Первое слагаемое в (1) описывает внутризонное диссипативное (друдевское) поглощение в графене, определяемое временем τ . Остальная часть выражения описывает межзонные переходы носителей заряда в графене. В приведенном выражении не учитывается пространственная дисперсия проводимости – данное приближение использовали в других работах, посвященных аналогичным структурам [19, 24, 26]. Заметим, что основной интерес для нас представляют плазмоны с малыми значениями волновых векторов и частот.

-Далее будем исследовать случай распростране ния в симметричной графеновой структуре волн ТМ-типа, для которых дисперсионное уравнение имеет вид [18]:

$$\operatorname{th}(k_{by}d) = -\frac{2\psi}{1+\psi^2}, \quad \psi = \frac{k_{by}}{\varepsilon_b} \left(\frac{\varepsilon_c}{k_{cy}} + i\frac{4\pi\sigma}{\omega}\right), \quad (2)$$

где для поляритонов, локализованных на границах барьерного слоя (т.е. на графеновых листах), поперечные компоненты волнового вектора в каждой из сред имеют вид $k_{jy} = \sqrt{k_x^2 - \varepsilon_j \omega^2 / c^2}$, здесь j = b, c обозначает барьерный слой и обкладки; k_x — константа распространения (КР) плазмона, $k_0 = \omega/c$; ω и c — частота и скорость света в вакууме. Для структуры, симметричной относительно плоскости *XZ*, уравнение (2) распадается на два уравнения:

$$\operatorname{th}(k_{by}d/2) = -1/\Psi, \qquad (3)$$

$$\operatorname{th}\left(k_{bv}d/2\right) = -\psi. \tag{4}$$

Моды, отвечающие уравнению (3), будем называть, следуя работе [18], симметричными, а отвечающие уравнению (4) – антисимметричными, в соответствии с распределением E_x – тангенциальной к графеновым слоям составляющей электрического поля ТМ-волн плазмонов относительно плоскости симметрии структуры – данная составляющая симметрична и антисимметрична для соответствующих мод. Далее приводятся результаты численного анализа уравнения для антисимметричных плазмонных мод, полученных при следующих значениях параметров: $\varepsilon_c = 1$, $T = 300 \text{ K}, \tau = 1 \text{ пс. } 3аметим, что результаты чис$ ленного анализа были продублированы использованием трех программных пакетов: математического пакета высокого уровня и двух пакетов низкого уровня (Delfi и Cu++).

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МОДЫ ПРИ РАЗЛИЧНОЙ ПРОВОДИМОСТИ СЛОЕВ ГРАФЕНА

Частотная зависимость проводимости графена (1) учитывает оба механизма рассеяния – внутризонное диссипативное рассеяние Друде и межзонное рассеяние вследствие генерации и рекомбинации электронно-дырочных пар. В случае допированного графена при рассматриваемых параметрах системы и действительная, и мнимая части проводимости являются положительными величинами. следовательно, излучение поглошается. В случае же инвертированного графена в достаточно широкой области терагерцового диапазона действительная часть проводимости может принимать отрицательные значения, при этом энергия за счет межзонных излучательных переходов превалирует над суммарными ее потерями в графене, и реализуется режим усиления. При этом в данной работе показано, что обнаруженные модовые особенности реализуются в структуре, содержащей два слоя графена, при разном $\sigma(\omega)$.

Далее рассмотрим зависимость от частоты действительной и мнимой частей константы распространения (КР) плазмона антисимметричной моды, отвечающей уравнению (4). На рис. 1 приведены зависимости $k'_{x}(\omega)$ и $k''_{x}(\omega)$, полученные для структуры с допированными графеновыми слоями при следующих параметрах: $E_{\rm F} = 0, 20, 30,$ 40, 50, 60 мэВ (а – кривые 1-6), $E_{\rm F} = 20, 25, 30,$ 35 мэВ (б, в – кривые 1-4), $\varepsilon_b = 8$, d = 30 нм. Из рисунка видно, что в области относительно малых частот (не доходя до максимума действительной части КР) имеет место дополнительная мода, действительная часть КР которой с увеличением частоты вначале незначительно растет, а по достижении максимума быстро спадает до малых значений ($k'_x \le 10^4 \text{ м}^{-1}$), после чего мода исчезает. Значение фазовой скорости дополнительной моды вблизи отсечки получены численно – уменьшение шага численного анализа приведет к уменьшению k'_x вблизи модовой отсечки, а нахождение предельно малой k' требует дополнительных исследований. Таким образом, в некотором интервале частот при одинаковых параметрах системы реализуются две моды, отличающиеся по КР и имеющие разный знак групповых скоростей. Из рис. 16 видно, что при $E_{\rm F} = 20, 25$ мэВ наблюдается перекрещивание действительных частей КР рассматриваемой моды и моды, существующей при больших частотах; при $E_{\rm F} = 30, 35$ мэВ такое перекрещивание отсутствует. В первом случае мнимая част КР оказывается меньше у данных мод, которые мы назвали дополнительными. В случае отсутствия перекрещивания мнимая часть КР дополнительных мод, как правило, имеет бо́льшие значения. С увеличением энергии Ферми действительная часть КР мод уменьшается, но возрастает интервал частот, в котором существует дополнительная мода. При этом мнимая часть КР у одной из мод уменьшается с ростом энергии Ферми, а у другой моды увеличивается.

В работе [27] также были показаны дополнительные моды в случае инвертированного графена, однако численный счет ранее не выявил их полный вид, не получив решения при малом бассейне аттрактора на параметрической плоскости, в результате чего возникали перескоки между модами при изменении устойчивость решений. Приведенные здесь решения получены при дополнительном использовании пакетов программирования низком уровне, что позволило выявить дополнительные моды во всех интервалах параметров, где они существуют, независимо от величины параметрического бассейна.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 123 № 11 2022



Рис. 1. Зависимости от частоты компонент КР плазмонов (4) в структуре с допированными слоями графена при $E_{\rm F} = 0, 20, 30, 40, 50, 60$ мэВ (а – кр. *1*–6), $E_{\rm F} = 20, 25, 30, 35$ мэВ (б, в – кр. *1*–4), $\varepsilon_b = 8$, d = 30 нм.



Рис. 2. Зависимости от частоты компонент КР антисимметричных мод в структурах со слоями инвертированного графена при $E_{\rm F} = 70$ мэВ, $\varepsilon_b = 10$, d = 10, 20, 30, 40, 50 нм (а – кр. *1*–5), d = 30, 34, 38, 40 нм (б, в – кр. *1*–4).



Рис. 3. Зависимость от ДП барьерного слоя действительной части КР антисимметричной моды при допированном графене: $E_{\rm F} = 0, 20, 30$ мэВ (кр. *1–3*) для d = 30 нм и $\omega = 54 \times 10^{12}$ с⁻¹.

Дополнительные моды возникают также при других энергетических состояния графена. На рис. 2 приведены зависимости от частоты действительных и мнимых частей КР антисимметричных мод в структурах со слоями инвертированного графена при параметрах: $E_{\rm F} = 70 \text{ мэB}$, $\varepsilon_b = 10, d = 10, 20, 30, 40, 50$ нм (а – кривые 1–5), *d* = 30, 34, 38, 40 нм (б, в – кривые *1*–*4*). Дополнительные, моды в случае инвертированного графена возникают в частотном диапазоне, как правило, отвечающем модовому усилению. При этом увеличение толщины барьерного слоя приводит к уменьшению частотного интервала, в котором реализуются дополнительные моды. Инкремент усиления дополнительных мод оказывается ниже в случае пересечения действительных частей КР основной и дополнительной моды (что имеет место для достаточно тонких барьерных слоев) и выше инкремента усиления обычных мод, если действительные части КР не пересекаются. При достаточно толстых барьерных слоях дополнительные моды не возникают, и имеет место только одна ассиметричная мода в неограниченном частотном диапазоне. Последнее говорит о том, что дополнительные моды отсутствуют в структурах с одним слоем графена.

На рис. 3 приведена зависимость от ДП барьерного слоя действительной части КР антисимметричной моды в случае допированного графена при параметрах: $E_{\rm F} = 0$, 20, 30 мэВ (кривые 1-3), d = 30 нм на частоте $\omega = 54 \times 10^{12}$ c⁻¹.



Рис. 4. Зависимость от толщины барьерного слоя компонент КР антисимметричных мод для $E_{\rm F} = 0$ и $\omega = 50 \times 10^{12}$ c⁻¹ (a, б) и для инвертированного графена при $E_{\rm F} = 70$ мэВ, $\omega = 90 \times 10^{12}$ c⁻¹ (в, г); $\varepsilon_b = 6$, 80, 10 (кр. *1–3*).

Из приведенных зависимостей, аналогичных зависимостям от частоты плазмонов, видно, что дополнительные моды существуют в ограниченном диапазоне значений параметра ε_b . Вначале рост ε_b приводит к медленному увеличению k'_x как обычной, так и дополнительной мод, а после прохождения максимума зависимости $k'_x(\varepsilon_b)$ (или зависимости $k'_x(\omega)$) скорость изменения действительных частей КР плазмонов значительно увеличивается, при этом у обычных мод фазовая скорость растет, у дополнительных мод — падает до малых значений (вблизи модовой отсечки численный анализ в ряде случаев показал значение $k'_x \approx 0$).

На рис. 4 приведена зависимость от толщины барьерного слоя действительной и мнимой частей КР антисимметричных мод в случае невозбужденного ($E_{\rm F} = 0$) графена на частоте плазмонов $\omega = 50 \times 10^{12} {\rm c}^{-1}$ (а, б) и инвертированного графена при $E_{\rm F} = 70$ мэВ на частоте $\omega = 90 \times 10^{12} {\rm c}^{-1}$ (в, г) для $\varepsilon_b = 6$, 80, 10 (кривые *1*–*3*). Из рисунка видно, что затухание дополнительных мод невозбужденной структуры меньше (б), а усиление дополнительных мод в инвертированном графене (г) больше в тех случаях, когда действительные части КР не пересекаются. Для $d \ge 100$ нм КР плазмонов практически перестает зависеть от толщины барьерного слоя, а дополнительные моды отсут-

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 123 № 11 2022

ствуют, т.к. графеновые слои в структуре можно считать изолированными.

В случае симметричных плазмонов, описываемых уравнением (3), дополнительных решений дисперсионного соотношения, соответствующих дополнительным модам, не обнаружено. Тот факт, что выявленные дополнительные моды не были обнаружены в предшествующих исследованиях подобных структур [17, 18, 28, 29] можно объяснить тем, что они имеют место только в определенных интервалах значений параметров. Кроме того, при достаточно большом шаге варьирования параметра рассматриваемые особенности дисперсионных зависимостей могут быть приняты за дефекты численного анализа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Численный анализ дисперсионного уравнения для плазмонных мод в структуре с двумя слоями графена, разделенными диэлектрическим барьерным слоем, показал, что в ограниченном частотном диапазоне возникает дополнительная антисимметричная мола. Фазовая скорость ланной дополнительной моды сильно уменьшается в области отсечки ($k'_x \leq 0.1 \text{ Mm}^{-1}$). Таким образом, для антисимметричных плазмонов возникают условия. при которых возбуждаются плазмоны двух мод, различающихся по КР и по групповым скоростям. Причем в области значений параметров, близких к модовой отсечке, групповые скорости основной и дополнительной мод имеют противоположные знак. что может быть использовано при создании терагерцовых генераторов излучения на основе друхслойных графеновых структур.

Возникновение дополнительных мод характерно для двухслойной графеновой структуры, при этом они обнаружены как в случае допированного, так и в случае инвертированного графена, а также при отсутствии возбуждения графеновых слоев. В случае инвертированного графена дополнительные моды приходятся на частотный диапазон, где имеет место модовое усиление.

Усиление и поглощение (при допированном графене) дополнительных мод может быть как меньше, так и больше, чем в случае основной моды. При значительном увеличении толщины барьерного слоя графеновые слои можно считать изолированными, при этом дополнительные моды исчезают, так как они отсутствуют в структуре с одним слоем графена. Отсутствуют дополнительные моды также для симметричных плазмонов.

Существование обнаруженных дополнительных мод не критично зависит от конкретных значений проводимости графена и имеет явную общность для двухслойных графеновых структур, так как наблюдается при различных энергетических состояниях графена.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания № 0830-2020-0009.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Geim A.K., Novoselov K.S.* The rise of grapheme // Nature Materials. 2007. V. 6. P. 183–191.
- Mikhailov S.A., Zeigler K. New electromagnetic mode in grapheme // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. P. 016803(5).
- Hwang E.H., Sarma S.D. Dielectric function, screening, plasmons in two-dimensional graphene // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 205418(7).
- 4. Морозов С.В., Новоселов К.С., Гейм А.К. Электронный транспорт в графене // УФН. 2008. Т. 178. Вып. 7. С. 776–780.
- Castro Neto A.H., Guinea F., Peres N.M.R. The electronic properties of graphene // Rev. Mod. Phys. 2009. V. 81. № 1. P. 109–162.
- Dubinov A.A., Aleshkin V.Ya., Ryzhii M., Otsuji T., Ryzhii V. Terahertz laser based on optically pumped graphene: model and feasibility of realization // Applied Physics Express. 2009. V. 89. P. 70–74.
- Ryzhii V., Dubinov A.A., Otsuji T., Mitin V., Shur M. Terahertz lasers based on optically pumped multiple graphene structures with slot-line and dielectric waveguides // J. Applied Physics. 2010. V. 107. P. 054505(6).
- Boubanga-Tombet S., Chan S., Watanabe T., Satou A., Ryzhii V., Otsuji T. Ultrafast carrier dynamics and terahertz emission in optically pumped graphene at room temperature // Phys. Review B. 2012. V. 85. P. 035443(7).
- Янюшкина Н.Н., Белоненко М.Б., Лебедев Н.Г. Усиление предельно коротких оптических импульсов в графене в присутствии высокочастотного переменного поля // Опт. и спектр. 2010. Т. 108. Вып. 4. С. 658–663.
- Smirnova D.A., Buslaev P.I., Iorsh I.V., Shadrivov I.V., Belov P.A., Kivshar Y.S. Deeply subwavelength electromagnetic Tamm states in graphene metamaterials // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. № 6. P. 245414(6).
- Евсеев Д.А., Семенцов Д.И. Волноводные моды в планарной мелкослоистой структуре графен-диэлектрик // Опт. и спектр. 2018. Т. 124. Вып. 2. С. 235-240.
- 12. Dubinov A.A., Aleshkin V.Y., Ryzhii M., Otsuji T., Ryzhii V. Terahertz Laser with Optically Pumped Graphene Layers and Fabri–Perot Resonator // Appl. Phys. Exp. 2009. V. 2. № 9. P. 092301(4).
- Satou A., V.Ryzhii, Kurita Y., Otsuji T. Threshold of terahertz population inversion and negative dynamic conductivity in graphene under pulse photoexcitation // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. № 14. P. 143108(7).
- 14. *Dubinov A.A., Aleshkin V.Y., Mitin V.V., Otsuji T., Ryzhii V.* Terahertz surface plasmons in optically pumped graphene

structures // Phys.: Condens. Matter. 2011. V. 23. № 4. P. 145302(6).

- 15. *Gan C.H., Chu H.S., Li E.P.* Synthesis of highly confined surface plasmon modes with doped graphene sheets in the midinfrared and terahertz frequencies // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. № 12. P. 125431(9).
- Hwang E.H., Sarma S. Das. Plasmon modes of spatially separated double-layer graphene // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. № 20. P. 205405(5).
- Буслаев П.И., Иорш И.В., Шадривов И.В., Белов П.А., Кившарь Ю.С. Плазмоны в волноводных структурах из двух слоев графена // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 97. Вып. 9. С. 619–623.
- Морозов М.Ю., Моисеенко И.М., Попов В.В. Линейная теория усиления терагерцевых плазменных волн в двух параллельных слоях графена // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика. 2019. Т. 19. Вып. 1. С. 28–33.
- Полищук О.В., Фатеев Д.В., Попов В.В. Усиление терагерцового излучения высокодобротными резонансными плазмонами в двухслойной периодической структуре на основе графена в режиме антикроссинга плазмонных мод // ФТП. 2019. Т. 53. Вып. 9. С. 1237–1243.
- Кухарь Е.И., Крючков С.В. Особенности распространения плазмонов в графеновом бислое в условиях поперечного электрического поля // ФТТ. 2020. Т. 62. Вып. 1. С. 153–157.
- Davoyan A.R., Morozov M.Yu., Popov V.V., Satou A., Otsuji T. Graphene surface emitting terahertz laser: Diffusion pumping concept // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. № 25. P. 251102(5).

- Morozov M.Yu., Davoyan A.R., Moiseenko I.M., Satou A., Otsuji T., Popov V.V. Active guiding of Dirac plasmons in graphene // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 106. № 6. P. 061105(5).
- Falkovsky L.A., Varlamov A.A. Space-time dispersion of graphene conductivity // Eur. Phys. J. B. 2007. V. 56. № 5. P. 281–284.
- 24. Морозов М.Ю., Моисеенко И.М., Коротченков А.В., Попов В.В. Замедление терагерцовых плазменных волн в конической структуре с графеном, накачиваемым с помощью оптических плазменных волн // ФТП. 2021. Т. 55. Вып. 6. С. 518–523.
- 25. Полищук О.В., Фатеев Д.В., Попов В.В. Электрическая перестройка усиления терагерцового излучения в периодической плазмонной графеновой структуре с инжекцией носителей заряда // ФТП. 2018. Т. 52. Вып. 12. С. 1430–1435.
- Popov V.V., Polischuk O.V., Davoyan A.R., Ryzhii V., Otsuji T., Shur M.S. Plasmonic terahertz lasing in an array of graphene nanocavities // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. № 10. P. 195437(6).
- Шутый А.М., Семенцов Д.И., Елисеева С.В. Модовая бистабильность плазмонов и дисперсионный скачок в структуре с двумя графеновыми слоями // ФТТ. 2022. Т. 64. Вып. 6. С. 724–731.
- Iorsh I.V., Sharidov I.V., Belov P.A., Kivshar Yu.S. Tunable hybrid surface waves supported by a graphene layer // Pis'ma v ZhETF. 2013. V. 97. № 5. P. 287–290.
- Morozov M.Yu., Moiseenko I.M., Popov V.V. Giant amplification of terahertz plasmons in a double-layer graphene // J. Phys.: Condens. Matter. 2018. V. 30. № 2. P. 08LT02(5).

_____ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ ____ Свойства

УДК 537.228.3

МАГНИТООПТИЧЕСКОЕ ЗОНДИРОВАНИЕ МАГНИТНОГО СОСТОЯНИЯ И ФАЗОВОГО СОСТАВА СЛОЕВ InFeAs

© 2022 г. Е. А. Ганьшина^{*a*}, З. Э. Кунькова^{*b*,} *, И. М. Припеченков^{*a*}, Ю. В. Маркин^{*b*}

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, GSP-1, Москва, 119991 Россия ^bИнститут радиотехники и электроники РАН, Фрязинский филиал, пл. Б. Введенского, д. 1, Фрязино, 141190 Россия

*e-mail: z.kunkova@gmail.com Поступила в редакцию 12.09.2022 г. После доработки 02.10.2022 г. Принята к публикации 04.10.2022 г.

Изучены спектральные, температурные и магнитополевые зависимости магнитооптического экваториального эффекта Керра (ЭЭК), а также оптические спектры слоев InFeAs, сформированных ионной имплантацией и последующим импульсным лазерным плавлением при различных энергиях лазерного импульса. Обнаружена сильная зависимость магнитооптических и оптических свойств слоев InFeAs от энергии импульса. Спектры ЭЭК образца, сформированного при минимальной энергии импульса (W= 0.1 Дж/см²), свидетельствуют о присутствии в слабо легированной полупроводниковой матрице ферромагнитных нанокластеров (In, Fe)As с температурой Кюри ≈180 K, а также об отсутствии вторичных магнитных фаз. Спектры ЭЭК слоев, полученных при W= 0.15– 0.4 Дж/см², являются суперпозицией вкладов от распределенных в объеме ферромагнитных нанообластей (In,Fe)As и приповерхностных включений Fe. Преобладание в спектрах вклада железа свидетельствует об усилении диффузии Fe к поверхности при увеличении энергии лазерного импульса. Анизотропия магнитооптических и оптических спектров подтверждает анизотропное химическое фазовое разделение в слоях.

Ключевые слова: разбавленные ферромагнитные полупроводники, (In,Fe)As, экваториальный эффект Керра, эллипсометрия

DOI: 10.31857/S0015323022601222

введение

Одной из наиболее важных задач при изучении разбавленных ферромагнитных полупроводников (РФП) является получение высококачественных материалов с собственным высокотемпературным ферромагнетизмом. Значительный прогресс в этом направлении достигнут при получении низкотемпературной молекулярно-лучевой эпитаксией разбавленных железосодержаших РФП (A³, Fe)B⁵ (A = Ga, In; B = Sb, As) [1-6]. В частности, были сформированы слои (In, Fe)Sb с содержанием Fe до 35%, температура Кюри ($T_{\rm C}$) которых превышает комнатную (T_{ком}) [5]. В семействе (А³, Fe)В⁵ соединение (In, Fe)Аs уникально, так как в нем реализованы как р-, так и п-типы проводимости с высокой подвижностью электронов [2]. Однако при легировании, близком к однородному, не удается получать слои (In, Fe)As с $T_{\rm C} > 70$ К. В то же время в слоях (In,Fe)As:Be, выращенных на вицинальных подложках GaAs(001) с использованием методов спинодального разложения и дельта-легирования, был реализован ферромагнетизм при комнатной температуре [6].

Если в подобных слоях удастся осуществить дальний магнитный порядок, они могут стать перспективными компонентами спинтронных устройств.

Слои (In,Fe)As были выращены также методом ионной имплантации с последующим импульсным лазерным плавлением (ИИ + ИЛП). В них обнаружено анизотропное распределение Fe в полупроводниковой матрице и зарегистрирована ненулевая намагниченность при Т_{ком} [7]. Однако следует учитывать, что при росте в неравновесных условиях могут формироваться наноразмерные включения вторичных магнитных фаз [8, 9]. Возникновение ферромагнетизма в слоях РФП обычно регистрируют высокочувствительными СКВИД-магнитометрами, и наличие даже минимального количества нежелательных магнитных фаз может вносить заметный вклад в магнитный сигнал и приводить к неверным выводам. В связи с этим контроль фазового состава РФП критически важен.

Ферромагнетизм РФП проявляется в магнитооптических спектрах особенностями, энергетическое положение которых определяется зонной

1169

структурой исходного полупроводника [10]. По этой причине магнитооптическая спектроскопия является эффективным методом диагностики и исследования РФП, позволяющим регистрировать возникновение ферромагнетизма, изучать электронный спектр материала и выявлять наличие вторичных магнитных фаз. Мы использовали магнитооптическую спектроскопию в геометрии экваториального эффекта Керра, чтобы установить магнитное состояние и фазовый состав серии образцов InFeAs. Образцы были получены при имплантации одинаковой концентрации ионов Fe и варьировании энергии лазерного импульса, вызывающего плавление и последующую рекристаллизацию имплантированного слоя.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Образцы были получены имплантацией ионов Fe (с энергией 100 кэВ и флюенсом 1 × 10¹⁶ см⁻²) в пластины InAs(001) и плавлением лазерным импульсом с энергией W = 0.1-0.4 Дж/см² (шаг $\Delta W = 0.05$ Дж/см²). В дальнейшем нумерация образцов соответствует энергии лазерного импульса (s 0.1–s 0.4). Толщина рекристаллизованных слоев ≈90 нм. Информация о деталях технологии и предшествующих исследованиях подобных образцов содержится в [7], где было обнаружено присутствие фазы (In, Fe)As в виде пластин толщиной несколько нанометров, ориентированных параллельно плоскости (110) InAs.

В эксперименте измеряли сигнал экваториального эффекта Керра (ЭЭК):

$$\delta = [I(H) - I(-H)]/2I(0), \tag{1}$$

где I(H) и I(0) – интенсивности отраженного света при наличии и в отсутствие магнитного поля соответственно, в диапазоне энергий E = 1.5 - 3.5 эВ в магнитных полях до 280 кА/м в температурном диапазоне 20-300 К. Измеряли также зависимости ЭЭК от температуры $\delta(T)$ и магнитного поля $\delta(H)$ при фиксированных энергиях. С учетом обнаруженной в [7] анизотропии измерения проводили для двух ориентаций магнитного поля относительно кристаллографических осей InAs: $\mathbf{1} - \vec{H} \parallel [110]$ (плоскость падения света || (110)); $\mathbf{2} - \vec{H} || [1 \overline{10}]$ (плоскость падения || (110)). Оптические свойства образцов исследовали с помощью спектральной эллипсометрии. Спектры эллипсометрических параметров $\Psi(E)$ и $\Delta(E)$ записывали при комнатной температуре в диапазоне E = 1.24 - 4.5 эВ для ориентации плоскости падения: 1 – || плоскости (110) InAs; **2** – || плоскости (1 10).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным эллипсометрии мы вычислили спектральные зависимости диагональных компонент псевдодиэлектрической функции $\langle \epsilon \rangle = \langle \epsilon_1 \rangle +$ $+i\langle \epsilon_2 \rangle$ образцов InFeAs. Спектры мнимой части $\langle \varepsilon_2(E) \rangle$ для трех образцов s 0.1, s 0.2 и s 0.4 демонстрируют общую тенденцию изменения зависимостей $\langle \varepsilon_2(E) \rangle$ с ростом энергии лазерного импульса (рис. 1). На рисунке приведены также известные из литературы спектры $\varepsilon_2(E)$ InAs [11] и Fe [12]. Штриховыми линиями отмечены энергии переходов $E_1, E_1 + \Delta_1$ и E'_0 в L и X критических точках зоны Бриллюэна InAs. В области этих переходов в спектрах $\langle \varepsilon_2(E) \rangle$ слоев InFeAs хорошо выражены пики, свидетельствующие о сохранении в слоях InFeAs, сформированных методом ИИ + ИЛП, зонной структуры InAs. С ростом энергии лазерного импульса значения $\langle \epsilon_2 \rangle$ слоев увеличиваются в низкоэнергетической части спектра, где поглощение полупроводниковой матрицы падает. Наблюдается размытие дублета, обусловленного переходами $E_1, E_1 + \Delta_1$ и уменьшение пика в области перехода Е₀. Причиной трансформации спектров $\langle \varepsilon_2(E) \rangle$ может быть увеличение плотности дефектов полупроводниковой матрицы при легировании Fe. Из сравнения со спектром $\varepsilon_2(E)$ Fe следует, что рост значений $\langle \varepsilon_2 \rangle$ слоев в диапазоне E << 2.5 эВ может быть также связан с присутствием в них включений, сохраняющих свойства объемного железа. На характер зависимостей $\langle \varepsilon_2(E) \rangle$

может влиять и наличие окислов и шероховатости на поверхности слоев. На вставке рис. 1 вместе со спектром образца s 0.1 в геометрии 1 и спектром InAs приведена зависимость $\langle \varepsilon_2 \rangle (E)$, вычисленная для модели с реалистичными параметрами приповерхностной области. Модель включает: подложку InAs; слой смеси 0.8 InAs + 0.2 Fe толщиной 2 нм; поверхностный слой толщиной 5.5 нм, представляющий собой смесь 0.5 оксиды InAs + 0.5 пустоты. Коэффициенты определяют объемное соотношение фаз. Достаточно хорошее совпадение спектра $\langle \varepsilon_2(E) \rangle$ образца s 0.1 и модельного спектра указывает на то, что кристаллическая структура в этом образце нарушена слабо. Количество включений железа, сохраняющих свойства объёмного материала, мало. Неопределенность состава поверхностного слоя других образцов не позволила построить модели для них. Можно лишь отметить, что введение в модель большего количества Fe приводит к существенному росту значений $\langle \varepsilon_2 \rangle$ в низкоэнергетической части спектра. На рис. 1 видно, что в области E = 1.24 - 2.2 эВ значения $\langle \epsilon_2 \rangle$ в геометрии 1 больше, чем в геометрии 2, причем анизотропия наиболее явно выражена в спектрах образца s 0.2.



Рис. 1. Спектры мнимой части псевдодиэлектрической функции, $\langle \varepsilon_2(E) \rangle$, образцов s 0.1, s 0.2 и s 0.4 при T = 300 К для геометрий 1 и 2, а также спектры InAs [11] (кривая без символов) и "объемного" железа [12] (штриховая кривая). Тонкие штриховые линии – энергии переходов E_1 и $E_1 + \Delta_1$ в InAs при T = 300 К. 1 – плоскость падения || плоскости (110) InAs; 2 – плоскость падения || плоскости (110). На вставке спектры InAs, образца s 0.1 и зависимость $\langle \varepsilon_2 \rangle (E)$ для модели: подложка InAs; слой 0.8 InAs + 0.2 Fe толщиной 2 нм; слой смеси 0.5 окислы InAs + 0.5 пустоты толщиной 5.5 нм.

От всех образцов при комнатной температуре регистрировали слабые сигналы ЭЭК. Отклик образца s 0.1 при $T_{\text{ком}}$ был наименьшим, близким к погрешности измерений. При понижении тем-

пературы сигналы ЭЭК увеличиваются. Спектры $\delta(E)$ образца s 0.1 при T = 20 K, H = 280 кА/м для геометрий 1 и 2 показаны на рис. 2а. В спектрах присутствуют особенности I и II в области энергий переходов E_1 (2.608 эВ) и $E_1 + \Delta_1$ (2.857 эВ) в L-критической точке зонной структуры InAs, а также полоса отрицательной полярности III в диапазоне $E \approx 1.5 - 2.2$ эВ. Ранее мы наблюдали подобную полосу в спектрах ЭЭК ферромагнитного полупроводника (In,Mn) As. На вставке рис. 2а для сравнения показан спектр $\delta(E)$ образца In_{0.931}Mn_{0.069}As с $T_{\rm C}$ = 77 K [14]. Наличие характеристической структуры I + II в спектрах $\delta(E)$, а также подобие спектров образца s 0.1 и РФП (In,Mn)Аs указывает на присутствие в образце s 0.1 ферромагнитной фазы – (In, Fe)As. Малость сигнала от образца s 0.1 по сравнению с сигналом от образца $In_{0.931}Mn_{0.069}$ As с невысоким для РФП и близким к однородному легированием указывает на то, что доля ФМ-фазы (In,Fe) As в образце s 0.1 незначительна. Магнитополевые зависимости, $\delta(H)$, при T = 20 К для геометрий 1 и 2, E = 1.81 эВ приведены на рис. 26, где вертикальные отрезки показывают погрешность измерений, $\approx 2 \times 10^{-5}$. Характер кривых $\delta(H)$ можно объяснить магнитной неоднородностью образца: присутствием наряду с ферромагнитной фазой парамагнитной и, возможно, суперпарамагнитной фаз. На рис. 2а, 26 видно, что спектральные и магнитополевые зависимости ЭЭК образца s 0.1 слабо анизотропны.

Температурные зависимости ЭЭК образца s 0.1, записанные в двух геометриях, в пределах точности измерений совпадают. На рис. 2в показана кривая $\delta(T)$ для геометрии 1 поля H = 280 кА/м, E = 1.81 эВ. Экстраполяция участка более резкого роста до пересечения с осью абсцисс даёт оценку температуры Кюри ФМ фазы (In,Fe) As $T_{\rm C} \approx 180$ K.

Форма спектров ЭЭК существенно меняется при повышении энергии лазерного импульса, что наглядно демонстрируют зависимости $\delta(E)$ образца s 0.15, показанные на рис. За. Спектры, измеренные при T = 50 и 20 К для геометрий 1 и 2 в поле H = 160 кA/м, представляют собой широкую полосу положительной полярности с максимумом в диапазоне 1.7–2.0 эВ. В области *E* < 2.2 эВ сигналы ЭЭК в геометрии 1 заметно больше, чем в геометрии 2, т.е. хорошо выражена магнитооптическая анизотропия. Линией без символов на рис. За показан спектр ЭЭК пленки Fe толщиной ≈ 100 нм на подложке GaAs при $T_{\text{ком}}$. Величина сигнала от пленки Fe уменьшена в 22 раза. Подобие спектров на рис. За указывает на присутствие в образце s 0.15 включений железа, сохраняющих свойства объемного материала. В высокоэнергетической части спектра наблюдаются слабые особенности в области переходов E_1 и $E_1 + \Delta_1$ в InAs. Таким образом, спектры ЭЭК образца s 0.15 являются суперпозицией вкладов от включений Fe и



Рис. 2. Образец s 0.1. (а) Спектры ЭЭК при T = 20 К, H = 280 кА/м и ориентации магнитного поля: 1 – $\vec{H} \parallel [110], 2 - \vec{H} \parallel [1\bar{1}0]$. Штриховые линии – энергии переходов E_1 и $E_1 + \Delta_1$ в InAs при T = 22 К [13]. На вставке – спектр $\delta(E)$ ферромагнитного образца In_{0.931}Mn_{0.069}As ($T_C = 77$ К) при T = 17 К [14]. (б) Зависимости $\delta(H)$ при T = 20 К, E = 1.81 эВ для ориентаций 1 и 2 поля \vec{H} . Вертикальные отрезки показывают погрешность измерений. (в) Зависимость $\delta(T)$ в геометрии 1 поля H = 200 кА/м, E = 1.81 эВ.

ФМ областей (In,Fe)As с преобладанием первого вклада. На рис. За видно, что при понижении температуры от 50 до 20 К сигнал ЭЭК уменьшается.



Рис. 3. Образец s 0.15. (а) Спектры ЭЭК при T = 50 и 20 К, H = 160 кА/м для геометрий 1 и 2, а также спектр пленки Fe на GaAs ($\delta_{Fe}/22$, d = 100 нм, T = 300 K). (б) Зависимости $\delta(H)$ для двух геометрий, T = 50 и 20 К, E = 1.97 эВ. (в) Зависимость $\delta(T)$ в геометрии 1 при H = 160 кА/м, E = 1.97 эВ.

Магнитополевые зависимости $\delta(H)$ образца s 0.15 при T = 50 и 20 К в геометриях 1 и 2 для E == 1.97 эВ приведены на рис. 36. (Погрешность измерений такая же, как на рис. 26). Характер зависимостей $\delta(H)$, отличающихся от кривых намагничивания железа, можно связать с магнитной и фазовой неоднородностью образца. На рис. 3в показана зависимость $\delta(T)$ в геометрии 1 поля H = 160 кА/м для E = 1.97 эВ. При понижении



Рис. 4. Образец s 0.2. (а) Спектры ЭЭК в поле H = 200 кА/м для геометрий 1 и 2 при T = 50 и 300 К. Кривая без символов – спектр пленки Fe на GaAs ($\delta_{\text{Fe}}/35$, T = 300 K). (б) Зависимости $\delta(H)$ для геометрий 1 и 2 при T = 50 и 300 К, E = 1.81 эВ. (в) Зависимость $\delta(T)$ для H = 200 кА/м в геометрия 1 при E = 1.97 эВ.

температуры наблюдается значительный близкий к линейному рост ЭЭК, сменяющийся спадом ниже 50 К. Немонотонное температурное поведение ЭЭК можно объяснить конкуренцией вкладов положительной полярности (от включений железа) и отрицательной полярности (от ФМ кла-

стеров (In,Fe)As), которые становятся соизмеримыми при T < 50 K.

Спектры ЭЭК образца s 0.2 при *T* = 50 и 300 К в двух геометриях поля H = 200 кА/м и спектр пленки сравнения показаны на рис. 4а. Видно, что спектры образца s 0.2 как при низкой, так и при комнатной температуре подобны спектру пленки железа. В низкотемпературных спектрах образца s 0.2 присутствуют также характеристические особенности в области переходов E_1 и $E_1 + \Delta_1$ в InAs. В диапазоне E < 2.2 эВ сигналы ЭЭК в геометрии 1 заметно больше, чем в геометрии 2. Анизотропия также хорошо выражена в спектрах $\langle \varepsilon_2(E) \rangle$ образца s 0.2 на рис. 1. Зависимости $\delta(H)$ образца s 0.2 при *T* = 50 и 300 К, *E* = 1.81 эВ для геометрий 1 и 2 привелены на рис. 4б. Они полобны зависимостям $\delta(H)$ образцов s 0.1 и s 0.15. Температурная кривая, $\delta(T)$, образца s 0.2 для геометрии 1 поля H = 200 кА/м, E = 1.97 эВ, представленная на рис. 4в, демонстрирует значительный линейный рост сигнала ЭЭК при охлаждении. В спектрах ЭЭК и на зависимостях $\delta(H)$ и $\delta(T)$ образца s 0.2 конкуренция вкладов разной полярности явно не проявляется.

Форма и особенности спектров ЭЭК, а также характер зависимостей $\delta(H)$ и $\delta(T)$, наблюдаемые для образца s 0.2, сохраняются для образцов s 0.25—s 0.4 как при низких температурах, так и при $T_{\text{ком}}$. Сигнал ЭЭК от этих образцов уменьшается при увеличении энергии лазерного импульса. Отметим, что сигналы ЭЭК малы от всех образцов s 0.15—s 0.4, следовательно, количество включений железа в них незначительно. Нам не удалось обнаружить их с помощью магнито-силовой микроскопии при $T_{\text{ком}}$, по-видимому, из-за более высокой локальности этого метода.

В [7] выполнены комплексные исследования аналогичных пленок InAs, имплантированных такой же дозой Fe и рекристаллизованных в одном из режимов ИЛП. Установлено, что после плавления ~2/3 атомов Fe диффундируют к поверхности, оставшаяся концентрация атомов Fe в слое InAs ≈ 2.5–3.1%. В приповерхностной области толщиной ≈50 нм около 70% ионов Fe занимают позиции катионного замещения. Остальные ионы Fe предположительно находятся в дефектном аморфном поверхностном слое. В матрице InAs обнаружены обогащенные Fe нанокристаллы толщиной несколько нанометров и длиной ≈90 нм в виде пластин параллельных плоскостям (110). Подтверждена ферромагнитная связь внутри обогащённых железом нанопластин и установлено отсутствие дальнего ферромагнитного порядка в образце. При Тком обнаружена ненулевая индуцированная полем намагниченность. Дано теоретическое обоснование преимущественной агрегации ионов Fe вдоль направления $[1 \overline{1} 0]$ и анизотропного распределения Fe в форме обогащенных железом нанопластин. При анализе наших данных мы использовали результаты, полученные в [7].

Характеристические особенности в области переходов в L точке InAs присутствуют в низкотемпературных спектрах ЭЭК всех образцов, подтверждая наличие в них ФМ фазы (In, Fe)As. Доля фазы (In,Fe)As в образцах незначительна, так как эти особенности малы. Вторичные магнитные фазы отсутствуют только в образце s 0.1. Спектр ЭЭК этого образца формируется ФМ включениями (In, Fe)As с $T_{\rm C} \approx 180$ К. Зависимости $\delta(H)$ образца s 0.1 по-видимому, включают сопоставимые по величине ферромагнитную и суперпарамагнитную составляющие. Незначительное отличие магнитооптических и оптических спектров образца s 0.1 в двух геометриях эксперимента согласуется с данными [7], где при ориентации магнитного поля вдоль осей [110] и [1 10] наблюдали совпадение петель гистерезиса, соответствующее эквивалентности этих направлений в структуре цинковой обманки.

Спектры ЭЭК образцов s 0.15-s 0.4 являются суперпозицией вкладов от включений Fe и (In, Fe)As. Преципитаты Fe могут формироваться в приповерхностной области, где концентрация атомов Fe повышена вследствие диффузии из расплавленного слоя. Согласно данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии [7], увеличение концентрации Fe вблизи поверхности происходит локально, внутри нанопластин (In,Fe)As. Такое неоднородное распределение Fe в нанопластинах может приводить к анизотропному распределению частиц Fe вблизи/или на поверхности, их выстраиванию вдоль направления [110] и к анизотропии в спектрах образцов s 0.15-s 0.4. Преципитаты Fe в [7] не были обнаружены. Согласно нашим данным они присутствуют в образцах, полученных при $W > 0.1 \, \text{Дж/см}^2$ (s 0.15–s 0.4).

Увеличение энергии лазерного импульса *W* от 0.15 до 0.2 Дж/см² вызывает рост сигнала ЭЭК и значений $\langle \varepsilon_2 \rangle$, а также значительную анизотропию в магнитооптических и оптических спектрах. Эти изменения указывают на рост количества приповерхностных ориентированных включений Fe из-за усиления диффузии из расплавленного слоя, температура которого повышается с ростом *W*. Дальнейшее увеличение *W* (0.25–0.4 Дж/см²) приводит к уменьшению сигналов и анизотропии в спектрах ЭЭК при сохранении формы спектров, характера зависимостей $\delta(H)$ и $\delta(T)$, а также увеличенных значений $\langle \varepsilon_2 \rangle$ в низкоэнергетической области. Такие изменения могут быть вызваны поверхностной диффузией, а также испарением атомов Fe с ростом энергии лазерного импульса. Необычные температурные зависимости ЭЭК образцов s 0.2-s 0.4 и начальная часть кривой $\delta(T)$ образца s 0.15, демонстрирующие значительный линейный рост при охлаждении, не характерны для "объемного" железа (с $T_{\rm C} = 1043$ K). Возможно, такое поведение связано с ростом упорядоченности и суммарной намагниченности невзаимодействующих приповерхностных ферромагнитных и/или суперпарамагнитных частиц железа во внешнем магнитном поле при понижении температуры. Магнитная неоднородность слоев и соизмеримость сигналов от ферромагнитных и/или суперпарамагнитных частиц и парамагнитных атомов Fe, по-видимому, определяют характер магнитополевых зависимостей ЭЭК образцов s 0.15–s 0.4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаружено сильное влияние энергии рекристаллизующего лазерного импульса на магнитооптические и оптические характеристики ИИ + ИЛП слоев InFeAs. При минимальной энергии импульса $W = 0.1 \, \text{Дж/см}^2$ формируются слои, в слабо легированной InAs-матрице которых содержатся ферромагнитные нанокластеры (In,Fe)As с $T_{\rm C} \approx$ ≈ 180 К, вторичные магнитные фазы отсутствуют. Образцы, полученные при $W = 0.15 - 0.4 \, \text{Дж/см}^2$, содержат распределенные в объеме ФМ нанокластеры (In,Fe)As, а также приповерхностные включения железа, образующиеся при диффузии Fe из расплавленного слоя к поверхности. Анизотропия в магнитооптических и оптических спектрах образцов, полученных при $W = 0.15 - 0.4 \, \text{Дж/см}^2$, соответствует картине анизотропного химического фазового разделения [7]. Это соответствие свидетельствует о том, что диффузия Fe происходит из областей формирования обогащенных железом кристаллографически ориентированных нанопластин (In,Fe)As и приводит к образованию вблизи и/или на поверхности ориентированных нанокластеров железа. Немонотонная зависимость сигнала ЭЭК образцов, полученных при $W > 0.1 \ \text{Дж/см}^2$, от энергии лазерного импульса, может быть следствием поверхностной диффузии, а также испарения атомов Fe при увеличении энергии импульса.

Авторы благодарны А.И. Руковишникову за измерения эллипсометрических спектров.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hai P. N., Anh L D., S., Tamegai T., Kodzuka M., Ohkubo T., Hono K., Tanaka M. Growth and characterization of n-type electron-induced ferromagnetic semiconductor (In,Fe)As // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. P. 182403-1–182403-5.
- Hai P.N., Anh L.D., Tanaka M. Electron effective mass in *n*-type electron-induced ferromagnetic semiconductor (In,Fe)As: Evidence of conduction band transport // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. P. 252410-1–252410-5.

- Sakamoto S., Anh L.D., Hai P.N., Shibata G., Takeda Y., Kobayashi M, Takahashi Y., Koide T., Tanaka M., Fujimori A. Magnetization process of the n-type ferromagnetic semiconductor (In,Fe)As:Be studied by X-ray magnetic circular dichroism // Phys. Rev. B 2016. V. 93. P. 035203-1–035203-6.
- Tu N.T., Hai P.N., Anh L.D., Tanaka M. High-temperature ferromagnetism in heavily Fe-doped ferromagnetic semiconductor (Ga,Fe)Sb // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 108. P. 192401-1–192401-4.
- Tu N.T., Hai P.N., Anh L.D., Tanaka M. Heavily Fedoped ferromagnetic semiconductor (In,Fe)Sb with high Curie temperature and large magnetic anisotropy // Appl. Phys. Express 2019. V. 12. P. 103004-1–103004-5.
- Hai P.N., Yoshida M., Nagamine A., Tanaka M. Inhomogeneity-induced high temperature ferromagnetism in n-type ferromagnetic semiconductor (In,Fe)As grown on vicinal GaAs substrates // Jap. J. Appl. Phys. 2020. V. 59. P. 063002-1–063002-8.
- Yuan Ye, Hübner R., Birowska M., Xu Ch., Wang M., Prucnal S., Jakiela R., Potzger K., Böttger R., Facsko S., Majewski J.A., Helm M., Sawicki M., Zhou Sh., Dietl T. Nematicity of correlated systems driven by anisotropic chemical phase separation // Phys. Rev. Mat. 2018. V. 2. P. 114601-1–114601-14.
- 8. Dietl T., Sato K., Fukushima T., Bonanni A., Jamet M., Barski A., Kuroda S., Tanaka M., Hai P.N., Katayama-

Yoshida H. Spinodal nanodecomposition in semiconductors doped with transition metals // Rev. Mod. Phys. 2015. V. 87. P. 1311–1377.

- Pereira L.M.C. Experimentally evaluating the origin of dilute magnetism in nanomaterials // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V. 50. P. 393002 (1–26).
- Ando K. Magneto-Optics of Diluted Magnetic Semiconductors: New Materials and Applications // Magneto-Optics / Ed. by S. Sugano, N. Kojima. Springer Series in Solid-State Sciences. Berlin: Springer, 2000. V. 128. P. 211–241.
- Palik E.D., Holm R.T. Indium arsenide // Handbook of Optical Constants of Solids / Ed. by Palik E.D. Orlando, FL, USA: Academic, 1985. P. 479–489.
- Johnson P.B., Christy R.W. Optical constants of transition metals: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Pd // Phys. Rev. B 1974. V. 9. P. 5056–5070.
- Kim T.J., Yoon J.J., Hwang S.Y., Jung Y.W., Ghong T.H., Kim Y.D., Kim H.J., Chang Y.-C. InAs critical-point energies at 22 K from spectroscopic ellipsometry // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. P. 171912-1–171912-3.
- Gan'shina E.A., Golik L.L., Kun'kova Z.E., Zykov G.S., Rukovishnikov A.I., Markin Yu.V. Magnetic Inhomogeneity Manifestations in the Magneto-Optical Spectra of (In-Mn)As Layers // IEEE Magn. Lett. 2020. V. 11. P. 2502105 (5pp).

____ СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ _____ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.296:539.67

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТАРЕНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ АМПЛИТУДНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ, ТВЕРДОСТЬ И СТРУКТУРУ СПЛАВА Zr-8.1% Nb

© 2022 г. А. И. Скворцов^{а,} *, А. А. Скворцов^а

^аВятский государственный университет, ул. Московская, 36, Киров, 610000 Россия

**e-mail: skvorcov@vyatsu.ru* Поступила в редакцию 20.03.2022 г. После доработки 22.09.2022 г. Принята к публикации 28.09.2022 г.

Исследовано влияние режима термической обработки: закалки, температуры старения, отжига – на параметры амплитудной зависимости внутреннего трения, динамический модуль упругости, твердость и структуру сплава Zr = 8.1% Nb. Проанализированы характер и интенсивность изменения свойств в зависимости от основных фазово-структурных превращений в 6 интервалах температур старения. На основании соответствия зависимостей объема элементарной ячейки ω -фазы, твердости и динамического модуля упругости сплава от температуры старения сделано предположение о том, что объем элементарной ячейки ω -фазы является характеристикой прочности и жесткости ее кристаллической структуры.

Ключевые слова: сплав Zr–8.1% Nb, закалка, старение, отжиг, амплитудная зависимость внутреннего трения, динамический модуль упругости, низкоамплитудное внутреннее трение, твердость, деформационная релаксация, фазовый состав, структура

DOI: 10.31857/S0015323022100230

введение

Сплавы системы Zr—Nb и сплавы на их основе являются перспективным материалом для изделий различных отраслей промышленности, в частности, атомной, химической промышленности, ядерной энергетики. Актуальным остается углубление знаний об их свойствах и структуре.

Сплав Zr-8.1% Nb относится к сплавам, упрочняемым метастабильной ω -фазой [1, 2]. Из работ, в которых анализируется амплитудная зависимость внутреннего трения сплавов Zr-Nb, следует отметить работы [3, 4].

В работе [3] проведен анализ влияния химического состава отожженных сплавов системы Nb– Zr на низкоамплитудное внутреннее трение и предел упругой циклической деформации.

В работе [4] проанализирована амплитудная зависимость внутреннего трения циркония, сплава Zr-20.2% Nb после различных режимов термической обработки, а сплава Zr-8.1% Nb – после закалки. Проведен сравнительный анализ исследованных материалов и их состояний по демпфирующей способности. Рассмотрено влияние атермической и изотермической ω-фаз, двойников, дислокационной структуры на амплитудную зависимость внутреннего трения.

В работе [4] изучению подвергнута амплитудная зависимость внутреннего трения сплава Zr-8.1% Nb лишь после закалки от 900°C. Интерес представляет изучение влияния последующего старения как на изученные в работе [4], так и на другие параметры амплитудной зависимости внутреннего трения, на квадрат частоты колебаний (как характеристику динамического модуля упругости), на эволюцию при этом структурных составляющих, в особенности, упрочняющей сплав ω -фазы. Представляет также интерес проанализировать изменение такой информативной механической характеристики, как твердость.

Целями настоящей работы являются: 1) изучение влияния старения в интервале температур до субкритической (600°С), отжига на параметры амплитудной зависимости внутреннего трения, квадрат частоты колебаний, твердость сплава Zr– 8.1% Nb; 2) сопоставление характера изменения этих свойств с полученными в настоящей работе и известными данными о структуре, уделяя особое внимание структуре ω -фазы; 3) учитывая то, что метод амплитудно-зависимого внутреннего трения является структурно чувствительным, провести уточнение особенностей эволюции структуры сплава Zr–8.1% Nb при увеличении температуры старения.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследован сплав Zr-8.1% Nb. Сплав в виде слитков получали из йодидного циркония (99.85% Zr) и ниобия НБП-1 (99.7% Nb) путем четырехкратного переплава в электродуговой печи в атмосфере гелия на медном водоохлаждаемом поду. Слитки ковали в интервале температур 1150-900°С на прутки диаметром 12 мм с последующим охлаждением на воздухе, что обеспечивало их поликристаллическую структуру. Из прутков точили образцы.

Образцы подвергали термической обработке в следующей последовательности: 1) закалка от 900°С (из β-области) с нагревом в расплавленной смеси солей BaC1₂ и NaCl в соотношении (%) 78:22 в течение 15 мин с последующим охлаждением в масле, подогретом до 70°C; 2) старение в интервале температур 150-600°С в вакууме; выдержка при каждой температуре 1.5 ч с последующим охлаждением с печью до 100°С, а далее – на воздухе; 3) отжиг в вакууме при 670°C (в $\alpha + \beta$ области, на 50°С выше температуры монотектоилного превращения) – для сравнения с состояниями после старения; выдержка при 670°С – 1.5 ч с последующим охлаждением с печью до 100°С, далее – на воздухе. Средняя скорость охлаждения до 100°С — 50 град/ч.

Методика измерения амплитудной зависимости внутреннего трения приведена в работе [4]. Одновременно с логарифмическим декрементом δ (погрешность определения – не более 5% от измеряемой величины) фиксировали период колебаний, который далее переводили в квадрат частоты f^2 , и который, в соответствии с работами [5, 6], интерпретировали как характеристику динамического модуля упругости. Частота колебаний зависит от режима термической обработки, ее значения находились в интервале 14.2–16.1 Гц. Погрешность определения квадрата частоты не более 1.5%.

Рентгеновский анализ проводили на дифрактометре "XRD-7000" в Со-излучении. Объем элементарной ячейки ω-фазы определяли по формуле:

$$V = (3^{0.5}/2)a^2c,$$
 (1)

где *а* и *с* – периоды решетки. Периоды решетки ω-фазы определяли в соответствии с работой [7], но по видоизмененным формулам:

$$a = (4/3)^{0.5} d_1 d_2 \left[(A_1 B_2 - A_2 B_1) / (B_2 d_2^2 - B_1 d_1^2) \right]^{0.5}, (2)$$

$$c = d_1 d_2 \left[(A_1 B_2 - A_2 B_1) / (A_1 d_1^2 - A_2 d_2^2) \right]^{0.5}, \quad (3)$$

где d_1 и d_2 – межплоскостные расстояния; $A = H^2 + HK + K^2$; $B = L^2$; H, K, L – индексы рентгеновских линий. Индексы 1 и 2 относятся, соответственно, к линиям ω -фазы (112) и (002) α -из-

лучения. Погрешность определения периодов решетки — не более 2×10^{-5} нм.

Микроструктуру отожженного сплава исследовали с помощью микроскопа "Neophot 21". Твердость *HV* измеряли на приборе TBM 1000 по стандартной методике.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Особенности параметров амплитудной зависимости внутреннего трения. Отличием исследований амплитудной зависимости внутреннего трения в настоящей работе по сравнению с исследованиями, изложенными в работе [4], является изучение наряду с прямым и обратного ее хода. За максимальную амплитуду колебаний была взята амплитуда $\gamma = 23 \times 10^{-4}$, во-первых, как не превышающая предел упругой циклической деформации отожженного сплава Zr–8.1% Nb, во-вторых, как превышающая амплитуду начала проявления на амплитудной зависимости внутреннего трения участка, обусловленного, в соответствии с данными работы [4], поверхностными явлениями на границе β - ω фаз.

На рис. 1 показана типичная для настоящих исследований амплитудная зависимость внутреннего трения $\delta(\gamma)$ прямого и обратного хода. Обратный ход идет ниже прямого до амплитуды их слияния γ_{min} , в результате чего образуется петля гистерезиса площадью S_{Γ} . Амплитуда замыкания петли гистерезиса γ_{min} зависит от состояния сплава и находится в интервале $\gamma = (4-15) \times 10^{-4}$.

Снижение уровня $\delta(\gamma)$ при обратном ходе по сравнению с прямым является разновидностью явления деформационной релаксации. В данном случае деформационная релаксация выражается в снижении уровня рассеяния энергии колебаний в интервале амплитуд от 23×10^{-4} до γ_{min} под действием на сплав циклической деформации. Термин "релаксация" принят по той причине, что изменение уровня рассеяния энергии колебаний под воздействием циклической деформации соответствует изменению состоянию сплава в направлении к более равновесному состоянию. В настоящей работе в качестве меры деформационной релаксации принята площадь петли гистерезиса $S_{\rm r}$ на графике $\delta(\gamma)$ (рис. 1).

Квадрат частоты колебаний (характеристика динамического модуля упругости) зависит от режима термической обработки, но для каждого отдельно взятого состояния сплава практически не зависит от амплитуды колебаний в изучаемых ее пределах. Соответственно и гистерезис квадрата частоты отсутствует.

Экспериментальные данные, являющиеся результатом обработки всех графиков $\delta(\gamma)$ и соответствующих им квадратов частоты колебаний,



Рис. 1. Зависимость логарифмического декремента от амплитуды крутильных колебаний при прямом (1) и обратном (2) измерениях после закалки от 900°С и старения при 450°С сплава Zr–8.1% Nb. S_{Γ} – площадь петли гистерезиса (заштрихована).

представлены на рис. 2. Из рис. 2a, 2б и 3 видно, что зависимости квадрата частоты, низкоамплитудного внутреннего трения, твердости от температуры старения имеют максимумы, которые находятся в интервале температур 280—350°С. При этом характер изменения низкоамплитудного внутреннего трения отличается тем, что оно существенно снижается в интервале температур старения от комнатной до 150°С.

Площадь петли гистерезиса графиков $\delta(\gamma)$ (далее — эффект деформационной релаксации) в зависимости от температуры старения имеет два максимума: при 200 и 450°С (рис. 2в). Эффект деформационной релаксации, как и низкоамплитудное внутреннее трение, существенно уменьшается в интервале температур — от комнатной до 150°С.

Обсуждение результатов. В исследуемом сплаве при закалке из β -области выделяется атермическая ω -фаза. Об этом свидетельствует наличие на рентгенограмме, в частности, линий (112) и (002), которые в исследуемом сплаве характерны только для ω -фазы. На рис. 4 представлен участок дифрактограммы, на котором видно местоположение этих линий. Выделения ω -фазы, по данным работ [1, 8], имеют после закалки, в основном, пластинчатую форму со средним размером около 1.5 нм. В соответствии с изменением относительной интенсивности линии (112) из рис. 5а следует, что повышение температуры старения примерно до 400°С сопровождается увеличением, а выше 400°С – уменьшением содержания ω -фазы.



Рис. 2. Влияние температуры старения на квадрат частоты колебаний (а), низкоамплитудное внутреннее трение (при $\gamma = 5.3 \times 10^{-5}$) (б) и площадь петли гистерезиса (в) предварительно закаленного от 900°C сплава Zr-8.1% Nb.

Резкое снижение низкоамплитудного внутреннего трения в результате последующего старения при 150°С свидетельствует о том, что его повышенное значение в закаленном состоянии (рис. 26) обусловлено метастабильностью переохлажденной при закалке β-фазы из-за значительной пересыщенности β-твердого раствора



Рис. 3. Влияние температуры старения на твердость предварительно закаленного от 900° C сплава Zr-8.1% Nb.



Puc. 4. Рентгеновская дифрактограмма сплава Zr– 8.1% Nb после старения при 400°C. Слева-направо – линии, соответствующие ω-, β-, α-фазам: (002)_ω, (211)_ω, (211)_β, (112)_α, (201)_α, (112)_ω.

цирконием. Необходимо отметить, что явление существенного снижения низкоамплитудного внутреннего трения при повышении температуры старения в интервале температур, примыкающих к комнатной температуре, известно. Оно относится к сплавам, способным получать при закалке структуру с достаточной степенью метастабильности. Например, такие явления имеют место при распаде α -мартенсита циркония [4], пересыщенного твердого раствора замещения в сплавах Zn–Al [9].

Итак, при старении 150°С происходят структурные процессы, ведущие, по сравнению с закаленным состоянием, к разнонаправленному изменению свойств. Повышение механических характеристик: квадрата частоты, соответствующего динамическому модулю упругости, и твердости, обусловлено преобладающим влиянием фактора увеличения содержания ω-фазы (рис. 5а). Снижение параметров амплитудной зависимости внутреннего трения: низкоамплитудного внутреннего трения и эффекта деформационной ре-



Рис. 5. Влияние температуры старения на относительную интенсивность линии (112) (а), объем элементарной ячейки (б) ω -фазы в предварительно закаленном от 900°С сплаве Zr-8.1% Nb.

лаксации, происходит, в основном, за счет преобладающего влияния фактора уменьшения степени пересыщенности β-твердого раствора цирконием.

При старении выше 150°С квадрат частоты, низкоамплитудное внутреннее трение, твердость изменяются с одним, а эффект деформационной релаксации – с двумя максимумами (рис. 2, 3). Увеличение квадрата частоты и твердости до температур старения 280-300°С (рис. 2a, 3) вполне объяснимо увеличением содержания упрочняющей сплав ω-фазы (рис. 5а). О причине усиления низкоамплитудного внутреннего трения в интервале температур 150-350°С можно предположить следующее. С увеличением содержания ω-фазы в этом интервале температур увеличивается площадь границ между выделениями ω-фазы пластинчатой формы и β-матрицей. Эти границы когерентны и обладают свойством повышенного рассеяния энергии при механических колебаниях. Поэтому, чем больше площадь когерентных границ, тем сильнее внутреннее трение. Вклад этого механизма во внутреннее трение, начиная с температур старения около 150°С, превышает вклад механизма внутреннего трения, обусловленного уменьшением степени пересыщенности β-твердого раствора цирконием.

Итак, для сплава Zr-8.1% Nb в интервале температур старения от 150 примерно до 300°С характерно нечасто встречающееся явление – прямо пропорциональное соотношение характеристики прочности с внутренним трением. Следует отметить, что такое соотношение имеет место, например, при старении некоторых сплавов Mn-Cu [10].

Максимум эффекта деформационной релаксации при 200°С (рис. 2в) по температуре совпадает с близкой к максимальной интенсивностью изменения квадрата частоты, твердости сплава (рис. 2a, 3), относительной интенсивности линии (112) ω -фазы (рис. 5а). Такое соответствие позволяет предположить, что максимум эффекта деформационной релаксации при 200°С обусловлен наибольшей нестабильностью пересыщенной цирконием β -фазы по отношению к $\beta \rightarrow \omega$ превращению

Из рис. 2а, 2б и 3 видно, что максимальные значения квадрата частоты, низкоамплитудного внутреннего трения, твердости приходится на интервал температур старения $280-350^{\circ}$ С. Этому интервалу температур соответствует оптимальное (с точки зрения максимального значения комплекса указанных свойств) сочетание количества, среднего размера, формы частиц ω -фазы при наличии когерентности границ между ω - и β -фазами, а также максимальное значение объема элементарной ячейки ω -фазы (рис. 56).

Выше температур старения 300-350°С значения квадрата частоты, низкоамплитудного внутреннего трения и твердости начинают снижаться (рис. 2а, 2б и 3), а содержание ω-фазы продолжает увеличиваться до 400°С (рис. 5а). По данным работ [1, 11] при температурах старения около 400°С в сплавах, по составу близких к исследуемому (7.5 и 10 ат. % Nb), форма частиц ω -фазы становится кубической, а их размер составляет 45-100 нм (в отличие от закаленного состояния с их пластинчатой формой и средним размером около 1.5 нм). На основании этих данных можно считать, что причиной начала снижения значений упомянутых физико-механических характеристик до температуры старения около 400°С являются процессы начала коагуляции, укрупнения частиц ω-фазы и соответствующий им процесс начала потери когерентности границ между ω- и β-фазами. Имеет место также соответствие снижения квадрата частоты и твердости (рис. 2а и 3) уменьшению объема элементарной ячейки ω-фазы (рис. 5б).

Интенсивное снижение квадрата частоты, твердости и относительно более умеренное снижение низкоамплитудного внутреннего трения выше температуры старения 400°С (рис. 2a, 2б и 3) обусловлено комплексом фазово-структурных процессов: 1) дальнейшим уменьшением степени когерентности межфазных границ между ω- и β-фазами, заканчивающимся в интервале температур

Таблица 1. Влияние температуры старения *t* на периоды и тетрагональность решетки ω-фазы

t, °C	а, нм	С, НМ	c/a
23	0.50396	0.31185	0.61880
150	0.50395	0.31200	0.61911
200	0.50394	0.31242	0.61996
280	0.50376	0.31291	0.62114
350	0.50335	0.31326	0.62235
400	0.50297	0.31330	0.62290
450	0.50260	0.31332	0.62340

450–500°С (рис. 5а); 2) процессом превращения $ω \rightarrow \alpha$ [1]; 3) в соответствии с диаграммой состояния системы Zr–Nb, с данными работы [1], процессом распада пересыщенной цирконием β-фазы с образованием монотектоида ($\alpha + \beta$)_м; 4) уменьшением дефектности α -фазы в интервале температур старения 450–600°С, о чем свидетельствует уменьшение ширины линии (102) в 1.6 раза. Учитывая это, можно считать, что максимум эффекта деформационной релаксации при 450°С в интервале температур 350–600°С (рис. 2в) обусловлен наибольшей нестабильностью структуры по отношению к превращению ω-фазы и пересыщенной цирконием β-фазы в структурно свободную α -фазу и монотектоид.

Из рис. 2в видна тенденция уменьшения эффекта деформационной релаксации при увеличении температуры старения от 200 до 600°С. Эта тенденция обусловлена присущим большинству дисперсионно-твердеющих сплавов уменьшением степени метастабильности закаленной структуры с увеличением температуры старения до субкритической.

На основании соответствия зависимостей объема элементарной ячейки ω -фазы, твердости и квадрата частоты, соответствующего динамическому модулю упругости, от температуры старения (рис. 2а, 3, 5б) можно предположить, что объем элементарной ячейки ω -фазы исследуемого сплава является характеристикой прочности и жесткости ее кристаллической структуры.

Следует отметить, что увеличение температуры старения от комнатной до 450° С сопровождается уменьшением периода решетки *a*. увеличением периода решетки *c* и тетрагональности *c/a* ω -фазы (табл. 1). Последнее свидетельствует об отсутствии корреляции между объемом элементарной ячейки и тетрагональностью решетки ω -фазы при увеличении температуры старения. Максимуму объема элементарной ячейки ω -фазы на рис. 56 соответствуют близкие к максимальной интенсивности изменения периодов решетки и тетрагональности в зависимости от температуры старения (табл. 1).



Рис. 6. Микроструктура сплава Zr—8.1% Nb после отжига при 670°C.

Свойства сплава, отожженного при 670°С: $f^2 = 213 \ \Gamma \mu^2$; $\delta_{\rm H} = 5.1 \times 10^{-4}$; $S_{\rm r} = 3.3 \times 10^{-8}$; HV = 300. Они незначительно отличаются в сравнении со сплавом, состаренным при субкритической температуре 600°С (рис. 2, 3). Этим свойствам соответствует микроструктура (рис. 6), состоящая из монотектоидной матрицы и структурно свободной α -фазы (светлые включения).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Всем состояниям сплава Zr-8.1% Nb характерно наличие гистерезиса на амплитудной зависимости внутреннего трения. Площадь петли гистерезиса является структурно-чувствительной характеристикой, дающей дополнительную информацию о степени реакции различных видов структур сплава Zr-8.1% Nb на циклическую деформацию, отражая, в частности, интенсивность фазово-структурных превращений. Площадь петли гистерезиса использована в качестве меры деформационной релаксации.

Исследования методом внутреннего трения показали, что квадрат частоты колебаний как параметр, характеризующий динамический модуль упругости, зависит от режима термической обработки.

По критериям характера и интенсивности изменения свойств в зависимости от основных фазово-структурных превращений можно выделить 6 интервалов температур старения:

1) Интервал от комнатной температуры до 150°С. Происходит относительно небольшой

рост квадрата частоты и твердости сплава из-за небольшого увеличения содержания ω-фазы. Снижение низкоамплитудного внутреннего трения и эффекта деформационной релаксации обусловлено интенсивным уменьшением степени пересыщенности β-фазы цирконием.

2) Интервал 150–250°С. Имеет место рост квадрата частоты и твердости сплава из-за увеличения содержания ω -фазы, чему соответствует и увеличение объема ее элементарной ячейки. Усиление низкоамплитудного внутреннего трения обусловлено увеличением удельной поверхности межфазных когерентных ω - β границ, обладающих свойством повышенного рассеяния энергии при механических колебаниях, вследствие увеличения содержания ω -фазы. Максимум эффекта деформационной релаксации при 200°С обусловлен максимальной структурной нестабильности сплава при температуре около 200°С по отношению к $\beta \rightarrow \omega$ превращению.

3) Интервал 250–350°С. В этом интервале температур находятся максимумы квадрата частоты, твердости, низкоамплитудного внутреннего трения сплава, чему соответствует оптимальное (с точки зрения наибольшего значения комплекса этих свойств) сочетание количества, размера, формы частиц ω -фазы при наличии когерентности β - ω границ, а также максимальный объем элементарной ячейки ω -фазы.

4) Интервал 350–400°С. Имеет место относительно небольшое снижение квадрата частоты, твердости, низкоамплитудного внутреннего трения сплава. Основными причинами этого являются начинающиеся процессы коагуляции, укрупнения частиц ω -фазы, потери когерентности β – ω границ. Небольшое увеличение содержания ω -фазы является второстепенным фактором по влиянию на упомянутые свойства.

5) Интервал 400–500°С. Происходит интенсивное снижение квадрата частоты. твердости и относительно умеренное снижение низкоамплитудного внутреннего трения сплава из-за дальнейших процессов уменьшения степени когерентности β – ω границ, превращения ω -фазы и пересыщенной цирконием β -фазы в структурно свободную α -фазу и монотектоид, чему соответствует и уменьшение объема элементарной ячейки ω -фазы. Максимум эффекта деформационной релаксации при 450°С обусловлен наибольшей интенсивностью процессов распада ω -фазы и пересыщенной цирконием β -фазы при этой температуре.

6) Интервал 500-600°С. Имеет место умеренное снижение квадрата частоты, твердости, низкоамплитудного внутреннего трения, эффекта деформационной релаксации сплава, что обусловлено, в частности, процессом уменьшения степени дефектности α-фазы. Свойства сплава, отожженного при 670°С, незначительно отличаются от свойств сплава, состаренного при 600°С.

Сделано предположение о том, что объем элементарной ячейки ω -фазы является характеристикой прочности и жесткости ее кристаллической структуры, а также о том, что это является одним из факторов, определяющих значения твердости и квадрата частоты, соответствующего динамическому модулю упругости, сплава в интервале температур старения от комнатной до температуры существования ω -фазы.

Отмечено отсутствие корреляции между объемом элементарной ячейки и тетрагональностью решетки ω-фазы при увеличении температуры старения. Их соответствие имеет место только до температуры старения 280°С.

В заключение следует отметить. что в настояшей работе присутствуют предположения о том. что: 1) низкоамплитудное внутреннее трения в интервале температур 150-350°С усиливается вследствие увеличения удельной поверхности межфазных когерентных $\omega - \beta$ границ, обладающих свойством повышенного рассеяния энергии при механических колебаниях; 2) объем элементарной ячейки ω-фазы является характеристикой прочности и жесткости ее кристаллической структуры, и это является одним из факторов, определяющих значения твердости и квадрата частоты, соответствующего динамическому модулю упругости, сплава. Для получения более убедительных знаний об этих предполагаемых закономерностях необходимы дополнительные исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Добромыслов А.В., Талуц Н.И. Структура циркония и его сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 228 с.

- 2. Кедровский С.Н., Коваль Ю.Н., Слепченко В.Н. Сплавы на основе Zr–Nb – перспективные функциональные материалы // Металлофизические новейшие технологии. 2014. Т. 36. № 12. С. 1651– 1659.
- 3. Скворцов А.И., Плюснин Е.С., Скворцов А.А. Параметры амплитудной зависимости внутреннего трения и твердость отожженных сплавов систем Nb–Zr и Al–Zn // Деформация и разрушение материалов. 2014. № 8. С. 35–39.
- 4. Скворцов А.И., Скворцов А.А. Амплитудная зависимость внутреннего трения циркония, сплавов Zr-8% Nb, Zr-20% Nb // Физика металлов и металловедение. 2018. Т. 119. № 7. С. 676-685.
- 5. Головин С.А., Пушкар А., Левин Д.М. Упругие и демпфирующие свойства конструкционных металлических материалов. М.: Металлургия, 1987. 190 с.
- Блантер М.С., Головин И.С., Головин С.А. и др. Под ред. С.А. Головина, А.А. Ильина. Механическая спектроскопия металлических материалов. М.: МИА, 1994. 256 с.
- Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. М.: Металлургия, 1970. 366 с.
- 8. *Dawson C.W., Sass S.L.* The as-quenched from of the omega phase in Zr–Nb alloys // Metallurgical Transactions. 1970. V. 1. № 8. P. 2225–2233.
- 9. Скворцов А.И., Скворцов А.А. Влияние старения на твердость и структуру закаленно-деформированного сплава Zn-23% Al // Металловедение и термическая обработка металлов. 2014. № 12. С. 41-45.
- Матвеев В.В., Ярославский Г.Я., Чайковский Б.С., Кондратьев С.Ю. Сплавы высокого демпфирования на медной основе. Киев: Наукова думка, 1986. 208 с.
- 11. Perkins A.J., Yaffe P.E., Hehemann R.F. The isothermal omega transformation in zirconium–niobium alloys // Metallography. 1971. V. 4. № 4. P. 303–323.

_____ СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ _____ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.784

КОРРЕЛЯЦИЯ РАЗМЕРНЫХ ФАКТОРОВ НАНОКАТАЛИЗАТОРА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

© 2022 г. О. А. Томилина^{а, *}, А. А. Коншин^а, Е. Т. Милюкова^а, С. В. Томилин^а, В. Н. Бержанский^а

^аКрымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, просп. Вернадского, 4, Симферополь, 295006 Россия *e-mail: olga tomilina@mail.ru

Поступила в редакцию 08.04.2022 г. После доработки 15.07.2022 г. Принята к публикации 11.09.2022 г.

Приведены результаты исследования влияния размера наночастиц Ni-катализатора на размерные параметры углеродных нанотрубок (УНТ), синтезированных методом каталитического пиролиза углеводорода (этанола). В качестве Ni-катализатора использованы самоорганизующиеся наночастицы, полученные методом термической грануляции сверхтонкой пленки Ni на подложке монокристаллического Si. Выявлена корреляция между размерами каталитических наночастиц и диаметром синтезированных нанотрубок. Показано, что зависимость диаметра УНТ от размера наночастиц Ni-катализатора имеет сложный характер и содержит несколько участков с линейной аппроксимацией, при этом диаметр нанотрубки примерно равен либо меньше диаметра катализатора, на котором она выросла.

Ключевые слова: нанокатализатор, углеродная нанотрубка, пиролиз углеводорода, размерный фактор **DOI:** 10.31857/S0015323022100321

введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются одним из наиболее популярных наноматериалов. УНТ обладают уникальными физическими свойствами, такими как механическая прочность, электро- и тепловодность, поверхностная и оптическая абсорбция и т.д. [1—9]. В связи с этим одной из актуальных проблем углеродной наноиндустрии является контролируемый синтез УНТ с заданными параметрами.

Одним из распространенных методов синтеза УНТ является метод CVD (англ. Chemical vapor deposition — химическое осаждение из паровой фазы) [10—12]. В данном методе углеродсодержащий газ (пар) разлагается на подложке-носителе, (как правило, термически), при этом углерод оседает на поверхности, а остальные компоненты в газовой фазе удаляются из реакционного объема.

Для формирования УНТ из осажденного углерода применяются наночастицы катализатора. Чаще всего это наночастицы ферромагнитных металлов (железо, никель, кобальт) или соединений на их основе [11]. Такие катализаторы получают либо в виде коллоидного раствора, либо в виде наночастиц, осажденных на поверхность подложки-носителя. Очевидно, что размер наночастиц катализатора и условия синтеза имеют прямое влияние на параметры получаемых нанотрубок. Существует достаточно большое количество работ, посвященных вопросам влияния размерных параметров катализаторов на кинетические параметры роста и размеры углеродных нанотрубок [13–20].

В частности, в работах [13-16] приводятся данные по соотношению диаметра катализаторов и диаметра углеродных нанотрубок. Однако данные указаны либо в виде усредненных параметров в табличном представлении, либо даны общие данные статистики распределения катализаторов и нанотрубок по размерам, без анализа корреляционной зависимости. В работе [17] приводится вывод о том, что диаметр нанотрубки не зависит от диаметра катализатора, что представляется весьма сомнительным. Часть теоретических и экспериментальных работ [18-20] посвящены исследованию влияния размеров катализаторов на кинетику роста УНТ, при этом утверждается, что диаметр нанотрубок коррелирует со скоростью синтеза. Таким образом исследование непосредственной функциональной зависимости между диаметром наночастицы катализатора и диаметром углеродной нанотрубки, которая на ней выросла, является недостаточно освещенной и, следовательно, актуальной научной проблемой.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния размера самоорганизующихся наночастиц Ni-катализатора на параметры углеродных нанотрубок, синтезированных на его основе ме-



Рис. 1. РЭМ-снимок поверхности самоорганизующихся наночастиц Ni на Si-подложке. На вставке показано распределение наночастиц по размерам (столбцы – экспериментальные данные, линия – аппроксимация функцией Гаусса).

тодом пиролиза углеводорода. Использование наночастиц катализатора, полученного методом грануляции пленки чистого никеля, имеет преимущество при анализе размерных эффектов (по сравнению с коллоидными наночастицами), поскольку в этом случае каталитические наночастицы содержат только чистый материал катализатора и не имеют примесей и оболочек [21–23].

ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Образцы углеродных нанотрубок в данной работе были получены CVD-методом каталитического пиролиза этанола в реакторе CVDomna III+. В данном реакторе газообразный источник углерода (C_2H_5OH) сначала окисляется до монооксида углерода CO, который затем разлагается на Ni-катализаторе, образуя при этом атомарный углерод.

Ni-катализатор представляет собой самоорганизующиеся наночастицы никеля на поверхности подложки из полированного монокристаллического кремния. Наночастицы Ni были получены методом термоактивированной грануляции (отжиг при 450°С в течение 3 ч в вакууме 5 × 10⁻⁴ Па) сверхтонкой пленки Ni толщиной порядка 2 нм. Пленка была получена методом термического напыления (напыление и отжиг производили в едином технологическом цикле без доступа атмосферного воздуха) [24].

На рис. 1 показан снимок морфологии самоорганизующихся наночастиц Ni на Si подложке, полученный с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ). Как видно из рисунка, наночастицы Ni имеют форму, близкую к округлой. Размеры наночастиц варьируются в диапазоне от 7 до 70 нм (редко 80 нм), средний размер частиц





Рис. 2. РЭМ-исследование параметров УНТ: а – общий снимок морфологии нанотрубок с высоким пространственным разрешением, б –энергодисперсионный рентгеновский микроанализ химического состава образца.

35—40 нм, среднеквадратичное отклонение составляет 9 нм, распределение достаточно хорошо аппроксимируется Гауссианом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Для исследования на РЭМ углеродные нанотрубки вместе с Ni-катализатором отделяли от Siподложки и помещали на предметную сетку. Морфология синтезированных УНТ показана на РЭМ-снимке высокого разрешения (рис. 2a). Видно, что нанотрубки представляют собой протяженные структуры различного диаметра от 10 до 20 нм. Концы нанотрубок закрыты сферическими наночастицами Ni-катализатора (примеры на снимке обозначены пунктиром) [25].

Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ элементного состава образца УНТ на Niкатализаторе (рис. 2б) показал наличие выраженных пиков углерода (непосредственно УНТ), никеля (нанокатализатор) и кислорода (входит в окись Ni, адсорбированные пары воды, углекис-



Рис. 3. РЭМ-снимок морфологии УНТ совместно с Ni-катализатором: a – детектирование вторичных электронов, б – детектирование отраженных электронов.

лого газа и других веществ, содержащихся в атмосферном воздухе), а также следовые включения Al (очевидно из алундовой керамики реактора).

РЭМ-исследование корреляции размерных параметров УНТ (диаметр трубки) и Ni-катализатора (диаметр наночастицы) показано на рис. 3. Для этого исследование проводилось на одном участке образца при одновременном детектировании вторичных электронов (рис. 3а) и отраженных (обратно рассеянных) электронов (рис. 3б).

Детектирование во вторичных электронах позволяет получить хорошее пространственное разрешение рельефа поверхности УНТ. Это дает возможность оценить форму и геометрию нанотрубок. Детектирование в отраженных электронах дает хороший контраст между компонентами образца, отличающимися химическим составом (композиционный контраст). Это позволяет визуально отличить "тяжелый" Ni в составе катализатора от "легкого" углерода в нанотрубках. Таким образом, сравнивая РЭМ-снимки, полученные в



Рис. 4. Корреляционная зависимость диаметра УНТ от диаметра наночастиц Ni-катализатора.

отраженных и вторичных электронах, можно проследить корреляцию между размером наночастиц катализатора и диаметром нанотрубки.

На рис. 4 представлена корреляционная зависимость диаметра нанотрубки $d_{\rm CNT}$ от диаметра наночастиц Ni-катализатора $d_{\rm Ni}$, на котором эта трубка выросла. Видно, что всю совокупность точек на рис. 4 можно разбить на три области с близким к линейному характером зависимости $d_{\rm CNT}(d_{\rm Ni})$. Так, при малых размерах катализатора ($d_{\rm Ni} \le 10$ нм) диаметр нанотрубки примерно равен диаметру катализатора (разница не превышает 10%). При этом аппроксимирующая линейная функция $d_{\rm CNT} = 0.98 d_{\rm Ni} - 0.57$, для которой коэффициент достоверности аппроксимации (коэффициент детерминации) $R^2 = 0.98$.

При размерах катализатора d_{Ni} (диаметре наночастицы) от 10 до 27 нм зависимость $d_{\text{CNT}}(d_{\text{Ni}})$ также близка к линейной, но при этом диаметр трубки существенно меньше диаметра катализатора (точки лежат ниже прямой $d_{\text{CNT}} = d_{\text{Ni}}$). При этом разница между d_{CNT} и d_{Ni} тем больше, чем больше диаметр катализатора d_{Ni} (около 10% при $d_{\text{Ni}} = 10$ нм и до 40% при $d_{\text{Ni}} = 27$ нм). Уравнение аппроксимирующей прямой в этом случае имеет вид $d_{\text{CNT}} = 0.51d_{\text{Ni}} + 3.9$, для которой коэффициент достоверности $R^2 = 0.82$.

При диаметре наночастиц катализатора $d_{\rm Ni}$ от 27 до 40 нм диаметр УНТ практически не меняется, не превышая значение 21 нм. Данной области соответствует уравнение линейной аппроксимации $d_{\rm CNT} = 0.035 d_{\rm Ni} + 18.4$ с достоверностью $R^2 = 0.74$.

Существование размерных областей с разным характером зависимости d_{CNT} от d_{Ni} , очевидно, обусловлено термодинамическими параметрами

синтеза, которые приводят к реализации разных механизмов роста [26–28].

Поскольку в нашем исследовании катализатор прелставлял собой самоорганизующиеся наночастицы металла, полученные при термоотжиге пленки, то предпочтительным механизмом роста УНТ является "рост на вершине" (англ. tip-growth model) [26]. Следовательно, точка перехода в районе 10 нм может быть обусловлена изменением типа нанотрубок с одностенных (ОУНТ) при размере катализатора d_{Ni} единицы нанометра, на многостенные (МУНТ) при размере *d*_{Ni} десятки нанометров [27]. Таким образом, диаметр наночастиц Ni-катализатора $d_{Ni} = 10$ нм определяет критический параметр кривизны поверхности, до которого возможно формирование стабильного замкнутого купола фулереноподобного конца ОУНТ.

Вторая точка перехода в окрестности 27–28 нм определяет максимальный диаметр МУНТ, который возможен при заданных термодинамических условиях синтеза. Т.е. растушей нанотрубке энергетически более выгодно увеличивать свою длину, чем диаметр. Поэтому дальнейшее увеличение размера катализатора не приводит к формированию более "толстых" МУНТ.

Следует отметить, что при анализе размера наночастиц Ni-катализатора (рис. 1) и при РЭМ-исследовании во вторичных электронах (рис. 36) наблюдаются также крупные наночастицы диаметром более 40 нм (до 70–80 нм). Однако сравнение и детальный анализ РЭМ-снимков на рис. За и рис. 36 (а также других снимков, не вошедших в настоящую статью) показали, что на крупных ($d_{Ni} > 40$ нм) наночастицах не происходит синтеза нанотрубок.

выводы

В работе приведены результаты исследования влияния размера наночастиц Ni-катализатора на размерные параметры углеродных нанотрубок, синтезированных методом каталитического пиролиза этанола.

Выявлена корреляция между размерами каталитических наночастиц и диаметром синтезированных нанотрубок. Показано, что в зависимости от размера катализатора можно выделить три диапазона с линейной зависимостью $d_{\rm CNT}(d_{\rm Ni})$, которые соответствуют различным условиям синтеза УНТ.

Так для наночастиц Ni-катализатора размером менее 10 нм диаметр УНТ примерно равен диаметру катализатора. При размере наночастиц катализатора от 10 до 27 нм диаметр УНТ существенно меньше диаметра катализатора (точки лежат ниже прямой $d_{\rm CNT} = d_{\rm Ni}$). При этом разница между $d_{\rm CNT}$ и $d_{\rm Ni}$ тем больше, чем больше диаметр

катализатора $d_{\rm Ni}$. При диаметре наночастиц катализатора от 27 до 40 нм диаметр УНТ практически не меняется и не превышает 21 нм. На крупных наночастицах Ni свыше 40 нм синтез нанотрубок не наблюдали.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ruoff R.S., Qian D., Liu W.K. Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements // C. R. Physique. 2003. V. 4. P. 993.
- Salvetat J.-P., Bonard J.-M., Thomson N.H., Kulik A. J., Forro L., Benoit W., Zuppiroli L. Mechanical properties of carbon nanotubes // Appl. Phys. A. 1999. V. 69. P. 255.
- Han Zh., Fina A. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review // Progress in Polymer Science. 2011. V. 36. P. 914.
- Haikuan Dong, Fan Zh., Qian P., Ala-Nissila T., Su Y. Thermal conductivity reduction in carbon nanotube by fullerene encapsulation: A molecular dynamics study. // Carbon. 2020. V. 161. P. 800.
- Earp B., Dunn D., Phillips J., Agrawal R., Ansell T., Aceves P., Rosa I.D., Xin W., Luhrs C. Enhancement of electrical conductivity of carbon nanotube sheets through copper addition using reduction expansion synthesis // Materials Research Bulletin, 2020. V. 131. P. 110969.
- Bandaru P.R. Electrical Properties and Applications of Carbon Nanotube Structures // J. Nanoscience and Nanotechnology. 2007. V. 7. P. 1.
- Zaporotskova I.V., Boroznina N.P., Parkhomenko Yu.N., Kozhitov L.V. Carbon nanotubes: Sensor properties. A review // Modern Electronic Materials. 2016. V. 2. P. 95.
- Barkaline V.V., Chashynski A.S. Adsorption Properties of Carbon Nanotubes from Molecular Dynamics Viewpoint // Rev. Adv. Mater. Sci. 2009. V. 20. P. 21.
- Ширинкина И.Г., Бродова И.Г., Распосиенко Д.Ю., Мурадымов Р.В., Елишна Л.А., Шорохов Е.В., Разоренов С.В., Гаркушин Г В. Влияние добавки графена на структуру и свойства алюминия // ФММ. 2020. Т. 121. № 12. С. 1297.
- Saputri D.D., Janáh A.M., Saraswati T.E. Synthesis of Carbon Nanotubes (CNT) by Chemical Vapor Deposition (CVD) using a biogas-based carbon precursor: A review // IOP Conf. Series: Materials Sci. Eng. 2020. V. 959. 012019.
- Qin L.C. CVD synthesis of carbon nanotubes // J. Mater. Sci. Letters. 1997. V. 16. P. 457.
- Magrez A., Seo J.W., Smajda R., Mionić M., Forró L. Catalytic CVD Synthesis of Carbon Nanotubes: Towards High Yield and Low Temperature Growth // Materials. 2010. V. 3. P. 4871.
- Булярский С В., Кицюк Е.П., Лакалин А.В., Павлов А.А., Рязанов Р.М. Растворимость углерода в никелевом катализаторе при росте углеродных нанотрубок // Микроэлектроника. 2020. Т. 49. № 1. Р. 27.
- 14. Красников Д.В., Шмаков А.Н., Кузнецов В.Л., Ищенко А.В. На пути к оптимизации свойств многослойных углеродных нанотрубок через in situ и ex situ

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 123 № 11 2022

исследования механизма их роста // Журн. структурной химии. 2016. Т. 57. № 7. С. 1515.

- 15. Lee M.W., Haniff M.A.Sh.M., Teh A.Sh., Bien D.C.S., Chen S.K. Effect of Co and Ni nanoparticles formation on carbon nanotubes growth via PECVD // J. Exp. Nanosci. 2015. V. 10. № 16. P. 1232.
- 16. *Yu Zh., Chen D., Totdal B., Holmen A.* Effect of catalyst preparation on the carbon nanotube growth rate // Catalysis Today. 2005. V. 100. № 3–4. P. 261.
- 17. *Tripathi N., Pavelyev V., Islam S.S.* Tunable growth of single-wall CNTs by monitoring temperature increasing rate // Int. Nano Lett. 2018. V. 8. P. 101.
- Burgos J.C., Reyna H., Yakobson B.I., Balbuena P.B. Interplay of Catalyst Size and Metal–Carbon Interactions on the Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. № 15. P. 6952.
- Jung H.K., Lee H.W. Effect of Catalytic Layer Thickness on Diameter of Vertically Aligned Individual Carbon Nanotubes // J. Nanomater. 2014. P. 270989.
- Shahivandi H., Vaezzadeh M., Saeidi M. Theoretical Study of Effective Parameters in Catalytic Growth of Carbon Nanotubes // Phys. Stat. Solid. A. 2017.V. 214. № 11. P. 1700101.
- Sengupta J., Jacob Ch. The effect of Fe and Ni catalysts on the growth of multiwalled carbon nanotubes using chemical vapor deposition // J. Nanoparticle Research. 2010. V. 12. P. 457.

- 22. Yazyev O.V., Pasquarello A. Effect of Metal Elements in Catalytic Growth of Carbon Nanotubes // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 156102.
- Rümmeli M.H., Bachmatiuk A., Börrnert F., Schäffel F. Ibrahim I., Cendrowski K. Simha-Martynkova G., Plachá D., Borowiak-Palen E., Cuniberti G., Büchner B. Synthesis of carbon nanotubes with and without catalyst particles // Nanoscale Research Letters. 2011. V. 6. P. 303.
- 24. *Tomilin S.V., Yanovsky A.S.* Mechanism and Conditions of Nanoisland Structures Formation by Vacuum Annealing of Ultrathin Metal Films // J. Nano- Electron. Phys. 2013. V. 5. P. 03014.
- 25. *Naha S., Puri I.K.* A model for catalytic growth of carbon nanotubes // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41.
- Mukul K., Yoshinori A. Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production // J. Nanoscience and Nanotechnology. 2010. V. 10. P. 3739.
- Nessim G.D. Properties, synthesis, and growth mechanisms of carbon nanotubes with special focus on thermal chemical vapor deposition // Nanoscale. 2010. V. 2. P. 1306.
- Bajwa N., Li X., Ajayan P.M., Vajtai R. Mechanisms for catalytic CVD growth of multiwalled carbon nanotubes // J. Nanoscience and Nanotechnology. 2008. V. 8. № 11. P. 6054.

_____ СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ _____ И ДИФФУЗИЯ

УДК 621.791.12

ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ МЕТОДОМ СВАРКИ ВЗРЫВОМ

© 2022 г. М. С. Пушкин^{*a*, *b*, *, Б. А. Гринберг^{*a*}, В. П. Пилюгин^{*a*}, А. В. Иноземцев^{*a*}, А. М. Пацелов^{*a*}, Ю. П. Бесшапошников^{*c*}}

^аИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия ^bУрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия ^cООО "Протол", пер. Автоматики, 3, Екатеринбург, 620049 Россия

*e-mail: limon.5ddd@yandex.ru Поступила в редакцию 20.04.2022 г. После доработки 26.09.2022 г. Принята к публикации 28.09.2022 г.

При получении слоистых композиционных материалов методом сварки взрывом особенности формирования поверхности раздела между сцепляемыми материалами можно объяснить с помощью теории самоорганизации открытых систем. Если такую поверхность раздела рассматривать как открытую систему, то с помощью самоорганизации можно объяснить ее эволюцию при интенсификации режима сварки. Последующее интенсивное внешнее воздействие (сдвиг под высоким давлением) стремится уничтожить структуру, полученную благодаря самоорганизации поверхности раздела при сварке взрывом, а затем создать новую структуру.

Ключевые слова: сварка взрывом, поверхность раздела, фракталы, самоорганизация, вихри **DOI:** 10.31857/S0015323022600381

введение

Эффективным способом соединения материалов и создания на этой основе высокопрочных биметаллических и многослойных композитов является сварка взрывом. Однако для получения новых свойств композиционных материалов необходимо понимание физической природы процессов, протекающих при формировании данных композитов. Значительный интерес представляет также класс открытых систем, для которых поверхность раздела особым образом структурирована вследствие коллективного поведения некоторых ее частей [1–7].

К настоящему времени имеется большое количество исследований, посвященных анализу процессов, происходящих при сварке взрывом. При этом большинство методов анализа, описываемых в литературе, базируется на оптической микроскопии поперечных сечений поверхности раздела, что может быть недостаточно для выявления закономерностей формирования получаемых соединений.

Поскольку свариваемые взрывом материалы в определенной мере можно рассматривать как класс открытых систем с большой подводимой энергией, находящихся далеко от равновесия, представляет интерес объяснить многие особенности возникающей при этом внутренней структуры с помощью теории самоорганизации. Также нужно отметить, что для изучения самоорганизации, часто используют метод фрактального расчета, который является количественной мерой анализа диссипативных процессов.

Объединяя вышеперечисленные положения, можно прийти к следующей картине, происходящей в системе, проявляющей внутреннюю самоорганизацию. Подходящим способом, подводя к образцу внешний достаточно мощный источник энергии, можно "вынудить" систему эволюционировать за счет усиления нелинейных эффектов и значительного роста флуктуаций [3, 7]. Система уходит из слабо-неравновесного состояния к состоянию с сильной неравновесностью. Появляются дальнодействующие корреляции, а также коллективное поведение возникающих вновь подсистем. Происходит самоорганизация, заключающаяся в пространственном упорядочении структуры на различных масштабных уровнях.

Цель работы – представить общую схему процессов самоорганизации сварного соединения, используя данные, полученные в предыдущих статьях авторов [8–14] для двухслойных композитов (Cu–Ta, Cu–Ti). Проверить повторяемость полученной схемы на новых образцах (многослойный композит Cu–Ta). А также проанализировать изменения в структуре вызванные добавлением еще одного сильного внешнего воздействия (кручения под высоким давлением).

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе приведены результаты исследований следующих материалов: многослойный композит Cu—Ta (состоит из семи слоев и, соответственно, из 6 переходных границ), двухслойный композит Cu—Ta и двухслойный композит Cu—Ta.

Сварку проводили в Волгоградском государственном техническом университете, а также в ОАО "Уралхиммаш". Схема сварки: параллельное расположение пластин. На верхней (плакирующей) пластине размещали заряд взрывчатого вещества [8].

В качестве исходных материалов для получения соединений были выбраны тантал (марки ТВЧ), медь марки М1 и технически чистый титан марки BT1-0.

Используемое взрывчатое вещество — это смесь аммиачной селитры мелкого помола (в качестве окислителя) с древесной мукой или керосином (в качестве горючего) и кварцевым песком (инертная добавка для снижения скорости детонации).

Многослойное сварное соединение Си-Та получается благодаря последовательному соударению пластин [8]. Важно подчеркнуть, что сварка в данном случае происходит за один этап. После инициации взрывчатого вещества метаемая пластина падает на лежащую под ней пластину, начиная тем самым формировать первый переходный слой. При этом вся конструкция продолжает двигаться вниз. После соударения со следующей пластиной формируется второй переходный слой. Аналогично получаются все остальные исследуемые поверхности раздела. Далее приведены параметры режимов сварки для изучаемых переходных зон (скорость точки контакта одна и та же $V_{\rm k} = 2400$ м/с). (1) – $\gamma = 10.63^{\circ}$, (2) – $\gamma = 11.23^{\circ}$, $(3) - \gamma = 11.01^{\circ}, (4) - \gamma = 10.96^{\circ}, (5) - \gamma = 10.86^{\circ},$ $(6) - \gamma = 10.77^{\circ}$, здесь $\gamma - угол соударения.$

Двухслойный композит Cu–Ta. В работе используются результаты, полученные нами в предыдущих работах [9]. Внизу приведены данные для двухслойного композита медь–тантал, имеющего следующие параметры режима сварки: $C_p (\gamma = 5.2^\circ, V_k = 2571 \text{ м/c})$. Нужно отметить, что индекс "p" обозначает форму поверхности раздела (плоская).

Двухслойный композит Cu–Ti. В работе используются результаты, полученные нами в предыдущих работах [10, 11]. Для того, чтобы убедиться в идентичности работы нашего принципа для других материалов, внизу приведены данные для двухслойного композита медь-титан, имеющего следующие параметры режима сварки: (1') ($\gamma = 14.5^\circ$, $V_k = 1900 \text{ м/c}$), (2') ($\gamma = 15^\circ$, $V_k = 2100 \text{ м/c}$), (3) ($\gamma = 13^\circ$, $V_k = 2300 \text{ м/c}$), (4') ($\gamma = 9^\circ$, $V_k = 2500 \text{ м/c}$).

При выполнении исследований в работе использовали три способа получения информации о рельефе поверхности: 1) Продольное сечение образца; 2) Поперечное сечение образца; 3) Изображение поверхности Та и Ті, полученное с помощью удаления меди реактивом (1 часть $HNO_3 + 1$ часть H_2O).

Исследования микроструктуры проводили с помощью метода сканирующей (СЭМ) электронной микроскопии (QUANTA 200 FEI Company). При описании изменения морфологии поверхностей раздела в статье, в том числе, будут использованы термины, соответствующие визуальным ассоциациям при наблюдении поведения ламинарного и турбулентного течения жидкостей: "всплеск", "волна", "вихрь" и т.д.

2. ОБЩАЯ СХЕМА ПРОЦЕССОВ САМООРГАНИЗАЦИИ СВАРНОГО СОЕДИНЕНИЯ

В момент инициации взрывчатого вещества (ВВ) метаемая пластина падает на неподвижную. Когда часть метаемой пластины уже соприкасается с неподвижной, направленное действие реакции взрывчатого вещества продолжается, принуждая пластины находиться в контакте и, в конечном счете, свариваться. Когда взрывчатое вещество заканчивается, большая часть пластин успевает свариться. Таким образом, химическая энергия ВВ переходит в кинетическую, которую фактически мы и считаем подводимой энергией. Также надо отметить, что данный тип энергии не переходит обратно в кинетическую энергию по причинам, описанным выше. Эта энергия "идет" на изменение внутренней энергии металлов, локализованной вблизи контактной поверхности. Также важна быстротечность данного процесса.

Изменения внутренней энергии, локализующиеся вблизи контактирующих поверхностей, приводят к развитию процессов самоорганизации. В наших предыдущих работах [9–12] установлено, что микроструктура композитов на основе меди, при интенсификации режима сварки подчиняется следующим правилам: переход из области ниже нижней границы (НГ) окна свариваемости [9] непосредственно к НГ сопровождается консолидацией отдельных выступов в регулярно распределенные всплески, направление которых хаотично (так называемая плоская граница). Окно свариваемости – область значений углов соударения и скоростей контакта, при которых сварка взрывом имеет положительный результат,
т.е. происходит достаточно прочное сцепление поверхностей раздела соединяемых материалов. Дальнейшее увеличение количества подводимой энергии в систему приводит к формированию квазиволновой поверхности, на которой одновременно сосуществуют как всплески, так и разнонаправленные волны с различными амплитудами. Завершающим этапом является образование волнообразной границы в центре окна свариваемости.

Таким образом механизмы изменения внутренней энергии, которые успевают произойти за короткое время воздействия взрывом: образование выступов, образование всплесков, формирование изрезанности на поверхности раздела, образование волны, локальное расплавление, фрагментация типа дробления, образование вихрей и др. Необходимо подчеркнуть, что каждое соединение, и даже каждый конкретный образец характеризуется собственным набором механизмов диссипации энергии, а также количественным распределением энергии при реализации данных механизмов. Например, для некоторых соединений Си–Ті не было обнаружено зон расплава [11], т.е. механизм создания зон расплава осуществляется не всегда.

Считается, что одной из важнейших движущих сил самоорганизации, наряду с избытком свободной энергии и, соответственно, стремлением к максимуму энтропии, является скорость диссипации энергии (или скорость производства энтропии). Именно в возможности "выбора" системой между различными путями (траекториями), по которым осуществляется тот или иной процесс, и состоит сущность явлений самоорганизации. Система "выбирает" из нескольких возможных тот путь, который обеспечивает наиболее быстрые превращения (реакции), даже если это приводит к образованию термодинамически менее стабильных систем, чем те, которые соответствуют максимальному выигрышу в свободной энергии [13, 14].

Исходя из вышеописанного принципа, нами был предложен процесс самоорганизации переходной зоны, с помощью которого распределяется подводимая энергия в сварном соединении. Мы разбиваем данный процесс на несколько этапов:

1) Зарождение выступов и их рост.

2) Консолидация выступов и переход к всплескам.

3) Консолидация всплесков и переход к волнам.

Зарождение выступов и их рост. На самом первом этапе по поверхности раздела возникают отдельно расположенные выступы. Дальнейшее увеличение подводимой энергии приводит к появлению все большего количества выступов, которые заполняют все имеющееся пространство. Подобное поведение системы заставляет поверхность раздела качественно измениться: теперь каждый выступ "вынужден" взаимодействовать друг с другом.

Консолидация выступов и переход к всплескам. На данном этапе активно начинают действовать процессы самоорганизации. Система пытается "израсходовать" подводимую энергию. Выступы начинают накладываться друг на друга, создавая новый тип рельефа – всплески, где уже нет отдельных объектов, и вся поверхность раздела становится связанной единой структурой. Всплески имеют достаточно регулярное распределение по поверхности. Но из-за того, что они были сформированы из выступов разной высоты, их амплитуды могут различаться на 30-40% на выделенном участке. Каждый всплеск представляет из себя сложную, шероховатую структуру, для описания которой используется фрактальный метод (остается некоторая доля хаотичности поверхности). Таким образом, можно сказать, что получаемая на данном этапе поверхность (всплески) создается в результате самоорганизации выступов. В этом проявляется коллективное поведение системы.

Консолидация всплесков и переход к волнам. Как и в предыдущем случае, у системы возникает необходимость в "избавлении" от подводимой энергии, только в другом количестве. Ситуацию можно рассматривать, аналогично второму этапу. Теперь всплески начинают накладываться друг на друга, создавая новый тип рельефа – волны. Волны еще более регулярно распределены по поверхности раздела (перепады амплитуд здесь минимальны, однако сами амплитуды стали на порядок выше). Таким образом, можно сказать, что получаемая на данном этапе поверхность (волны) создается в результате самоорганизации всплесков. При увеличении количества подводимой энергии, система полностью избавляется от всплесков и остаются лишь ярко выраженные волны с постоянной амплитудой, длинной волны и повторяющейся формой. Хаотичность поверхности раздела уменьшается (уменьшается шероховатость поверхности волны). Таким образом, можно сказать, что получаемая на данном этапе поверхность (волны) создается в результате самоорганизации всплесков.

Предполагается, что из всех возможных способов самоорганизации поверхности раздела выбирается такой, для которого скорость преобразования подводимой механической энергии во внутреннюю энергию будет максимальной.

3. ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ ДЛЯ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Сu-Ti И Cu-Ta

Вышеописанная схема эволюции поверхности раздела сформирована, в частности, на основании статей [9–14]. Ниже приведем некоторые ре-

зультаты для двухслойных композитов Cu—Ta и Cu—Ti. Это необходимо для проведения аналогии с многослойным композитом Cu—Ta. Не повторяя общей схемы эволюции поверхности раздела отметим некоторые особенности данных двухслойных композитов.

При формировании всплесков проявляется сложная, шероховатая структура. В [11] продольное сечение поверхности Си–Та и Си–Ті используются для получения фрактальных размерностей соответствующих поверхностей разделов. Для соединения Си–Та была получена фрактальная размерность $D_{(Cp)} = 1.68 \pm 0.07$, а для соединения Си–Ті фрактальная размерность $D_{(2)} = 1.38 \pm 0.02$, $D_{(1)} = 1.32 \pm 0.03$ [13].

Также надо отметить интересную особенность, что при переходе от второго этапа к третьему (от всплесков к волнам) наблюдается квазиволновая поверхность: например, для соединения Cu—Та переход всплески-волны реализуется на одном режиме, а в случае соединения Cu—Ті наблюдается прерывистая волна. Для соединения Cu—Ті фрактальная размерность квазиволновой поверхности $D_{(4')} = 1.18 \pm 0.02$ [13]. При переходе к третьему этапу (волнообразная граница) была получена фрактальная размерность $D_{(3)} = 1.14 \pm 0.02$ [13].

Важно отметить, что фрактальная размерность уменьшается при интенсификации режима сварки, что является важным выводом работы [13]. Этот вывод отражает тот факт, что нестационарное поведение поверхности раздела меняется на более устойчивое поведение.

Многослойный композит Си-Та

Режим (1). На рис. 1а показана поверхность тантала (медь вытравлена). Почти везде по поверхности реализована волнообразная граница (3-й этап), однако есть и некоторые особенности. Амплитулы волн в зоне "1" и "2" (выделены на рисунке) сильно отличаются. Между зонами происходит переход, когда волны из зоны "1" объединяются и формируют зону "2". Это происходит в результате перераспределения энергии по поверхности образца. Также можно заметить, что в зоне "3" реализованы всплески, то есть 2-й этап. Таким образом по всей переходной зоне для режима (1) наблюдаются волны различной величины. Однако в некоторых местах появляются всплески, которые, проявляя коллективно поведение, объединяются в волны.

Режим (2). Для данной границы ситуация схода с режимом (1). Поверхность волнообразная, периодически происходит переход от волны с меньшей амплитудой к волне обладающей большей амплитудой. В отличие от режима (1) здесь почти не наблюдается всплесков, однако можно заметить, что на поверхности волн иногда возникает шероховатость (на рис. 16 выделены овалами). Интересно заметить, что частота появления шероховатости уменьшается при увеличении амплитуды волны.

Режим (3). При данном режиме на поверхности реализуется волнообразная граница, т.е. 3-й этап. Однако для данной переходной зоны чаще встречаются всплески (на рис. 1в выделены как "1"). Волны не переходят друг в друга (амплитуда волны почти везде одинаковая). Т.е. здесь в большей степени реализована ситуации перехода от второго этапа к третьему.

Режимы (4), (5). Так же как и в предыдущих случаях, граница – волнообразная. Единственное отличие: при режиме (5) примерно для 20% поверхности реализованы всплески (рис. 1г).

Таким образом, при режимах (1)—5), мы наблюдали либо третий этап, либо переход от второго к третьему. Однако особый интерес представляет последний режим.

Режим (6). Эта переходная зона образуется при сцеплении предпоследней и последней (неподвижной) пластины, поэтому на нее приходится энергия всего верхнего пакета. Режим (6) обладает максимальной подводимой энергией, примерно в семь раз большей, чем все остальные. Отметим, что каждая новая пластина падала на следующую с добавлением некоторой неоднородность в распределении энергии по поверхности. Эта неоднородность росла с каждым новым шагом и на последней свариваемой поверхности раздела была максимальной. В результате поверхность при режиме (6) обладала большим градиентом распределения энергии. Это привело к тому, что при вытравливании меди наблюдались все возможные переходные состояния (рис. 2). На рисунке выделены зоны "0"-"4", рельеф поверхности которых совершенно разный, однако он реализован на одном и тоже образце. Подобная ситуация может быть вредна с точки зрения сцепления сварного шва, но она крайне интересна с точки зрения изучения поведения поверхности раздела при различных внешних условиях. Рассмотрим режим (6) подробнее.

Зона "0" ранее нами не была учтена, здесь фактически нет никаких особенностей, поверхность гладкая, то есть на данном участке еще не начали проявлять себя процессы самоорганизации. Можно предположить, что причина такого поведения кроется в том, что на данных участках просто недостаточно подводимой энергии.

В зоне "1" начинают зарождаться выступы, при приближении к зоне "2" они растут и объединяются. Начинаются коллективные процессы.

В зоне "2" выступы активно объединяются в всплески, этот процесс усиливается с приближением к зоне "3".



Рис. 1. Многослойный композит Си–Та, медь вытравлена: а – режим (1); б – режим (2); в – режим (3); г – режим (5).



Рис. 2. Многослойный композит Cu-Ta, медь вытравлена: a, б – режим (6).

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 123 № 11 2022



Рис. 3. Многослойный композит Cu-Ta, продольное сечение: а – режим (1); б – режим (6).

В зоне "3" из всплесков формируются волны. Надо отметить, что вблизи перехода зона "2–3" волны обладают небольшим периодом и амплитудой, но эти величины быстро растут при приближении к центру зоны "3". Этот рост не заканчивается в центре и приходит к максимуму в конце зоны "3" (рис. 2). Интересно, что после этого следует резкий переход к зоне "0", пропуская зоны "1" и "2". Причина подобного поведения не совсем ясна.

В зоне "4" (рис. 2б) можно отметить отдельные волны, но они расположены хаотично. Здесь нет четкой структуры, которая наблюдается в зоне "3". Амплитуды волн в зоне "4" сравнимы с амплитудами волн в зоне "3", таким образом нельзя сказать, что здесь проявляются всплески. Можно предположить, что для данной зоны подводимая энергия была слишком высока и самоорганизация была нарушена.

На рис. 3 представлены продольные сечения для соединения Cu-Ta. С помощью них мы рассчитываем соответствующую фрактальную размерность. Так как режимы (1)–(5) схожи друг с другом, то и фрактальная размерность была рассчитана только для режима (1): $D = 1.28 \pm 0.01$ (рис. 3а). Этот результат соотносится с похожими данными для двухслойного композита Cu-Ta в случае волнообразной границы [10]. Однако для режима (6) фрактальная размерность меняется, в зависимости от того. на каком участке она измеряется (рис. 3б). В зоне, обозначенной цифрой "1", $D = 1.26 \pm 0.02$; в зоне, обозначенной цифрой "2", $D = 1.38 \pm 0.03$. Это согласуется с тем фактом, что при режиме (6) одновременно реализуется все этапы самоорганизации поверхности раздела. Таким образом поведение фрактальной размерности для данного образца соответствует нашей схеме: при интенсификации режима сварки фрактальная размерность падает.

Обобщая все вышесказанное, можно отметить, что поведение многослойного сварного соединения Cu—Ta совпадает с предложенными в начале статьи этапами самоорганизации переходной зоны.

4. ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ ПРИ КРУЧЕНИИ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Рассмотрим, что происходит с многослойным композитом Cu—Ta, полученным сваркой взрывом, при сдвиге под высоким давлением – СПД (рис. 4).

При подобном сильном внешнем воздействии, мы подводим в наш образец большое количество внешней энергии. Однако, т.к. это совершенно иная форма сильного внешнего воздействия, то система стремится сначала уничтожить уже имеющуюся структуру (структуру, полученную благодаря самоорганизации поверхности раздела, протекающей при сварке взрывом), а затем создать новую (полученную благодаря кручению под высоким давлением).

Из многослойного композита, полученного сваркой взрывом (рис. 4а), переходим к ослаблению периодической структуры за счет кручения: рис. 4б (левый образец – угол поворота 180° , P = 8 ГПа, правый образец – угол поворота 360° , P = 8 ГПа). На рис. 4б также видно постепенное перемешивание слоев. Дальнейшее увеличение подводимой энергии (10 оборотов, P = 8 ГПа) приводит к полному уничтожению слоистости (рис. 4в); начинается активное перемешивание Сu и Та. Возникает новая внутренняя структура:



Рис. 4. Многослойный композит Cu–Ta, поперечное сечение: а – нет кручения и сжатия; б – СПД: угол поворота 180° и 360°, *P* = 8 ГПа; в – СПД: 10 оборотов, *P* = 8 ГПа.

вихри меди в тантале (рис. 4в). Однако можно ли подобное поведение системы также, как и для сварки взрывом, описать с помощь самоорганизации требует дальнейшего изучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе, используя предыдущие результаты для двухслойных композитов (Cu–Ta и Cu–Ti), была сформулирована общая схема эволюции поверхности раздела при сварке взрывом: 1) Зарождение выступов и их рост. 2) Консолидация выступов и переход к всплескам. 3) Консолидация всплесков и переход к волнам.

Данная схема была апробирована на многослойном композите Си–Та. Выяснилось, что эволюция поверхности при режимах (1–6) соответствует приведенной выше закономерности. Также отмечено, что при режиме (6) наблюдаются уникальные зоны раздела, которые дополняют общую схему изменения поверхности раздела.

Несмотря на схожесть поведения двухслойных композитов Cu—Ta, Cu—Ti и многослойного композита Cu—Ta, у этих пар были выявлены различия в диссипации энергии (особенности зон локального расплавления, особенности поведения фрактальной размерности).

Кручение под высоким давлением (как новое интенсивное внешнее воздействие) стремится уничтожить структуру, полученную благодаря самоорганизации поверхности раздела при сварке взрывом, а затем создать новую.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема "Давление" № 122021000032-5) при частичной поддержке РФФИ (проект № 20-42-660001).

1194

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Пригожин И., Стенгерс. И.* Порядок из хаоса. М.: Прогресс, 1986. 431 с.
- Иванов В.С., Корзинков А.В. Закономерности самоорганизации нано структур при интенсивной пластической деформации металлов и сплавов, а также при термическом испарении графита // Докл. РАН. 2002. Т. 384. № 6. С. 776–779.
- Choukourov A., Melnichuk L., Gordeev I. Self-organization of vapor-deposited polyolefin at the solid/vacuum interface // Progress in Organic Coating. 2020. V. 143. P. 1–12.
- 4. *Николис Г., Пригожин. И.* Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. 512 с.
- 5. Хакен Г. Синергетика. М.: Мир, 1985. 412 с.
- Кособоков М.С., Шур В.Я., Мингалиев Е.А., Авдошин С.В. Формирование само организованных нанодоменных структур в ниобате лития после импульсного нагрева инфракрасным лазером // ФММ. 2015. Т. 57. № 10. С. 1967–1971.
- Li J.S., Raoelison R.N., Sapanathan T., Hou Y.L., Rachik M. Interface evolution during magnetic pulse welding under extremely high strain rate collision: mechanisms, thermomechanical kinetics and consequences // Acta Mater. 2020. V. 195. P. 404–415.
- Бесшапошников Ю.П., Пай В.В., Петунин А.А., Чернухин В.И. О многослойном метании пластин скользящей детонационной волной // Изв. ВолгГТУ. 2018. Т. 211. № 11. С. 22–27.

- Greenberg B.A., Ivanov M.A., Inozemtsev A.V., Kuz'min S.V., Lysak V.I., Vlasova A.M., Pushkin M.S. Interface Relief upon Explosion Welding: Splashes and Waves // Phys. Met. Metal. 2015. V. 116. P. 367–377.
- Greenberg B.A., Ivanov M.A., Inozemtsev A.V., Kuz'min S.V., Lysak V.I., Pushkin M.S. Evolution of interface relief during explosive welding: Transitions from splashes to waves // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2015. V. 79. P. 1118–1121.
- Гринберг Б.А., Иванов М.А., Иноземцев А.В., Пушкин М.С., Пацелов А.М., Слаутин О.В. Процессы самоорганизации и эволюции поверхности раздела при сварке взрывом (медь – тантал, медь – титан) // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2015. V. 12. Р. 391–402.
- Greenberg B.A., Ivanov M.A., Pushkin M.S., Inozemtsev A.V., Patselov A.M., Tankeyev A.P., Kuzmin S.V., Lysak V.I. Formation of Intermetallic Compounds During Exhlosive Welding // Metal. Mater. Trans. A. 2016. V. 47A. P. 5461–5473.
- Pushkin M.S., Greenberg B.A., Ivanov M.A., Inozemtsev A.V., Patselov A.M., Besshaposhnikov Y.P. Microstructure of joints Cu-Ta, Cu-Ti, Cu-Cu, produced by means of explosive welding: fractal description of interface relief // Composite Interfaces. 2021. V. 28. P. 63–76.
- 14. Гринберг Б.А., Иванов М.А., Пушкин М.С., Пацелов А.М., Волкова А.Ю., Иноземцев А.В. Поверхность раздела при сварке взрывом: фрактальный анализ // Деформация и разрушение материалов. 2014. № 10. Р. 21–26.

_____ СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ _____ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.14+541.13

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И МИКРОСТРУКТУРЫ ВЫСОКОАЗОТИСТЫХ СТАЛЕЙ

© 2022 г. Д. С. Кушнерева^{*a, b, **}, О. О. Гавриленко^{*c*}, Е. В. Галанова^{*c*}, Е. М. Борисова^{*c*}, С. М. Решетников^{*a, c*}, М. Д. Кривилев^{*a, c*}

^aУдмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, ул. Т. Барамзиной, 34, Ижевск, 426067 Россия ^bOAO "Научно-исследовательский институт металлургической технологии", ул. Азина, 2, Ижевск, 426010 Россия ^cУдмуртский государственный университет, ул. Университетская, 1, Ижевск, 426034 Россия

> *e-mail: d.kushnereva@yandex.ru Поступила в редакцию 30.06.2022 г. После доработки 08.09.2022 г. Принята к публикации 03.10.2022 г.

Нержавеющие стали обладают высокой коррозионной стойкостью в различных средах, в том числе и в кислых. Пассивация таких сталей происходит за счет плотного оксидного слоя шпинельного типа, который самопроизвольно образуется на поверхности. В настоящей статье проведены экспериментальные исследования микроструктуры трех нержавеющих сталей: BHC53, новой BHC53-M, легированной ниобием и ванадием и 08X18H10T, выбранной в качестве базовой для сравнения экспериментальных данных. Полученные данные сопоставлены с результатами коррозионно-электрохимических исследований. Показано, что в испытанных электролитах не наблюдается существенного снижения коррозионной стойкости указанных сталей. Данный результат особенно важен для высокоазотистой нержавеющей стали марки BHC53-M, имеющей сложное легирование, приводящее к формированию карбидных и нитридных фаз в структуре материала.

Ключевые слова: нержавеющие стали, высокоазотистые стали, микроструктура, включения, потенциодинамические исследования

DOI: 10.31857/S0015323022600800

введение

В настоящее время такие отрасли народного хозяйства как судостроение, нефтяная и газовая промышленность, энергетика, строительство, медицина, нуждаются в сталях нового поколения. Они должны превосходить существующие по прочности, коррозионной стойкости, экологическим характеристикам, комплексу функциональных свойств. Одним из наиболее эффективных путей решения данной проблемы является внедрение азота в качестве легирующего элемента в высокопрочные и коррозионностойкие стали. Введение азота способно отчасти заменить никель, марганец и остальные аустенитообразующие элементы за счет способности стабилизовать аустенит [1].

Высокопрочная коррозионностойкая аустенитная сталь ВНС53 (08Х21Г11АН6) отличается высоким содержанием азота (до 0.5%) и обладает пределом прочности 980 МПа. Данная сталь разработана как материал для тонкостенных трубопроводов гидросистем высокого давления летательных аппаратов, работающих во всех климатических условиях в контакте с авиационными жидкостями при температурах от -70 до $+300^{\circ}$ С. Сталь BHC53 помимо прочностных характеристик превосходит стали-аналоги по показателям выносливости при сохранении хорошей пластичности и технологичности [2].

В традиционных коррозионностойких низкоуглеродистых сталях легирование азотом приводит к снижению чувствительности к локальным видам коррозии. Последнее качество связано с ослаблением или полным предотврашением процесса образования карбида Cr₂₃C₆ на границах зерен [3]. Для повышения сопротивления локальной коррозии и измельчения зерна традиционную нержавеющую сталь легируют титаном или ниобием [4, 5]. Однако для азотсодержащих сталей не применяется легирование титаном, так как он имеет сильное сродство к азоту и не участвует в связывании свободного углерода. Как показано авторами [6], Ті-содержащие нержавеющие стали азотируют строго методом химико-термической обработки (ХТО) – без введения азота в расплав

Марка стали		Химический состав, вес. %										
	С	Mn	Si	Р	S	Cr	Ni	Cu	V	Ti	Nb	N
BHC53	0.08	10.65	0.50	0.016	0.005	21.13	5.59	0.11	0.17	0.02	0.01	0.499
BHC53-M	0.07	11.00	0.22	0.014	0.005	20.48	5.50	0.09	0.29	0.01	0.29	0.491
08X18H10T	0.07	0.90	0.68	0.030	0.008	17.07	9.48	0.35	0.16	0.59	—	—

Таблица 1. Химический состав исследованных образцов

посредством шихтовых материалов, для исключения формирования крупных нитридных включений, снижающих пластичность.

Титан и ниобий связывают углерод, образуя карбиды TiC и NbC и исключают возможность образования карбидов хрома, и как следствие, обеднение хромом аустенита [4]. Преимуществом ниобия по сравнению с титаном является его меньшее сродство к кислороду, что особенно важно при изготовлении сварных конструкций из нержавеющей стали. Кроме того, карбиды ниобия обладают значительно меньшей растворимостью в аустените при высоких температурах, чем карбиды титана [7].

Таким образом, целью работы является сравнительное коррозионно-электрохимическое исследование новой азотсодержащей стали BHC53-М в нейтральных средах, содержащих депассивирующие ионы (хлориды, сульфаты), а также установление связи со структурно-фазовыми характеристиками. Полученные данные сопоставлены с данными для известных марок сталей 08Х18Н10Т и BHC53, также исследованными в данной работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были исследованы три марки стали: стандартная нержавеющая сталь 08Х18Н10Т, азотсодержащая аустенитная сталь BHC53 и сталь BHC53-М, модифицированная ниобием и ванадием. Стали были получены на предприятии ОАО "Научноисследовательский институт металлургической технологии" методом индукционной выплавки, в дальнейшем были подвержены электрошлаковому переплаву (ЭШП). Для получения электродов ЭШП слитки индукционной выплавки подвергали ковке. Предварительную ковку слитков осуществляли в интервале температур 1200-1000°С, окончательную - в интервале 1200-950°С. Полученные слитки ЭШП были откованы в круг Ø80 мм. Температурный интервал ковки составлял 1200-950°С для сталей ВНС53 и ВНС53-М, и 1200-900°С для стали 08Х18Н10Т. Химический состав сталей представлен в табл. 1.

Образцы для металлографического анализа и исследования коррозионных свойств были изготовлены из образцов для испытаний на ударную вязкость при отрицательных температурах. Металлографические шлифы изготавливали для образцов каждого типа стали. Шлифование проводили на шлифовально-полировальном станке до 13 класса чистоты поверхности. К образцам для исследования коррозионных свойств методом лазерной сварки приваривали проволоку, которая в дальнейшем служила токосъемником при коррозионно-электрохимических исследованиях. Обезжиренная поверхность металлографического шлифа являлась рабочей, остальные поверхности изолировали лаком.

Электрохимические свойства образцов исследовали путем снятия анодных потенциодинамических кривых в боратном буферном растворе (ББР) с pH 7.4, а также в ББР с добавлением 0.01 M NaCl и 0.01 M Na₂SO₄ при естественной аэрации. Использовали потенциостат EcoLab 2A-100. Растворы готовили на дистиллированной воде, температура растворов составляла $23 \pm 2^{\circ}$ С. Использована стандартная электрохимическая ячейка ЯСЭ-2. Электродные потенциалы *E*, мВ приведены относительно электрода сравнения — насыщенного хлорид-серебряного. Скорость сканирования потенциала 1 мВ/с. Плотность тока *I*, мкА/см² на рисунках и в тексте приведена в расчете на видимую геометрическую поверхность электрода.

Металлографический анализ был проведен на инвертированном металлографическом микроскопе Альтами МЕТ-1 и автоматизированном анализаторе микроструктуры SIAMS 800.

Топографию анализируемых образцов исследовали методом атомно-силовой микроскопии на исследовательском комплексе Centaur U HR, в состав которого входит сканирующий зондовый микроскоп Certus. Съемку вели при сканировании в полуконтактном режиме на воздухе при комнатной температуре. В результате были получены изображения поверхности с размером скана 20×20 мкм разрешением 400×400 точек при скорости сканирования 0.8 Гц. Компьютерную обработку изображений проводили в программе ПО Gwiddion.

Электронно-микроскопические исследования проводили на растровом электронном микроскопе FEI Inspect S50. Съемку осуществляли в режиме высокого вакуума при ускоряющем напряжении 20 кВ и геометрических увеличениях 5000×, постоянная времени 7.68 мкс, рабочее расстояние

Образец		<i>I</i> ₁ , мкА, при <i>E</i> =	/см ² 0 мВ	E	I_2 , MKA/C = +700 MB (E E = +50 MB (E	м ² при иля Na ₂ SO ₄) для NaCl)	<i>Е_{пп}</i> , мВ			
	ББР	ББР + NaCl	ББР + Na_2SO_4	ББР	ББР + NaCl	ББР + Na_2SO_4	ББР	ББР + NaCl	ББР + Na_2SO_4	
08X18H10T	8.9	8.1	-0.8	18.1	5.7	6.1	1031.3	217.6	1060.7	
BHC53	10.4	-18.2	-6.6	17.9	-20.4	8.4	1019.6	107.3	1067.4	
BHC53-M	7.4	1.9	1.1	14.3	-1.4	7.9	1063.9	179.8	1056.8	

Таблица 2. Анодные токи растворения образцов при двух фиксированных потенциалах в различных средах

10 мм. Время накопления варьировали: 100, 200 и 500 с. Детектирование поверхности осуществляли в режиме вторичных электронов (ETD). Рентгеноспектральный микроанализ образцов проводили после обдува поверхности воздухом. Количественный анализ проводили точечно по дефектам структуры образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Потенциодинамические исследования. Для всех исследованных образцов и сред характерна широкая область перехода образцов в пассивное состояние. В качестве характеристики пассивного состояния могут быть выбраны: потенциал перепассивации, ширина пассивной области. Кроме того, при различных потенциалах, где металл находится в пассивном состоянии, могут быть определены анодные токи при фиксированных значениях потенциала, которые также являются количественной мерой скорости анодного растворения данного образца. Учитывая большую ширину потенциала пассивации, были выбраны три значения потенциалов, при которых определены токи (табл. 2). Это позволяет количественно судить о



Рис. 1. Потенциодинамические кривые в боратном буферном растворе: *1* – сталь 08Х18Н10Т; *2* – сталь ВНС53; *3* – сталь ВНС53-М.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 123 № 11

степени торможения анодного процесса в одинаковых условиях для разных сталей.

На рис. 1 представлены анодные поляризационные кривые для широко используемой стали 08X18H10T, выбранной в качестве основы для сравнения, и сталей BHC53 и BHC53-М в боратном буферном растворе.

Можно видеть, что ход анодных кривых во многом аналогичен. Низкие токи анодной поляризации в области потенциалов от —400 до 1000 мВ свидетельствуют об устойчивом пассивном состоянии всех образцов. Однако для стали ВНС53-М наблюдаются меньшие значения токов во всех областях пассивации.

Таким образом, сталь BHC53-M более коррозионно стойкая в испытанном нейтральном растворе. Есть некоторые различия в области перепассивации: резкое возрастание анодного тока при достижении соответствующего потенциала. Можно отметить, что сталь BHC53-M имеет некоторые преимущества.

На рис. 2 показаны кривые поляризации в сантимолярном растворе хлорида натрия в ББР. Из рисунка видно, что минимальные анодные токи



Рис. 2. Потенциодинамические кривые в боратном буферном растворе с добавлением хлоридов: *1* – сталь 08X18H10T; *2* – сталь BHC53; *3* – сталь BHC53-M.

2022



Рис. 3. Потенциодинамические кривые в боратном буферном растворе с добавлением сульфатов: *1* – сталь 08X18H10T; *2* – сталь BHC53; *3* – сталь BHC53-M.

характерны для аустенитной стали ВНС53, которая достигает области перепассивации при значении потенциала *E_{nn}* ≈ 110 мВ. Для базовой стали 08Х18Н10Т и стали ВНС53-М эти значения составляют $E_{nn} \approx 120$ и $E_{nn} \approx 165$ мВ соответственно. Таким образом, по устойчивости стали к перепассивации лучшие результаты показывает сталь ВНС53-М. Отметим, что в данном хлоридном растворе образцы стали подвергаются воздействию хлорид-анионов, что стимулирует локализацию их анодного растворения. Об этом свидетельствует фибриляция токов по мере роста по-Следовательно, сталь BHC53-M тенциалов. проявляет более высокую коррозионную стойкость также в хлорид-содержащем растворе.

На рис. 3 изображены кривые анодной поляризации для изученных сталей в ББР с добавлением 0.01 M Na₂SO₄.

Таблица 3. Энергодисперсионный анализ химического состава включений в стали BHC53-М

Химинеский элемент	Массовая доля, вес. %				
Химический элемент	Спектр 1	Спектр 2			
Nb	40.89	7.92			
Cr	27.76	20.59			
0	10.96	3.05			
Fe	10.19	43.04			
Mn	3.64	17.09			
Ν	3.12	0.30			
V	1.71	0.64			
С	0.77	0.49			
Ni	0.64	3.83			
Si	0.32	0.46			
S	—	2.60			

Как уже отмечали, ионы сульфата являются менее сильными стимуляторами растворения легированных сталей, что сказывается в меньшем увеличении анодных токов и увеличении потенциала перепассивации по сравнению с хлоридсодержащим раствором. Отметим, что с ростом потенциала в области пассивности наблюдается устойчивое повышение анодного тока для всех образцов стали, хотя плотность этого тока перед переходом сталей в транспассивное состояние невелика и составляет 10-12 мкА/см². Для данного раствора можно отметить отсутствие преимуществ сталей ВНС53 и ВНС53-М по сравнению с базовой сталью 08Х18Н10Т. Таким образом, все испытанные в данном растворе стали ведут себя в равной степени аналогично.

В табл. 2 сопоставлены результаты электрохимических испытаний для всех образцов сталей. Выбраны значения потенциалов E = 0 мВ, E == +700 мВ (для Na₂SO₄), E = +50 мВ (для NaCl), соответствующие устойчивому пассивному состоянию.

Исследование микроструктуры. Исследуемые марки сталей относятся к классу аустенитных. Металлографическое исследование показало, что микроструктура образцов сталей ВНС53 и ВНС53-М представляет собой аустенит. В результате модифицирования ВНС53-М в металле образуются дополнительные центры кристаллизации, способствующие измельчению зерна. Номер зерна аустенита в образцах сталей ВНС53 и ВНС53-М – 6 и 11 соответственно (рис. 46, 4в).

Микроструктура стали 08Х18Н10Т состоит из мелкоигольчатого мартенсита и остаточного аустенита (рис. 4а). В структуре металла образца стали 08X18H10T наблюдаются характерные включения нитридов и карбонитридов титана, а также включения оксидов и сульфидов. В структуре стали BHC53 наблюдается скопление мелких карбидов преимущественно по границам зерен. В структуре образца стали ВНС53-М, помимо оксидов и сульфидов, присутствуют множественные включения нитридов и карбонитридов ниобия, а также скопление мелких и крупных карбидов как по границам зерен, так и внутри зерна. При этом образец стали ВНС53 является наименее загрязненным неметаллическими включениями: оксидами и сульфидами, по сравнению с образцами из сталей 08Х18Н10Т и ВНС53-М.

Энергодисперсионный анализ включений в стали BHC53-М подтвердил, что они представляют собой сложные включения на основе ниобия и хрома (рис. 5, табл. 3). Имеются также следы ванадия, но в меньшем процентном содержании. Пики S *К*а, появившиеся в EDS-спектре, соответствуют включениям сульфидов, располагающихся вокруг нитридов и карбонитридов, что подтверждено металлографическим анализом.

1199



Рис. 4. Микроструктура исследуемых образцов сталей: а – 08Х18Н10Т: мартенсит и остаточный аустенит, включения нитридов и карбонитридов титана размерами 2–6 мкм; б – ВНС53: аустенит 6 номера, включения нитридов хрома размерами 3–8 мкм; в – ВНС53-М: аустенит 11 номера, включения нитридов и карбонитридов ниобия размерами 2.5–8 мкм.

Среди неметаллических частиц в стали также обнаруживаются включения на основе циркония, который, вероятно, попал в сталь в результате шихтовки.

После проведения коррозионно-электрохимических испытаний образцы исследовали на металлографическом микроскопе и методом ACM. Снятие поляризационных кривых показало на поверхности следы коррозионных поражений диаметром 100—400 мкм (рис. 6а). В результате электрохимических испытаний в растворе ББР очаги коррозии выявлены для всех трех анализи-

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 123 № 11 2022



Рис. 5. EDS-спектр включений стали BHC53-М.

руемых марок стали. При этом следов растворения вокруг включений нитридов и карбонитридов не наблюдается.

В боратном буфере с добавлением 0.01 M NaCl на поверхности образца стали BHC53 в оптическом микроскопе наблюдаются коррозионные поражения размерами ~250 мкм. По границам участка коррозии расположены включения карбидов размерами до 8 мкм.

На поверхности образца стали ВНС53-М обнаружен участок коррозионного поражения (рис. 6б), по границам очагов коррозии наблюдаются включения карбидов. Коррозионные поражения вокруг одиночных включений в оптический микроскоп не наблюдаются. Для образца стали 08X18H10T в растворе ББР + 0.01 M NaCl следов коррозии не наблюдается. В растворе ББР + 0.01 М Na₂SO₄ следы коррозии также обнаружены только на образцах сталей ВНС53 и ВНС53-М. Для стали ВНС53 размер участков коррозионного поражения составляет ~600 мкм. На поверхности образца стали ВНС53-М обнаружены множественные коррозионные поражения размерами ~300 мкм (рис. 6в). При этом следов коррозии вокруг включений для обеих сталей не наблюдается, что крайне важно с точки зрения

условий эксплуатации стали в агрессивных средах. Другими словами, формирование локальных включений карбонитридов не приводит к ухудшению коррозионных свойств материала. Действительно, в работе [8] было убедительно показано, что основной вклад в МКК вносят включения карбидов и боридов, при этом нитриды и РЗМ практически не ухудшают коррозионную стойкость.

Сравнительный анализ топографии поверхности образцов, проведенный методом ACM до и после потенциодинамических исследований, показал наличие пор как на исходной поверхности, так и на поверхности образцов после испытаний в коррозионной среде. На образце стали 08Х18Н10Т поры обнаружены вблизи включений. Для сталей BHC53 и BHC53-М выявлено, что обнаруженные поры не связаны с включениями и располагаются отдельно, преимущественно строчками. При этом число пор в исходном образце стали BHC53-М наименьшее (рис. 7а).

АСМ-изображения и профиль поверхности образцов стали 08Х18Н10Т и ВНС53 после испытаний в растворе ББР показывают наличие пор глубиной до 60 и 40 нм соответственно, расположенных обособленно от включений. Анализ



Рис. 6. Участки коррозионного поражения, обнаруженные на образцах стали BHC53-M: a - B растворе ББР; 6 - B растворе ББР + 0.01 M Na₂SO₄.



Рис. 7. АСМ-изображение поверхности образца стали BHC53-M: a - b исходном состоянии; 6 - после испытаний в растворе ББР; <math>b - после испытаний в растворе ББР + 0.01 M NaCl; r - после испытаний в растворе ББР + 0.01 M Na₂SO₄.

АСМ-изображений и профиля поверхности образца стали ВНС53-М показывает наличие одиночных пор глубиной ~50 нм, расположенных обособленно от включений, и пор, расположенных непосредственно рядом с включением. После испытаний в растворе ББР + 0.01 M NaCl в образце 08X18H10T обнаружены поры, расположенные на участке поверхности равномерно или строчками. Глубина пор составляет 50—80 нм. На образцах сталей BHC53 и BHC53-М методом

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 123 № 11 2022

ACM также обнаружены поры, причем наибольшая глубина пор обнаружена в стали ВНС53-М и составляет 170 мкм.

На образцах сталей 08X18H10T и BHC53 после коррозионных испытаний в растворе ББР + 0.01 M Na_2SO_4 обнаружены одиночные поры, расположенные вблизи включений. Глубина пор в образце BHC53 ~50 нм, в образце 08X18H10T достигает 100 нм. ACM изображения поверхности образца стали BHC53-М выявляют наличие строчек и одиночных пор, расположенных как вблизи включений, так и обособленно. Глубина пор составляет 20–50 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ микроструктуры и коррозионно-электрохимических свойств в различных средах новой высокоазотистой нержавеющей стали BHC53-M, перспективной для применения в авиационной технике, в сравнении с высоколегированными сталями 08Х18Н10Т и BHC53, широко используемыми в машиностроении.

В нейтральном ББР все образцы в условиях анодной поляризации после катодной активации переходят в пассивное состояние. Установлено, что легирование азотистой стали BHC53-М карбонитридообразующими элементами — ниобием и ванадием — не приводит к ухудшению коррозионно-электрохимических свойств при регистрируемом изменении микроструктуры.

Показано, что добавление в ББР сульфатионов несколько ухудшает пассивационные свойства всех образцов стали, что приводит к некоторому снижению их коррозионных характеристик. Одновременно с этим выявлено, что новая сталь ВНС53-М более стойкая, чем другие исследованные образцы. Введение в ББР более агрессивного депассивирующего хлорид-аниона приводит к практически одинаковому снижению коррозионной стойкости указанных сталей.

Исследована взаимосвязь между микроструктурой и коррозионными свойствами сталей. Для всех образцов размер наблюдаемых включений одного порядка и соответствует диапазону 1–10 мкм. Однако плотность их локализации выше для стали BHC53-M. Включения представлены карбонитридами, сульфидами, оксидами. Обнаружена высокая концентрация ниобия, ванадия, азота, углерода во включениях. Включения имеют высокую степень когерентности с матрицей металла и не являются причиной локального растворения поверхности образца.

Одновременно с этим были обнаружены следы локальной (строчечной) коррозии, не связанные

с включениями, что свидетельствует об отсутствии корреляции между наличием включений и началом указанного вида коррозии. Полученные результаты подтверждают литературные данные о том, что включения ниже критического размера не ухудшают пассивационные характеристики поверхности и не приводят к локальной коррозии. Данное свойство крайне важно для легированных нержавеющих сталей, эксплуатируемых при повышенных температурах в агрессивных средах.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку РНФ, проект № 19-79-20012, а также сотрудникам кафедры физики твердого тела УдГУ А.С. Алалыкину и Р.М. Закировой за содействие в организации и проведении экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Явойский В.И., Кряковский Ю.В., Григорьев В.П. Металлургия стали. М.: Металлургия, 1983. 584 с.
- 2. Тонышева О.А., Вознесенская Н.М. Перспективные высокопрочные коррозионностойкие стали, легированные азотом (Сравнительный анализ) // Авиационные материалы и технологии. 2014. № 3. С. 27–32.
- 3. Банных О.А., Бецофен В.М., Блинов В.М., Ильин А.А. Исследование фазовых превращений в азотосодержащих сталях методом высокотемператуной рентгенографии // Металлы. 2005. № 5. С. 15–22.
- Левин Ф.Л., Свистунова Т.В., Сорокина Н.А., Фельдгандлер Э.Г. Тенденции развития коррозионностойких сталей и сплавов // Тематический сборник научных трудов "Металлургия. Проблемы, поиски, решения", под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Металлургия, 1989. С. 254–267.
- Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение: учебник для высших технических учебных заведений. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Машиностроение, 1990. 528 с.
- 6. Рогачев С.О., Стомахин А.Я., Никулин С.А., Кадач М.В., Хаткевич В.М. Структура и механические свойства аустенитных Сг–Ni–Ti сталей после высокотемпературного азотирования // Известия вузов. Черная металлургия. 2019. Т. 62. № 5. С. 366–373.
- Колотыркин Я.М., Княжева В.М. Свойства карбидных фаз и коррозионная стойкость нержавеющих сталей // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии 1974. Т. 3. С. 5–82.
- Мазничевский А.Н., Гойхенберг Ю.Н., Сприкут Р.В. Электронно-микроскопические исследования выделений избыточных фаз, оказывающих влияние на межкристаллитную коррозию // ФММ. 2021. Т. 122. № 4. С. 388–395.

____ СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ____ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.295:539.26

РАСЧЕТНЫЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УПРУГИЕ СВОЙСТВА ЗАКАЛЕННЫХ БИОСОВМЕСТИМЫХ СПЛАВОВ ТИТАНА СИСТЕМ Ti–Nb, Ti–Nb–Zr, Ti–Nb–Zr–Sn, Ti–Nb–Zr–Sn–Ta

© 2022 г. А. А. Коренев^{*a*}, А. Г. Илларионов^{*a*, *b*, *}

^аУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира 19, Екатеринбург, 620002 Россия ^bИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия *e-mail: a.g.illarionov@urfu.ru Поступила в редакцию 12.07.2022 г. После доработки 23.09.2022 г. Принята к публикации 27.09.2022 г.

Приведены результаты расчетов упругих свойств закаленных биосовместимых сплавов на основе титана состава (в ат. %) Ti–26% Nb, Ti–26% Nb–3% Zr, Ti–26% Nb–6% Zr, Ti–26% Nb–3% Zr–1% Sn, Ti–26% Nb–3% Zr–1% Sn–0.7Та и сопоставление рассчитанных свойств с имеющимися литературными данными и экспериментом по определению модуля упругости сплавов методом микроиндентирования. Методами микроструктурного и рентгеноструктурного анализа показано, что после закалки из β -области в исследуемых сплавов на диаграмме B_o-M_d , склонен к двойникованию при холодной деформации. Установлено хорошее соответствие расчетных и экспериментальных значений упругих свойств, для которых характерен рост модулей сдвига, Юнга и снижение коэффициента Пуассона при увеличении величины молибденового эквивалента, характеризующего стабильность β -твердого раствора сплава.

Ключевые слова: биосовместимые титановые сплавы, закалка, упругие свойства, расчет из первых принципов, контактный модуль упругости, структура, молибденовый эквивалент **DOI:** 10.31857/S0015323022600861

введение

Титановые сплавы на основе В-твердого раствора перспективны для применения в производстве биосовместимых имплантатов, используемых для замены тазобедренного, коленного сустава и др., благодаря лучшей биосовместимости в сочетании с низким модулем упругости, по сравнению с другими металлическими материалами для имплантологии - техническим титаном, $\alpha + \beta$ -титановыми сплавами Ti-6Al-4V ELI, Ti-6Al-7Nb, нержавеющими сталями, кобальтовыми сплавами [1, 2]. Низкий модуль упругости сплавов титана на основе β-твердого раствора позволяет при эксплуатации снизить "эффект экранирования напряжения" и резорбцию кости [1]. В качестве легирующих элементов в этих сплавах используют биосовместимые β-изоморфные стабилизаторы (ниобий, молибден, тантал) и нейтральные упрочнители (цирконий, олово) [3], которые совместно способствуют стабилизации и снижению модуля упругости β-твердого раствора титана с ОЦК-решеткой [4].

При разработке составов биосовместимых титановых сплавов на основе В-твердого раствора широкое применение получила методика оценки их фазовой стабильности с использованием характерных параметров, рассчитываемых теоретически из их электронной структуры методом молекулярных орбиталей как линейная комбинация атомных орбиталей (МО ЛКАО) [5]. В этой методике определяют параметр " B_0 " (bond order – порядок связи), который характеризует силу ковалентной связи между титаном и легирующим элементом, и параметр "M_d", характеризующий уровень энергии *d*-орбитали металлической связи в сплаве титана с легирующим элементом [6]. С помощью приведенной в литературе $B_0 - M_d$ -диаграммы можно спрогнозировать фазовый состав сплава после закалки и устойчивость его В-твердого раствора к деформационным воздействиям [5].

Точное определение упругих характеристик (модуль упругости E, модуль сдвига G, объемный модуль B, коэффициент Пуассона v) β -твердого раствора титана проводят на выращенных моно-кристаллах [7] либо ультразвуковым методом [8]

1	204	
_		

Сплав (обозначение в статье)	Состав, мас. %/ат. %	[Мо] _{экв}
T26N	Ti41Nb/Ti26Nb	13.53
TN3Z	Ti39Nb5Zr/Ti26Nb3Zr	15.08
TN6Z	Ti39Nb9Zr/Ti26Nb6Zr	16.32
TNZS	Ti39Nb5Zr2Sn/Ti26Nb3Zr1Sn	15.68
TNZST	Ti39Nb5Zr2Sn2Ta/Ti26Nb3Zr1Sn0.7Ta	16.18

Таблица 1. Характеристика исследуемых сплавов

измерения упругих констант с_{іі} кубической решетки. Но данные методики являются трудоемкими и дорогостоящими. В качестве их альтернативы используют расчетные методы из первых принципов [9], которые для двойных систем могут давать значения упругих свойств, близкие к свойствам реальных кристаллов. Однако для титановых сплавов с тремя и более элементами проведение такого рода расчетов вызывает определенные трудности из-за необходимости построения сложных моделей кристаллической решетки, время обсчета которых существенно увеличивается. В работе [10] для прогнозирования величины упругих свойств многокомпонентных систем на основе В-твердого раствора титана было предложено моделирование упругих констант с_{іі} с помощью CALPHAD с совместным применением расчетов с помощью теории функционала плотности. В данной работе, используя такого рода моделирование констант *c_{ii}* ОЦК-решетки β-твердого раствора на основе титана, рассчитаны упругие свойства титановых сплавов систем Ti-Nb, Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Zr-Sn, Ti-Nb-Zr-Sn-Ta и проведено сравнение полученных значений модуля упругости с экспериментальными данными.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ

Материалами исследования служили горячедеформированные прутки диаметром 20 мм из опытных сплавов титана на основе β -твердого раствора, полученных на ПАО "Корпорация ВСМПО-АВИСМА". Состав сплавов и их молибденовый эквивалент ([Мо]_{экв}), характеризующий стабильность в сплаве β -твердого раствора к фазовым превращениям [11], представлен в табл. 1.

Для расчета [Mo]_{экв} сплавов (в мас. %) использовали выражение из работы [11]:

$$\begin{split} \left[Mo \right]_{_{3KB}} &= \% \, Mo + 0.33\% \, Nb + 0.25\% \, Ta + \\ &+ 0.31\% \, Zr + 0.3\% \, Sn + 1.25\% \, V + 0.59\% \, W + \\ &+ 1.93\% \, Fe + 1.84\% \, Cr + 1.54\% \, Cu + 2.46\% \, Ni + \\ &+ 2.67\% \, Co + 2.26\% \, Mn + 3.01\% \, Si - 1.47\% \, Al. \end{split}$$

Сравнительный анализ с другими выражениями [Mo]_{экв}, рассмотренными в работе [12], показал, что это выражение для исследуемых сплавов наиболее адекватно учитывает β -стабилизирующий эффект циркония и олова в комбинации с β -изоморфными ниобием и танталом. Критическое значение (β_c), при котором после закалки в структуре титанового сплава фиксируется только β -твердый раствор, в работе [11] принято 11.7 мас. %. Исходя из полученных значений молибденового эквивалента, в исследуемых сплавах после закалки в структуре должно фиксироваться однофазное β -состояние. Стабильность β -фазы увеличивается от двойного сплава T26N (13.53) до сплава TN6Z (16.32).

Прутки исследуемых сплавов нагревали в β-область до 700°С, выдерживали 2 ч и закаливали в воду. Эффективный контактный модуль упругости сплавов определяли методом микроиндентирования на установке CSM Instruments по методике Оливера и Фарра [13] при постоянной максимальной нагрузке (9 Н). Было проведено по 20 измерений для каждого сплава.

Рентгеноструктурный фазовый анализ образцов осуществляли с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance с детектором LynxEye. Съемку производили с поперечного сечения прутка.

Упругие константы многокомпонетных сплавов на основе титана выражали с помощью соотношения, приведенного в работе [10]:

$$c_{ij}(x) = \sum x_a c_{ij}(a) + \sum x_a x_b (L_0 + L_1 (x_a - x_b) + \sum x_a x_b x_c L_2,$$
(2)

где первый член в уравнении связан с суммированием всех элементов в многокомпонентном сплаве, а x_a и $c_{ij}(a)$ представляют собой мольную долю каждого элемента a и упругие константы каждого элемента соответственно. Второй член связан с суммированием для всех бинарных систем a-b в многокомпонентном сплаве с x_b , являющейся мольной долей второго элемента b в бинарной системе, и L_0 и L_1 , являющимися параметрами бинарного взаимодействия. Третий член в уравнении суммирует все тройные системы a-b-c в многокомпонентном сплаве с x_c , являющейся мольной долей третьего элемента c в системе, и L_2 параметром тройного взаимодействия.

В расчете не учитывали влияние бинарных систем, в которых отсутствует титан, и тройных систем, в которых одновременно отсутствует титан и ниобий, предполагая их незначительное влияние на изменения упругих постоянных ОЦК-решетки титана.

В табл. 2 и 3 приведены используемые в расчетах упругие константы кубической решетки для чистых элементов (Ti, Nb, Zr, Ta, Sn), полученные из первых принципов в работе [10], а также параметры взаимодействия L_0 , L_1 и L_2 для двойных и тройных систем.

Исходно расчет упругих констант сплавов проводили для температуры 0 К. Для учета "нормальных" условий (~300 К) для исследуемых закаленных сплавов в окончательном расчете использованы "температурные" поправки *c_{ij}*:

$$c_{11(300\,\mathrm{K})} = 1.022c_{11(0\,\mathrm{K})},\tag{3}$$

 $c_{12(300\,\mathrm{K})} = 0.988c_{12(0\,\mathrm{K})},\tag{4}$

$$c_{44(300\,\mathrm{K})} = 0.984c_{44(0\,\mathrm{K})}.\tag{5}$$

Величина поправочных коэффициентов выбрана исходя из проведенного в работах [14, 15] анализа влияния температуры на c_{ij} ОЦК-решетки сплава Ti-25 (ат. %) Nb [14] и титановых сплавов системы Ti-Nb-Zr-Ta [15] на основе β -твердого раствора. Изменение упругих констант связано с наличием мартенситного превращения с температурой начала превращения $M_{\rm H}$ в интервале 0-300 K, что приводит к размягчению ОЦК-решетки титана и изменению упругих модулей при "нормальных" условиях, относительно расчетов при 0 K.

Упругие характеристики для изотропной ОЦК решетки β-твердого раствора исследуемых сплавов рассчитаны с использованием приближения Фойгта–Рейса–Хилла [16]:

$$v_{\rm H} = \frac{1}{2} \frac{3B_{\rm H} - 2G_{\rm H}}{3B_{\rm H} + G_{\rm H}}, \ v_{\rm V} = \frac{1}{2} \frac{3B_{\rm V} - 2G_{\rm V}}{3B_{\rm V} + G_{\rm V}},$$

$$v_{\rm R} = \frac{1}{2} \frac{3B_{\rm R} - 2G_{\rm R}}{3B_{\rm R} + G_{\rm R}};$$
(6)

$$E_{\rm H} = \frac{9B_{\rm H}G_{\rm H}}{(3B_{\rm H} + G_{\rm H})}, \quad E_{\rm V} = \frac{9B_{\rm V}G_{\rm V}}{(3B_{\rm V} + G_{\rm V})}, \\ E_{\rm R} = \frac{9B_{\rm R}G_{\rm R}}{(3B_{\rm R} + G_{\rm R})};$$
(7)

$$B_{\rm H} = B_{\rm V} = B_{\rm R} = \frac{(c_{11} + 2c_{12})}{3};$$
 (8)

$$G_{\rm H} = \frac{\left(G_{\rm V} + G_{\rm R}\right)}{2};\tag{9}$$

$$G_{\rm V} = \frac{\left(c_{11} - c_{12} + 3c_{44}\right)}{5};\tag{10}$$

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 123 № 11

Таблица 2. Значения упругих констант *c_{ij}* для кубической решетки чистых элементов [10]

Элемент	<i>c</i> ₁₁ , ГПа	<i>c</i> ₁₂ , ГПа	<i>c</i> ₄₄ , ГПа
Ti	93	115	41
Nb	245	144	27
Та	278	164	81
Zr	86	91	32
Sn	50	52	29

Таблица 3. Параметры взаимодействия L_0 , L_1 и L_2 и значения упругих констант c_{ij} для систем на основе титана [10]

Система	L_i	<i>c</i> ₁₁	<i>c</i> ₁₂	c_{44}
Ti–Nb	L_0	40.46	-32.39	-41.54
	L_1	0	0	-41.95
Ti–Ta	L_0	83.65	38.05	-51.96
	L_1	-67.76	0	0
Ti–Zr	L_0	246.97	-110.53	70.06
	L_1	-135.95	78	0
Ti–Sn	L_0	119.46	15.9	59.79
	L_1	0	-146.8	-94.38
Ti–Nb–Zr	L_2	-220.35	72.1	-55.29
Ti–Nb–Sn	L_2	-41.52	25.52	67.85
Ti–Nb–Ta	L_2	-93.77	-15.8	4.25

$$G_{\rm R} = \frac{5c_{44}(c_{11} - c_{12})}{4c_{44} + 3(c_{11} - c_{12})},\tag{11}$$

где v_V, v_R, v_H — коэффициент Пуассона по Фойгту, Рейсу и Хиллу соответственно; E_V , E_R , E_H модуль упругости в ГПа по Фойгту, Рейсу и Хиллу соответственно; B_V , B_R , B_H — объемный модуль упругости в ГПа по Фойгту, Рейсу и Хиллу соответственно; G_V , G_R , G_H — модуль сдвига в ГПа по Фойгту, Рейсу и Хиллу соответственно; c_{11} , c_{12} , c_{44} — упругие константы в ГПа для анализируемых ОЦКрешеток сплава.

Значения рассчитанных упругих модулей по Фойгту являются верхней границей для монокристалла/поликристалла (для коэффициента Пуассона нижняя граница соответственно), по Рейсу – нижней границей (верхней для v соответственно). Расчет по Хиллу дает среднее значение, которое наиболее близко к реальным значениям упругих свойств для монокристаллов и поликристаллов [16].

2022



Рис. 1. Дифрактограммы, снятые с закаленных сплавов.



Рис. 3. Положение на диаграмме $B_0 - M_d$ [4] исследуемых сплавов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, 2 представлены дифрактограммы и на примере сплава T26N типичная микроструктура закаленных сплавов, которые свидетельствуют о присутствии в сплавах только метастабильного β -твердого раствора в виде равноосных зерен полиэдрической формы. Фиксация в структуре при закалке из β -области только β -фазы хорошо согласуется с рассчитанными значениями [Mo]_{экв} (табл. 1).

Полученный закалкой метастабильный β -твердый раствор в сплавах, согласно их положению на диаграмме $B_0 - M_d$, приведенной на рис. 3, при холодной деформации может деформироваться двойникованием и температура $M_{\rm H}$ у них действительно ниже комнатной.

Анализ изменения периодов решетки β -твердого раствора (a_{β}) в закаленных сплавах, рассчитанных из дифрактограмм (рис. 4), показал, что



Рис. 2. Структура закаленного сплава Т26N.



Рис. 4. Зависимость периода решетки β -фазы от [Mo]_{экв} закаленных сплавов.

период a_{β} возрастает с увеличением молибденового эквивалента (рис. 4), и минимальный период решетки в сплаве Ti26Nb (0.3283 нм) больше, чем рассчитанный для ОЦК решетки чистого титана при комнатной температуре – 0.3282 нм [17].

Увеличение периода решетки β -фазы в сплавах с ростом [Mo]_{экв}, по нашему мнению, связано с тем, что атомные радиусы легирующих элементов – $R_{\rm Nb} = 142.9$ пм; $R_{\rm Ta} = 143$ пм, $R_{\rm Zr} = 160.25$ пм; $R_{\rm Sn} = 162$ пм [18] больше, чем атомный радиус титана в ОЦК-решетке – 142.11 пм [19]).

Наличие в структуре исследуемых сплавов только метастабильного β -твердого раствора позволяет провести расчет их упругих характеристик, используя приведенные в методике формулы и соответствующие данные для сплавов на основе титана с ОЦК-решеткой (табл. 2, 3).

На рис. 5 представлены рассчитанные значения упругих констант *c*_{ij} для исследуемых сплавов с ОЦК-решеткой титана с учетом температурной поправки на 300 К (см. формулы 3–5).

Анализ величины рассчитанных значений упругих констант показал, что легирование двойного сплава T26N цирконием и/или оловом, танталом приводит преимущественно к увеличению значений c_{11} и c_{44} и снижению c_{12} по мере увеличения молибденового эквивалента сплава. Зависимость изменения упругих постоянных можно считать линейной с высоким уровнем коэффициента детерминации – R^2 (рис. 5). Полученные β-твердые растворы с ОЦК-решеткой являются упруго стабильными по критерию Борна (для кубической решетки: $c_{11}-c_{12} > 0$; $c_{11} + 2c_{12} > 0$; $c_{44} > 0$ [19]).

Рассчитанные для исследуемых сплавов упругие характеристики показаны на рис. 6. В качестве верхнего и нижнего предела значений *E* и *G* были выбраны значения по Фойгту и по Рейссу соответственно (расхождение их значений от среднего находится в пределах $\approx \pm 3\%$). В качестве верхнего и нижнего предела значений для коэффициента Пуассона были выбраны значения по Рейссу и по Фойгту соответственно (расхождение их значений от среднего находится в пределах $\approx \pm 0.5\%$).

Из полученных зависимостей видно, что с увеличением [Мо]_{экв} сплава величина объемного модуля упругости практически не изменяется (рис. 6а) и находится на уровне 124 ГПа, модуль Юнга и сдвига увеличиваются практически по линейному закону (рис. 6б, 6в) соответственно с минимальных значений 57 и 20 ГПа (сплав Ti26Nb) до максимальных значений 65 и 23 ГПа (сплав TN6Z), коэффициент Пуассона уменьшается с максимальной величины 0.424 (сплав Ti26Nb) до минимальной – 0.412 (сплав TN6Z) (рис. 6г). Увеличение значений модулей Е, G можно объяснить тем, что сила связи между атомами циркония и тантала больше, чем у титана. Об этом можно судить по параметру B_0 (для титана 2.79; ниобия 3.099; циркония 3.086; тантала 3.144 [5]). Однако у олова $B_0 = 2.283$ [5], т.е. меньше, чем у титана, а упругие модули сплава TNZS больше, чем сплава TN3Z, и причины этого пока не выяснены. Имеющиеся в литературе экспериментальные данные для закаленных сплавов системы Ti–Nb [7, 20–23], с близкой к исследуемым в работе сплавам стабильностью по [Mo]_{экв}, указывают на аналогичный характер влияния [Мо]_{экв} на изменение E, G, v, что и полученный в работе (рис. 6).

Исходя из полученных данных, нами были взяты рассчитанные коэффициенты Пуассона для определения значений модуля упругости сплавов при микроиндентировании по методу Оливера и Фарра.



Рис. 5. Зависимость расчетных значений c_{11} (a); c_{12} (б) и c_{44} (в) при 300 К от [Mo]_{экв} закаленных сплавов.

Полученные методом микроиндентирования значения контактного модуля упругости сплавов представлены на рис. 7.

Видно, что экспериментальные значения модуля упругости имеют хорошую количественную корреляцию с полученными нами расчетными значениями. Это подтверждает адекватность расчетных значений упругих характеристик β -твердого раствора титана исследуемых сплавов, полученных из первых принципов, и приемлемость использования их для определения контактного модуля упругости методом микроиндентирования с учетом расчетных значений коэффициента Пуассона.



Рис. 6. Зависимость расчетных значений *B* (а), *G* (б), *E* (в), ν (г) при 300 K от [Mo]_{экв} закаленных сплавов.



Рис. 7. Зависимость модуля упругости, полученного при микроиндентировании (Δ) и расчете (\bullet) от [Mo]_{экв} закаленных сплавов.

выводы

1. Сплавы Ti-26% Nb, Ti-26% Nb-3% Zr, Ti-26% Nb-6% Zr, Ti-26% Nb-3% Zr-1% Sn, Ti-26% Nb-3% Zr-1% Sn-0.7Ta после закалки из β -области сохраняют однофазное метастабильное β -состояние, которое, согласно положению сплавов на диаграмме $B_0 - M_d$, склонно к двойникованию при холодной деформации.

2. Проведен расчет упругих характеристик исследуемых сплавов (B, G, E, v) с использованием методики расчета из первых принципов упругих констант c_{ij} для кубических решеток элементов, входящих в сплавы, и учетом параметров взаимодействия легирующих элементов с титаном в двойных и тройных системах. Показано, что с повышением [Mo]_{экв} исследуемых сплавов наблюдается линейный рост G, E и снижение v.

3. С использованием рассчитанных коэффициентов Пуассона методом микроиндентирования определены экспериментальные значения модуля упругости сплавов, которые в пределах ошибки совпадают с расчетными значениями, что показывает адекватность используемой методики расчета упругих характеристик биосовместимых сплавов на основе β -твердого раствора титана систем Ti–Nb, Ti–Nb–Zr, Ti–Nb–Zr–Sn, Ti–Nb–Zr–Sn–Ta.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chen Q., Thouas G.A. Metallic implant biomaterials // Mater. Sci. Eng. R. 2015. V. 87. P. 1–57.
- Илларионов А.Г., Нежданов А.Г., Степанов С.И., Муллер-Камский Г., Попов А.А. Структурно-фазовое состояние и механические свойства биосовместимых сплавов различных классов на основе титана // ФММ. 2020. Т. 121. № 4. С. 411–417.

- 3. *Banerjee D., Williams J.C.* Perspectives on titanium science and technology // Acta Mater. 2013. V. 61. № 3. P. 844–879.
- Abdel-Hady M., Fuwa H., Hinoshita K., Kimura H., Shinzato Y., Morinaga M. Phase stability change with Zr content in β-type Ti–Nb alloys // Scripta Materialia. 2007. V. 57. P. 1000–1003.
- Abdel-Hady M., Hinoshita K., Morinaga M. General approach to phase stability and elastic properties of β-type Ti-alloys using electronic parameters // Scripta Mater. 2006. V. 55. P. 477–480.
- 6. Morinaga M. Alloy design based on molecular orbital method // Mater. Trans. 2016. V. 57. № 3. P. 213–226.
- Hermann R., Hermann H., Calin M., Büchner B., Eckert J. Elastic constants of single crystalline β-Ti₇₀Nb₃₀ // Scripta Mater. 2012. V. 66. P. 198–201.
- Majumdar P., Singh S.B., Chakraborty M. Elastic modulus of biomedical titanium alloys by nano-indentation and ultrasonic techniques—A comparative study // Mater. Sci. Eng. A. 2008. V. 489. P. 419–425.
- Marker C., Shang S.-L., Zhao J.-C., Liu Z.-K. Effects of alloying elements on the elastic properties of bcc Ti-X alloys from first-principles calculations // Computational Materials Science. 2018. V. 142. P. 215–226.
- Marker C., Shang S.-L., Zhao J.-C., Liu Z.-K. Elastic knowledge base of bcc Ti alloys from first-principles calculations and CALPHAD-based modeling // Comp. Mater. Sci. 2017. V. 140. P. 121–139.
- Jiang B., Wang Q., Wen D., Xu W., Chen G. Dong C., Sun L., Liaw P.K. Effects of Nb and Zr on structural stabilities of Ti-Mo-Sn-based alloys with low modulus // Mater. Sci. Eng. A. 2017. V. 687. P. 1–7.
- Mehjabeen A., Xu W., Qiu D., Qian M. Redefining the β-Phase Stability in Ti–Nb–Zr Alloys for Alloy Design and Microstructural Prediction // JOM. 2018. V. 70. № 10. P. 2254–2259.
- 13. Oliver W.C., Pharr G.M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology Pharr // J. Mater. Res. 2004. V. 19. № 1. P. 3–20.
- 14. Jeong H.W., Yoo Y.S., Lee Y.T., Park J.K. Elastic softening behavior of Ti-Nb single crystal near martensitic

transformation temperature // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. P. 063515.

- Tane M., Akita S., Nakano T., Hagihara K., Umakoshi Y., Niinomy M., Mori H., Nakajima H. Low Young's modulus of Ti-Nb-Ta-Zr alloys caused by softening in shear moduli c' and c₄₄ near lower limit of body-centered cubic phase stability// Scripta Materialia. 2008. V. 59. P. 669–672.
- Wu Z., Zhao E., Xiang H., Hao X., Liu X., Meng J. Crystal structures and elastic properties of superhard IrN2 and IrN3 from first principles // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 054115.
- 17. Aurelio G., Fernandez Guillertmet A., Cuello G.J. Metastable phases in Ti–V system: Part I. Neutron diffraction study and assessment of structural properties. // Met. and Mater. Trans. A. 2002. V. 33 A. May. P. 1307–1317.
- Miracle D.V., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // Acta Mater. 2017. V. 122. P. 448–511.
- Khrunyk Y.Y., Ehnert S., Grib S.V., Illarionov A.G., Stepanov S.I., Popov A.A., Ryzhkov M.A., Belikov S.V., Xu Z., Rupp F, Nüssler A.K. Synthesis and characterization of a novel biocompatible alloy, Ti–Nb–Zr–Ta–Sn // Intern. J. Molecular Sci. 2021. V. 22. № 19. P. 10611.
- Mouhat F, Coudert F.-X. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. P. 224104.
- Федотов С.Г., Константинов К.М., Кокнаев Р.Г., Синодова Е.П. Структура, свойства и распад мартенсита титаново-ниобиевых сплавов / В кн.: Сплавы титана с особыми свойствами. М.: Наука, 1982. С. 29–33.
- Илларионов А.Г., Гриб С.В., Илларионова С.М., Попов А.А. Связь структуры, фазового состава, физико-механических свойств в закаленных сплавах системы Ti–Nb // ФММ. 2019. Т. 120. № 2. С. 161– 168.
- Illarionov A.G., Grib S.V., Yurovskikh A.S. Scientific approaches to the development of titanium-based alloys for medical implants // Solid State Phenomena 2020. V. 299. P. 462–467.

_ СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ____ И ДИФФУЗИЯ

УДК 622.785

МАГНИТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМИРОВАННОЙ МЕДИЦИНСКОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ, ИЗГОТОВЛЕННОЙ НА ЛАЗЕРНОМ 3D ПРИНТЕРЕ

© 2022 г. Н. В. Казанцева^{*a*, *}, Ю. Н. Коэмец^{*a*, *b*}, Д. А. Шишкин^{*a*, *b*}, И. В. Ежов^{*a*}, Д. И. Давыдов^{*a*, *b*}, М. Б. Ригмант^{*a*}, А. В. Кочнев^{*a*}

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

> *e-mail: kazantseva@imp.uran.ru Поступила в редакцию 14.07.2022 г. После доработки 07.09.2022 г. Принята к публикации 27.09.2022 г.

Исследованы магнитные свойства и структура образцов из стали 316L, изготовленных по аддитивной технологии с использованием метода лазерного плавления (лазерного синтеза) из металлического порошка (ЛС). Обнаружено изменение магнитных свойств ЛС-образцов после скоростной деформации. В деформированных образцах обнаружены тонкие пластины α'-мартенсита. Обсуждается зависимость магнитных свойств от скорости деформации образцов из стали 316L, напечатанных методом 3*D*-печати.

Ключевые слова: 3*D*-печать, аустенитная сталь, магнитные свойства, структура **DOI:** 10.31857/S0015323022600885

введение

Нержавеющие стали используются для медицинских имплантатов и хирургических инструментов благодаря отличному сочетанию таких свойств, как прочность и коррозионная стойкость, а также низкая стоимость. Нержавеющая сталь 316L относится к классу стабильных аустенитных сталей, сохраняющих однофазный состав с парамагнитной у-фазой во всем диапазоне рабочих температур. Появление намагниченных изделий внутри человеческого тела является нежелательным процессом, поскольку любое воздействие магнитного поля вызывает беспокойство из-за потенциального перемещения имплантата внутри человеческого тела и возможного причинения вреда пациенту. Аддитивное производство изделий с использованием лазерного синтеза металлического порошка (ЛС, L-PBF) является перспективным методом производства персональных медицинских имплантатов. Однако сведения о магнитных свойствах образцов или имплантатов, изготовленных из аустенитной стали 316Л с помощью лазерного 3D-принтера, отсутствуют.

В обычных аустенитных сталях 300 класса ферромагнитная фаза δ-феррит практически не выявляется структурными методами ввиду ее небольшого количества. Другой ферромагнитной фазой в сталях этого класса является мартенсит деформации. В стали 316L наблюдают образование двух типов мартенсита: парамагнитного α'-мартенсита с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) кристаллической решеткой и ферромагнитного α'-мартенсита с объемно центрированной кубической (ОЦК) кристаллической решеткой. Наведенный деформацией α'-мартенсит вызывает охрупчивание материала, поэтому эта ферромагнитная фаза является нежелательной [1, 2]. Локальные участки, содержащие мартенсит деформации, служат источниками напряжений и являются участками предразрушения материала [3]. Трудность выявления таких областей в аустенитных сталях связана с малым процентным содержанием мартенситной фазы, как и в случае δ-феррита, затрудняет ее определение структурными методами.

Магнитные исследования обычных аустенитных сталей показали, что наличие ферромагнитных фаз типа δ -феррита или α '-мартенсита в значительной мере зависит от химического состава сплава, условий плавления и последующей термомеханической обработки [4, 5]. Фазовый состав стали 316L можно рассчитать по соотношению Cr_{eq}/Ni_{eq} с помощью диаграммы состояния Шеффлера (рис. 1) [6].



Рис. 1. Диаграмма Шеффлера [6].

В зависимости от отношения Cr_{eq}/Ni_{eq} микроструктура образца стали 316L может изменяться от полностью аустенитной до аустенитно-ферритной с ферритом на границах ячеек и дендритов [6]. Согласно псевдобинарной диаграмме Fe– Ni–Cr (рис. 2), величина $Cr_{eq}/Ni_{eq} = 1.71$ в стали 316L при быстром охлаждении достаточна для сохранения δ-феррита в аустенитной матрице [6].

Основной целью данной работы является исследование зависимости магнитных свойств от скорости деформации образцов из стали 316L, изготовленных методом лазерного синтеза металлического порошка (ЛС).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для исследования использовали сферический порошок стали 316L (ASTM F3184) медицинского назначения. Цилиндрические образцы длиной 70 мм и диаметром 15 мм были изготовлены на лазерном принтере Renishaw AM 400, мощность лазера 400 Вт. Химический состав порошка приведен в табл. 1.

Мощность лазера была уменьшена на 30% для изготовления пористого образца медицинского назначения. Магнитные исследования деформированных ЛС-образцов выполнены на вибромагнитометре Lake-Shore 7407 в магнитных полях до 9 кЭ. Плотность полученных образцов была измерена на аналитических весах OHAUS PR 224 методом гидростатического взвешивания и со-



Рис. 2. Fe-Ni-Cr псевдобинарная диаграмма [6].

ставила 7.946 ± 0.005 г/см³ (плотность стандартного литого образца ~8 г/см³). Деформация сжатием ЛС-образцов до 30% была выполнена при комнатной температуре с различными скоростями: $8 \times 10^{-4} c^{-1}$ (режим деформации 1); $3 \times 10^{-3} c^{-1}$ (режим деформации 2); $2 \times 10^{-2} c^{-1}$ (режим деформации 3).

Структурные исследования выполнены на просвечивающем электронном микроскопе Тесnai G2-30 Twin и сканирующем электронном микроскопе JSM 6490 с энергодисперсионным и волновым микроанализом Oxford Inca. Рентгенофазовый анализ выполнен на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в Си *К*α-излучении.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Магнитные измерения. Обычная нержавеющая сталь 316L имеет аустенитную ГЦК-структуру и немагнитна при комнатной температуре. Магнитные свойства 316L в решающей степени зависят от переходов между фазами ОЦК или ГЦК, поэтому фазовое ГЦК-ОЦК превращение может быть напрямую связанно с результирующими магнитными свойствами.

Изготовление материалов аддитивным методом с использованием лазерного синтеза металлического порошка имеет некоторые особенности. Установлено, что ЛС-материалы имеют не-

Таблица 1. Химический состав порошка стали 316L, мас. %

С	Si	Ν	Р	S	Cr	Мо	Ni	Mn	Fe
0.03	1.00	0.1	0.045	0.03	16.00-18.00	2.00-3.00	10.00-14.00	2.00	Осн.



Рис. 3. Петля магнитного гистерезиса в образце 3.

равновесную структуру с высокой плотностью дислокаций из-за высокой скорости охлаждения жидкого металла в процессе ЛС. Ранее было обнаружено, что образцы из аустенитной стали 316L, изготовленные по технологии ЛС, имеют ячеистодендритную структуру аустенитной ГЦК γ-фазы с высоким уровнем остаточных напряжений [7, 8].

В нашем исследовании рентгенофазовый анализ всех исследованных образцов не выявил каких-либо дополнительных дифракционных линий, кроме линий ГЦК ү-фазы. Этот факт может быть связан с ограниченной чувствительностью рентгеновского метода при малом количестве второй фазы или малом размере областей когерентного рассеяния этой фазы.

В отличие от структурных методов, магнитные методы позволяют определить наличие выделений магнитной фазы в объеме аустенитной матрицы от 0.05% [4]. Известно, что магнитные свойства обычно характеризуются петлями гистерезиса, что позволяет описать поведение материала при возбуждении внешним магнитным полем.

Петли магнитного гистерезиса наблюдали во всех исследованных образцах. Одна из петель магнитного гистерезиса представлена на рис. 3.

Таблица 2. Магнитные свойства исследованных сплавов

Режим	<i>Н</i> _с , Э	$J_{\rm r}$, Гс см 3 /г	J _s , Гс см ³ /г (<i>H</i> =1.5 кЭ)
ЛС	34	0.0012	0.047
(1)	113	0.0046	0.0526
(2)	118	0.0051	0.0546
(3)	139	0.0096	0.0711



Рис. 4. Участки петель гистерезиса вблизи H = 0 кЭ.

На рис. 4 показана область петель магнитного гистерезиса в исследованных образцах вблизи $H = 0 \ \kappa \Im$. В табл. 2 обобщены результаты магнитных измерений. Как видно из таблицы, в исходном образце присутствуют включения ферромагнитной фазы. По величине коэрцитивной силы это может быть фаза δ -феррита. Объемная намагниченность насыщения (J_s), взятая при $H = 1.5 \ \kappa \Im$, и остаточная намагниченность (J_r) также имеют свойственные δ -ферриту низкие значения.

Коэрцитивная сила H_c в аустенитно-ферритных сталях составляет около 5–15 Э, однако это значение может быть увеличено до 40 Э с уменьшением размера зерна или плотности дислокаций. Также H_c изменяется с химическим составом стали [9].

Известно, что некоторые магнитные характеристики материалов зависят от размера и морфологии магнитных выделений. Намагниченность насыщения (J_s) определяется химическим составом и распределением ионов в кристаллической решетке магнитной фазы. Температура Кюри зависит только от типа кристаллической решетки. В отличие от них, коэрцитивная сила (H_c) и остаточная намагниченность (J_r) материала зависят от морфологии фаз, остаточных упругих напряжений, размера и формы зерен.

Согласно нашим результатам, деформация влияет на магнитные свойства исследуемых образцов. После деформации наблюдается увеличение намагниченности насыщения (J_s) в ЛС-образцах. Чем выше скорость деформации, тем больше значение J_s . Это указывает на увеличение процентного содержания ферромагнитной фазы из-за распада аустенита при деформации. Остаточная намагниченность J_r также увеличивается с ростом скорости деформации, что может указывать на образование деформационного мартенсита. Наличие деформационного мартенсита подтверждается значением коэрцитивной силы (H_c), которая увеличилась в четыре раза.



Рис. 5. Температурная зависимость удельной намагниченности насыщения.

Результаты исследования температурной зависимости удельной намагниченности представлены на рис. 5. Отклонение от гладкого хода кривых удельной намагниченности указывает на магнитные переходы в исследуемых образцах. На рис. 5 на вставках показаны производные функции $\sigma(T)$, перегибы на графиках производных позволяют более точно определить температуры магнитных фазовых переходов, значения которых приведены в табл. 3.

В исходном ЛС-образце можно видеть два магнитных перехода. Переход при $T_{\rm C} \sim 1037$ К соответствует фазовому магнитному переходу между аустенитом и δ -ферритом в стали. Для чистого железа температура Кюри $T_{\rm C} \sim 770^{\circ}$ С (1043 K) [6]. Что касается перехода при $T_{\rm C} \approx 763$ К, мы предполагаем, что он может быть связан с присутствием в аустенитной стали ферромагнитного оксида. Согласно [10] температура Кюри оксида Fe₃O₄ составляет около 585°С (858 K), и ее можно изменить добавлением легирующих элементов, таких как Cr. Cr—Fe-шпинель (Fe(Fe_{1-n}Cr_n)₂O₄), в зависимости от содержания хрома температура Кюри может принимать значения из интервала 500-530°С, была найдена в [10].

В материалах для аддитивного производства оксиды могут быть унаследованы из исходного порошка. Сложные оксиды железа были обнаружены в порошке аустенитной стали после газового распыления. Авторы работы [11] обнаружили присутствие тонкой оксидной пленки, покрывающей частицу порошка аустенитной стали.

В ЛС-образцах после деформации можно видеть присутствие третьего магнитного переход

Таблица 3. Температуры магнитных переходов в исследованных образцах

Образец	Температура перехода							
Образец	<i>Т</i> _С , К	<i>Т</i> _С , К	<i>Т</i> _С , К					
ЛС	763	_	1037					
(1)	791	874	1013					
(2)	795	876	1031					
(3)	769	877	1020					



Рис. 6. Результаты исследования структуры исходного ЛС образца, ПЭМ: а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение в рефлексе (121)_{ощк}, оси зон [101]_{гщк} $\| [1-11]_{ощк}; в – электронограмма и расшифровка к (а), (б).$

 $(T_{\rm C} \sim 874-877 \text{ K})$, как мы полагаем, связанного с появлением мартенситом деформации α' .

Структурные исследования. Просвечивающую электронную микроскопию можно рассматривать как локальный метод анализа. Чтобы подтвердить магнитные результаты и обнаружить присутствие магнитных фаз в исследуемых образцах, мы проверили много участков в фольге. Области аустенита и δ-феррита наблюдали на просвечивающих электронных изображениях как исходных (ЛС), так и деформированных образцов. При этом области δ-феррита были обнаружены в локальных областях фольги и выглядели как тонкие кривые прослойки между зернами аустенита в дендритных областях (рис. 6, 7). Между фазами ОЦК (δ-феррита) и ГЦК (γ-фазы аустенита) выполняются ориентационные соотношения Курдюмова—Закса:

$$\begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} \text{ouk} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ \overline{1} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} \text{fuk}, \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \text{fuk} = \begin{pmatrix} 1 & \overline{1} & 0 \\ 1 & \overline{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \text{ouk}.$$



Рис. 7. Результаты исследования структуры деформированного образца (режим 3): (а) светлопольное изображение; (б) темнопольное изображение в рефлексе $(0-11)_{\Gamma \amalg K}$; (в) темнопольное изображение в рефлексе $(202)_{0\amalg K}$; (г) электронограмма к (а)–б), оси зон [111]_{ГШК} || [011]_{0∐K}.

Наличие мартенсита в деформированных образцах также подтверждается исследованиями ПЭМ. На рис. 8 показана мартенситная область ОЦК в деформированном образце (режим 2). Пластины ферромагнитной мартенситной α'-фазы имеют специфическую морфологию – наличие тонких пластин.

В литературе деформационный мартенсит наблюдали в обычной стали 316L как в литых, так и в пористых образцах, деформированных сжатием до 45% [12, 13]. В работе [12] авторы также не обнаружили дифракционных рефлексов мартенситной фазы на рентгенограммах; наличие деформационного мартенсита было подтверждено магнитными исследованиями по появлению петель магнитного гистерезиса в образцах после деформации. В пористом образце из стали 316L, полученном обычным способом, было обнаружено, что образование деформационного мартенсита начинается при сжатии только после 30% деформации. Пористый образец в нашем исследовании, изготовленный ЛС методом, также показал наличие мартенситного перехода при комнатной температуре при деформации при сжатии до 30%.

Однако влияние скорости деформации на образование деформационного мартенсита в ЛС об-



Рис. 8. Результаты исследования структуры деформированного образца (режим 2), ПЭМ, мартенситная область: а – светллопольное изображение; б – темнопольное изображение в рефлексе $(01-1)_{011}$, ось зоны $[100]_{011}$ || $[110]_{\Gamma 11}$; в – электронограмма и расшифровка к (а), (б).

разцах отличается от образцов стали 316L, полученной обычным способом литья, в которых увеличение скорости деформации приводит к подавлению мартенситного превращения [1]. Одной из возможных причин такого поведения может быть высокий уровень внутренних напряжений, наблюдаемый в ЛС образцах [7].

выводы

Проведено исследование магнитных свойств деформированных образцов, полученных их по-

рошка аустенитной стали 316L методом аддитивной лазерной печати.

Определены температуры магнитных фазовых переходов, коэрцитивная сила, намагниченность насыщения и остаточная намагниченность после деформации образцов сжатием с различными скоростями.

Обнаружена зависимость магнитных свойств ЛС образцов от скорости деформирования, связанная с образованием мартенсита деформации. Данные магнитных исследований подтверждены данными просвечивающей электронной микроскопии. Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 22-29-01514).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Sohrabi M.J., Naghizadeh M., Mirzadeh H. Deformation-induced martensite in austenitic stainless steels: A review // Archiv. Civil Mechan. Eng. 2020. V. 20. P. 124.
- Meszaros I., Prohaszka J. Magnetic investigation of the effect of α'-martensite on the properties of austenitic stainless steel // J. Mater. Proces. Techn. 2005. V. 161. P. 162–168.
- Rigmant M.B., Korkh M.K., Davydov D.I., Shishkin D.A., Korkh Y.V., Nichipuruk A.P., Kazantseva N.V. Methods for revealing deformation martensite in austenitic–ferritic steels // Russian J. Nondestructive Testing. 2015. V. 51. № 11. P. 680–691.
- Fofanov D., Riedner S. Magnetic properties of stainless steels: applications, opportunities and new developments (Proceedings of the 2011 World Stainless Steel Conference & Expo, Maastricht, The Netherlands, 29 November–1 December, 2011).
- Solomon N., Solomon I. Deformation induced martensite in AISI 316 stainless steel // Rev. Metal. 2010. V. 46. № 2. P. 121–128.
- Saluja R., Moeed K. The emphasis of phase transformations and alloying constituents on hot cracking susceptibility of type 304L and 316L stainless steel welds // Intern. J. Eng. Sci. Techn. 2012. V. 4. № 5. P. 2206–2212.

- 7. *Yadroitsev I., Yadroitsava I., Plessis A.D., MacDonald E.* Fundamentals of Laser Powder Bed Fusion of Metals. 2021. Elsevier.
- 8. *Bendel L.P., Shellock F.G., Stecke M.* The Effect of Mechanical Deformation on Magnetic Properties and MRI Artifacts of Type 304 and Type 316L Stainless Steel // JMRI. 1997. V. 7. № 6. P. 1170–1173.
- 9. *Kazantseva N.V., Stepanova N.N., Rigmant M.B.* Superalloys: Analysis and Control of Failure Process. 2018. Boca Raton, FL, USA, CRC Press.
- Hodel F., Macouin M., Trindade R.I.F., Araujo J.F.D.F., Respaud M., Meunier J.F., Cassayre L., Rousse S., Drigo L., Schorne-Pinto J. Magnetic Properties of Ferritchromite and Cr-Magnetite and Monitoring of Cr-Spinels Alteration in Ultramafic and Mafic Rocks // Geochemistry, Geophysics, Geosystems. 2020. P. 1–21.
- Riabov D., Hryha E., Rashidi M., Bengtsson S., Nyborg L. Effect of atomization on surface oxide composition in 316L stainless steel powders for additive manufacturing // Surf Interface Anal. 2020. V. 52. P. 1–13.
- Gradzka-Dahlke M., Waliszewski J. Analysis of Phase Transformation of Austenitic 316L Implant Steel during Compression // Defect and Diffusion Forum. 2009. V. 283–286. P. 285–290.
- Mumtaz K., Takahashi S., Echigoya J., Kamada Y., Zhang L.F., Kikuchi H., Ara K., Sato M. Magnetic measurements of martensitic transformation in austenitic stainless steel after room temperature rolling // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. P. 85–97.

____ СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ____ И ДИФФУЗИЯ

УДК 621.039.54

СУБСТРУКТУРА ДИСПЕРСИОННОГО U-0.09% Мо/АІ ТОПЛИВА С ВЫСОКИМ ВЫГОРАНИЕМ

© 2022 г. С. Г. Богданов^{а,} *, О. А. Голосов^b, А. Н. Пирогов^{а, c}, М. С. Лютикова^b, Н. В. Глушкова^b

^аИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия ^bИнститут реакторных материалов, а/я 29, Заречный, Свердловская обл., 624250 Россия

^сИнститут естественных наук и математики, ул. Куйбышева, 48, Екатеринбург, 620000 Россия

*e-mail: bsg@imp.uran.ru Поступила в редакцию 29.07.2022 г. После доработки 19.08.2022 г. Принята к публикации 03.10.2022 г.

При облучении дисперсионного U–Mo/Al топлива в нем наряду с образованием слоя взаимодействия (U,Mo)Al_x происходит формирование пор, содержащих газообразные продукты деления. Газовые поры образуются в частицах топлива, в слое (U,Mo)Al_x и в алюминиевой матрице вблизи слоя (U,Mo)Al_x. Обычно изучение структуры пор проводится с использованием оптической и растровой электронной микроскопии, что позволяет исследовать лишь весьма крупные поры: с размерами от десятых долей микрона и более. В данной работе установлено влияние выгорания и изохронного отжига в диапазоне температур 150–580°С на изменение субструктурных характеристик дисперсионного U–Mo/Al топлива. Значения характеристик определены на основании экспериментальных данных по малоугловому рассеянию нейтронов. Это позволило изучать субструктурные характеристики топлива в диапазоне от 1 до 50 нанометров.

Ключевые слова: U–Mo/Al топливо, выгорание, термообработка, скопления вакансий, газовые поры, частицы UAl₃, малоугловое рассеяние нейтронов

DOI: 10.31857/S0015323022601040

введение

Международная программа RERTR (Reduced enrichment for research and test reactors) ориентирована на использование в исследовательских и материаловелческих реакторах низкообогашенного урана (HOY, <20% U-235) вместо высокообогащенного урана (ВОУ). Результаты исследований регулярно представляются на международных конференциях. Последняя 41-ая конференция состоялась в 2021 г. [1]. Проблема ВОУ-НОУ связана с вопросами безопасности и политикой нераспространения атомного оружия. За сорок лет существования Программы ее участники добились значительных успехов. На сегодняшний день в мире перешли на НОУ более 70 исследовательских реакторов, а около 30 реакторов, использовавших ВОУ, были остановлены.

В рамках этой программы большое внимание уделяется разработке новых видов топлива. В середине девяностых годов было изготовлено и испытано дисперсионное уран-молибденовое топливо. В этом виде топлива одним из перспективных является дисперсионное топливо с составом U–0.09Mo/Al. Например, уран-молибденовое пластинчатое топливо высокой плотности с обо-

гащением до 20% планируется использовать на строящемся в Республике Корея Исследовательском реакторе мощностью 15 МВт.

Топливные элементы при работе подвергаются в активной зоне радиационным и температурным воздействиям. В результате этого в них происходят изменения на атомном и субструктурном уровнях. Целью нашей работы является установление субструктуры дисперсионного топлива U-0.09Mo/Al, подвергнутого облучению до высоких уровней выгорания и отжигам при температурах до 580°С. Исследование выполнено с помощью метода малоуглового рассеяния нейтронов. Облучения образцов проводили на реакторе ИВВ-2М (г. Заречный, Свердловской обл.).

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нами изучалось структурное и субструктурное состояние твэлов комбинированных тепловыделяющих сборок (ТВС) КМ003 и КМ004, испытанных в реакторе ИВВ-2М до среднего эквивалентного выгорания 40 и 60%, соответственно. Для увеличения массы исследуемого материала

Образец	D 0%	Температура отжига, °С										
	D , 70	20	150	200	250	300	350	400	450	500	550	580
G13	44.6	+										
G100	60.0	+										
G96	71.5	+	+		+	+	+		+		+	
G97	96.2	+										
G98	94.2	+	+	+	+		+	+	+		+	
G99	72.5	+								+	+	+

Таблица 1. Список исследованных образцов и температур отжига

каждый образец складывали в виде стопки из трех пластинок размером $40 \times 8 \times 1.35$ мм, вырезанных из участка твэла, находящегося на определенной высоте [2–4]. Каждая пластина представляла собой трехслойный сэндвич – сердечник из частиц сплава U-0.09Мо в алюминиевой матрице толщиной ~0.45 мм и две алюминиевых оболочки такой же толщины. Общая толщина слоя топлива в пучке составляла ~1.35 мм. Отметим, что для данного сплава это была оптимальная толщина образца. Из-за большого сечения поглощения нейтронов ураном-235 при большей толщине мы имели бы меньшую интенсивность рассеяния. Размер частиц топлива, распределенных в алюминиевой матрице, составлял от 63 до 160 мкм.

Из твэла ТВС КМ003 было вырезано 2 образца G13 и G100 соответственно из верха и центра твэла. Из твэла ТВС КМ004 были вырезаны образцы из 4 участков: из верха твэла (образец G96), из центра твэла (образец G97), из низа твэла (образец G99) и из участка твэла, непосредственно примыкающего к области образования вздутия оболочек (образец G98). В топливном сердечнике образца G98 имелись как отдельные газовые поры, так и их скопления, а также небольшие трещины длиной до 1.5-2 мм. Список образцов, выгорание (*B*) и температуры отжига приведены в табл. 1.

Эксперименты проводили на исследовательской ядерной установке ИВВ-2М (г. Заречный). В работе использовали дифрактометр малоуглового рассеяния нейтронов Д6 и порошковый дифрактометр Д3 с доступными интервалами векторов рассеяния в малых углах соответственно $q = 0.06-1.0 \text{ нм}^{-1}$ и $q = 0.6-6.0 \text{ нм}^{-1}$ ($q = 4\pi \sin\theta/\lambda$, $\lambda -$ длина волны нейтронов, $2\theta -$ угол рассеяния). Применение двух дифрактометров позволило регистрировать неоднородности размеров от 1 до 50 нм.

Исследования проводили в два этапа. Вначале были получены спектры малоуглового рассеяния нейтронов всех образцов до проведения термообработок. После этого три образца (G96, G98 и G99) подвергали ступенчатым отжигам в интервале температур T_{an} от 150 до 580°С с шагом 50–100°С. Время отжига составляло 1 ч. После каждого отжига проводили измерения сечений малоуглового рассеяния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Влияние выгорания. На рис. 1 приведены экспериментальные сечения малоуглового рассеяния нейтронов $d\Sigma/d\Omega$ в зависимости от волнового вектора *q* для некоторых образцов с различным выгоранием. Из анализа кривых следует, что с увеличением выгорания наблюдается изменение формы кривой $d\Sigma/d\Omega(q)$, выражающееся в следующем:

• В области векторов рассеяния q < 0.5 нм⁻¹ отмечается увеличение сечения $d\Sigma/d\Omega$ с возрастанием выгорания во всем исследуемом интервале значений q.

• На кривых рассеяния $d\Sigma/d\Omega(q)$ при выгораниях $B \le 96\%$ отмечается наличие пика с максимумом при $q_{\rm max} \cong 0.8$ нм⁻¹.

• Значения $d\Sigma/d\Omega$, соответствующие максимуму пика, возрастают в интервале выгораний от 33 до 78%.

• При выгораниях B > 78% величина пика уменьшается.

• На образце G98 с выгоранием $B \cong 97\%$ пик полностью отсутствует.

Влияние температуры отжига. На рис. 2–4 приведены кривые рассеяния нейтронов $d\Sigma/d\Omega(q)$ для образцов G96, G99 и G98 в зависимости от температуры отжига (приведены характерные зависимости для выборочных температур). На всех образцах с увеличением температуры отжига происходит изменение формы кривых $d\Sigma/d\Omega(q)$.

Образец G96. С повышением температуры отжига до $T_{an} \leq 300^{\circ}$ С на образце G96 наблюдается увеличение сечения d Σ /d Ω для векторов рассеяния q < 0.5 нм⁻¹. При этом положение пика и его интенсивность не изменяются. Повышение температуры отжига до 350°С приводит к некоторому уменьшению значений d Σ /d Ω в области малых



Рис. 1. Зависимость сечения малоуглового рассеяния нейтронов от волнового вектора для образцов после облучения с различным выгоранием *B*: a - G13, B = 45%; 6 - G96, B = 72%; B - G97; B = 96%; r - G98, B = 94%. Здесь и далее символы – эксперимент, линии – модельный расчет.



Рис. 2. Влияние температуры отжига образца G96 на вид кривых рассеяния: $a - T_{an} = 250^{\circ}$ С; $6 - T_{an} = 350^{\circ}$ С; $B - T_{an} = 450^{\circ}$ С; $r - T_{an} = 550^{\circ}$ С. Сечения при $T_{an} = 20^{\circ}$ С – см. рис. 16.

векторов рассеяния, но, практически не влияя на величину и положение пика. При дальнейшем повышении T_{an} до 450 и 550°С в области малых значений *q* вновь отмечается увеличение сечений рассеяния. Величина пика при этом уменьшается, а при максимальной температуре отжига пик полностью исчезает. В области *q* = 0.05–1.0 нм⁻¹ форма кривой d Σ /d Ω меняется. Она становится выпуклой (рис. 2).

Кроме этих изменений, на двух пластинах образца G96 после отжига при 550°С было отмечено образование вздутий оболочки. Вздутия образовались с одной стороны пластин и имели форму полусферы. На одном образце вздутие было диаметром ~4 мм, а его высота над оболочкой равнялась ~1.3 мм, на другом образце — диаметр вздутия ~1.5 мм, а его высота ~0.3 мм.

Образец G99. Было предположено, что исчезновение пика на кривой $d\Sigma/d\Omega(q)$ образца G96 могло иметь место при температуре ниже 550°С. Поэтому были проведены исследования образца G99, имеющего в ~1.5 раза большее выгорание по сравнению с образцом G96, на кривой которого после облучения также имелся пик в области $q_{\text{max}} \cong 0.8 \text{ нм}^{-1}$ (рис. 3а). Действительно, после отжига образца G99 в течение 1 ч при 500°С произошло исчезновение пика на кривой $d\Sigma/d\Omega(q)$, при этом форма кривой в области векторов рассеяния $q \leq 0.8 \text{ нм}^{-1}$



Рис. 3. Влияние температуры отжига на вид кривых рассеяния на образце G99: $a - T_{an} = 20^{\circ}$ C; $b - T_{an} = 550^{\circ}$ C; $r - T_{an} = 550^{\circ}$ C; $r - T_{an} = 550^{\circ}$ C.



Рис. 4. Влияние температуры отжига образца G98 на вид кривых рассеяния: $a - T_{an} = 200^{\circ}C$; $6 - T_{an} = 350^{\circ}C$; $B - T_{an} = 450^{\circ}C$; $r - T_{an} = 550^{\circ}C$. Сечения при $T_{an} = 20^{\circ}$, см. рис. 1г.

< 1.0 нм⁻¹ стала также выпуклой. Увеличение значений $d\Sigma/d\Omega$ и выпуклости кривой $d\Sigma/d\Omega(q)$ наблюдалось и при температурах отжига 550 и 580°С (рис. 3).

Образец G98.В этом случае кривые рассеяния аналогичны кривым, полученным на образцах G96 и G99 за исключением одного – отсутствие пика при $q_{\text{max}} \cong 0.8 \text{ нм}^{-1}$ (рис. 4).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Модели малоуглового рассеяния. Из вида кривых, представленных на рис. 1–4, можно заключить, что имеются два вида зависимостей экспериментальных сечений малоуглового рассеяния. Зависимости типа I — это относительно гладкие кривые. Зависимости типа II аналогичны зависимостям типа I, но с наличием пика в области вектора рассеяния $q \cong 0.8$ нм⁻¹. Такой вид кривых наблюдается практически на всех исследованных образцах (за исключением G98) в состоянии после облучения и после отжига при температурах ниже 500°С.

Для интерпретации полученных экспериментальных данных мы применили использованные нами ранее модели: эмпирическую интерполяционную формулу Дебая—Порода [5, 6] и модель степенного распределения сферических частиц



Рис. 5. Три компоненты модельного сечения рассеяния для образца G98, отожженного при $T_{\rm an} = 350^{\circ}$ C: *I* – сечение некогерентного рассеяния (0.04 см⁻¹); *2* – вклад от монодисперсных частиц размером 2 нк; *3* (линия) – сечения рассеяния от полидисперсных частиц со средним размером 7.8 нм, штриховая линия – сумма трех компонент, точки – экспериментальные величины.

по размерам в виде $(R_{\min}/R)^{3+\Delta}(R_{\min}-минималь-$ ный радиус частиц, Δ – подгоночный параметр) [7, 8]. Формула Дебая-Порода дает степенной закон рассеяния $I \sim q^{-n}$ на асимптотике (при $q \to \infty$) и отклонение от этого закона и тенденцию к насыщению в малых углах (см. кривую 2 на рис. 5). Здесь *n* – так называемый параметр Порода, связанный с фрактальной размерностью D_S соотношением $n = 6 - D_S$ и изменяющийся в пределах 3 < < n < 4. Для нефрактальных объектов n = 4. В другой модели степенной закон рассеяния $I \sim q^{-(4-\Delta)}$ наблюдается во всем интервале векторов рассеяния (кривая 3 на рис. 5). Используя в совокупности эти модели, нам удалось описать все экспериментальные кривые I типа. Подгоночными параметрами модельных функций были размер частиц, их концентрация, показатель степени *n* и величина некогерентной составляющей (подложка). Последняя всегда регистрируется в подобного рода измерениях и связана с диффузным рассеянием и некогерентным сечением рассеяния элементов.

Пик на кривых рассеяния в области $q \cong 0.8 \text{ нм}^{-1}$ не описывается приведенными выше моделями. Мы полагаем, что возникновение пика можно объяснить через механизм образования так называемых зон Гинье—Престона [9, 10]. Зоны Гинье— Престона образуются на начальных стадиях распада пересыщенных твердых растворов [11–13]. При нагреве или длительном отжиге зоны Гинье-Престона исчезают, и их место занимают выделения стабильной фазы.

В процессе работы топливного элемента в нем в большом количестве образуются газообразные продукты деления (ГПД), которые в дальнейшем могут группироваться в пары, тройки и т.д. и в конечном итоге образовывать поры. Предполагается, что процесс порообразования может проходить через механизм образования зон Гинье-Престона. Для определенности, будем считать, что процесс происходит в алюминиевой матрице. Ядро зоны представляет собой сферу радиуса R_1 , обогащенную атомами ГПД по сравнению с Al матрицей, в которой концентрация ГПД существенно ниже. Ядро окружено сферическим слоем радиуса $R_2 > R_1$. В этом слое плотность ГПД меньше чем в матрице. Так как мы не знаем составы ядра зоны и его окружения, то зададим их произвольно, с тем условием, чтобы заданные составы позволили количественно описать наблюдаемую картину рассеяния нейтронов. Предположим, что атомы Al занимают все узлы в оболочке зоны (сферического слоя между R_1 и R_2), а ядро зоны обогащено атомами ГПД и имеет состав $Al_{0.75}(Kr, Xe)_{0.25}$.

Представим, следуя [9, 10], дифференциальное сечение рассеяния нейтронов единицей объема образца, содержащего зоны Гинье–Престона, в виде:

$$d\Sigma/d\Omega = (4\pi R_2^3/3)C(\rho_0 - \rho_3)^2 \times \times \left[\exp(-q^2 R_1^2/10) - \exp(-q^2 R_2^2/10)\right]^2,$$
(1)

где *C* – объемная доля, занимаемая зонами, $\rho_0 \mu \rho_3$ плотность амплитуды рассеяния среды и ядра зоны соответственно, *q* – вектор рассеяния. Как видно из формулы (1), сечение рассеяния обращается в ноль при *q* = 0, имеет максимальное значение при некотором значении *q* = *q*_{max} и затем убывает с ростом *q*. Из условия $\partial(d\Sigma/d\Omega)/\partial q = 0$ при *q* = *q*_{max}, считая, что $2R_1 > R_2 > R_1$, получаем:

$$q_{\max}^2 = 20 \ln \left(\frac{R_2}{R_1} \right) \left(\frac{R_2^2 - R_1^2}{R_1^2} \right)^{-1}$$
 (2)

Приняв для оценок $R_2 = 1.8R_1$, получаем размеры зон Гинье–Престона: $R_1 = 2.9$ нм, $R_2 = 5.2$ нм. Из экспериментальных величины и положения пика следует, что эти размеры существенно не меняются при выгорании $B \le 96\%$ и кратковременных отжигах при $T_{an} < 500^{\circ}$ С.

Контраст. Причиной малоуглового рассеяния является разность плотностей амплитуд когерентного рассеяния между средой и неоднородностью, т.е. контраст р. Однако сам контраст не может быть определен из малоуглового эксперимента, а должен рассчитываться из априорных данных. В нашем случае это непростая задача. Мы имеем дело с композиционным материалом. Как уже указывалось выше, в процессе работы топливного элемента происходит образование точечных дефектов, вакансионных кластеров (неупорядоченных областей с повышенным со-

2022

Таблица 2. Субструктурные характеристики образца G98 после облучения и отжига при температурах $T_{an} \le 350^{\circ}$ С. Параметры имеют следующие значения: l - размер монодисперсных частиц, <math>c - их объемная доля, $D_{\rm S} - ф$ рактальная размерность, N - концентрация частиц, $2R_{\rm min} -$ минимальный размер полидисперсных частиц, $2\overline{R} - иx$ средний размер, $3 + \Delta -$ величина, определяющая распределение полидисперсных частиц по размерам $(R_{\rm min}/R)^{3+\Delta}$

<i>T</i> , °C		Mo	да 1		Мода 2					
	<i>l</i> , нм	c, %	D _S	<i>N</i> , см ⁻³	2 <i>R</i> _{min} , нм	$2\overline{R}$, нм	c, %	3+Δ	<i>N</i> , см ⁻³	
20	2.0	2	2	5×10^{18}	4	9.6	0.19	2.6	2×10^{14}	
150	2.4	1.7	2	2×10^{18}	4	9.6	0.14	2.6	1.5×10^{14}	
200	2.4	2	2	3×10^{18}	4	8.6	0.17	2.8	3×10^{14}	
250	2.0	1.2	2	3×10^{18}	4	8.6	0.25	2.8	4.5×10^{14}	
350	2.0	1.7	2	4×10^{18}	4	7.8	0.25	3.0	7.5×10^{14}	

держанием вакансий), газовых пор, могут возникать новые фазы, происходит накопление осколков деления и прочее. Эти компоненты могут являться центрами малоуглового рассеяния и находиться как в частицах топлива, так и в алюминиевой матрице и переходном слое между ними. Правда, следует отметить тот благоприятный фактор, что форма кривой рассеяния определяется размером (или размерами) неоднородностей и почти не зависит от контраста. С другой стороны, сечение рассеяния для данного размера и фиксированного *q* зависит от произведения $\rho^2 c$. Обычные значения контраста в нейтронном эксперименте составляют порядка $(1-10) \times 10^{10}$ см⁻². Неправильно оцененный контраст может привести к ошибке в определении концентрации частиц в разы. Но это почти не отразится на погрешности в определении размера неоднородности. По нашим оценкам она составляет около 20-30%.

Фазовый состав образцов и их кристаллографические параметры определены ранее в результате проведенного дифракционного исследования и опубликованы в [14, 15]. Там установлено, что кроме основных фаз U-0.09Мо и алюминия, в образцах присутствуют в небольших количествах фазы UAl₃ и Mo_{0.9}U_{0.1}. Мы использовали структурные данные и табличные амплитуды рассеяния элементов $b_{U5} = 10.5$, $b_{U8} = 8.41$, $b_{Al} = 3.45$, b_{мо} = 6.715 Ферми [16] для расчета плотности амплитуд когерентного рассеяния р_i с учетом обогащения и выгорания U₂₃₅ и температуры отжига образцов. Величины плотности амплитуд рассеяния составили: U-0.09Mo-4.06-4.28, Al-2.05-2.08, UAl₃ - 2.43-2.46, Мо_{0 9}U_{0 1} - 4.21-4.29 в единицах 10⁻¹² см.

Субструктурные параметры. Образец G98 выделяется из всех образцов, исследованных в настоящей работе. Он был вырезан вблизи зоны образования вздутий оболочек твэла ТВС КМ004 и характеризуется максимальным выгоранием. В нем не обнаружены зоны Гинье–Престона (рис. 4). Мы полагаем, что они исчезли в процессе облучения.

Из анализа полученных кривых следует, что с ростом температуры отжига сечения рассеяния несколько уменьшаются, так что при $T_{an} = 350^{\circ}$ С они принимают минимальные значения. При дальнейшем повышении температуры величина сечений возрастает. Это особенно заметно в интервале векторов $q \cong 0.2-0.6$ нм⁻¹, что приводит к изменению формы кривой рассеяния – она становится менее вогнутой (рис. 4в, 4г).

Расчет экспериментальных данных при $T_{\rm an} \leq$ ≤ 350°С был выполнен в рамках изложенной выше двухмодовой модели. На рис. 5 для примера показан вклад разных компонент в модельную кривую для образца G98, отожженного при $T_{\rm an} =$ = 350°С. Левая часть экспериментальных кривых характеризуется степенной зависимостью сечений рассеяния от вектора q. Она хорошо описывается полидисперсным набором частиц, подчиняющимся степенному закону распределения частиц по размерам $(R_{\min}/R)^{3+\Delta}$. На наш взгляд, разумно предположить, что эта ветвь кривой связана с рассеянием на порах. Они наблюдались в металлографических исследованиях на границе слоя взаимодействия (U, Mo)Al, между частицами топлива и алюминиевой матрицей [2-4]. Монодисперсными частицами, дающими вклад в среднюю часть экспериментальной кривой, предположительно являются вакансионные кластеры. Для полидисперсных частиц контраст принимался равным плотности амплитуд рассеяния фазы U-0.09Mo, а для монодисперсных - плотности амплитуд рассеяния алюминия.

Результаты расчета даны в табл. 2. Монодисперсные частицы (мода 1) имеют размер около 2 нм, а их объемная доля равна 1.5-2%. Плотность частиц составляет (2–5) × 10^{18} см⁻³. Полидисперсные частицы (мода 2) имеют минимальный размер 4 нм и концентрацию порядка нескольких

Образец	Температура отжига, °C	2 <i>R</i> _{min} , нм	$2\overline{R}$, нм	с, %	$3 + \Delta$	<i>N</i> , см ⁻³	С, %
G13	20	4	6.6	0.12	3.5	1.2×10^{15}	6
G100	20	4	7.0	0.19	3.3	1.2×10^{15}	8
G96	20	4	8.8	0.14	2.75	2.2×10^{14}	8
	150	4	8.8	0.14	2.75	2.2×10^{14}	9
	250	4	8.8	0.19	2.75	3×10^{14}	7.5
	300	4	8.8	0.14	2.75	2.2×10^{14}	10
	350	4	6.8	0.14	3.4	1.1×10^{15}	8
G97	20	4	10.3	0.12	2.5	1×10^{14}	3.5
G99	20	4	8.6	0.17	2.8	3×10^{14}	9

Таблица 3. Субструктурные характеристики образцов с зонами Гинье–Престона при *T*_{an} ≤ 350°С. *С* – объемная доля зон Гинье–Престона

Таблица 4. Субструктурные характеристики образцов, отожженных при температурах $T_{an} > 350^{\circ}$ С

Образец	T _{an} , °C	Мода 1				Мода 2			
		<i>l</i> , нм	c, %	D _S	<i>N</i> , см ⁻³	<i>l</i> , нм	c, %	D _S	<i>N</i> , см ⁻³
G96	450	3.5	1.9	2.0	8.5×10^{17}	50	0.9	2.0	1×10^{14}
	550	10	3.1	2.0	6×10^{16}	26	4.2	2.0	4.5×10^{15}
	500	10	4.6	2.0	9×10^{16}	60	1.7	2.0	1.5×10^{14}
G99	550	11	6.8	2.0	1×10^{17}	60	5.7	2.0	5×10^{14}
	580	11	5.7	2.0	8×10^{16}	60	9.1	2.4	8×10^{14}
	400	3	0.56	2.0	4×10^{17}	17	0.56	2.0	2×10^{14}
G98	450	7	0.75	2.0	4×10^{17}	70	1.9	2.0	1×10^{14}
	550	6	3.8	2.0	3×10^{17}	50	3.0	2.4	4.5×10^{14}

десятых долей процента. Они характеризуются степенным распределением по размерам, а средний размер равен 7–10 нм. Общее число этих частиц в единице объема образца составляет около $N = = (1-8) \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

Экспериментальные кривые с пиком вблизи $q \cong 0.8$ нм⁻¹ образцов, отожженных при $T_{\rm an} \le 300^{\circ}$ С, обрабатывали по двухмодовой модели: а) степенной закон распределения частиц по размерам и b) формула (1) Гинье–Престона. Результаты расчета приведены в табл.3. В первой модели минимальный размер частиц для всех образцов равен 4 нм, а средний – 7–10 нм. Объемная доля частиц составляет 0.1–0.2%, их концентрация – (1–10) × 10¹⁴ см⁻³, показатель степени, характеризующий распределение частиц по размерам – 2.5–3.5. Объемная доля зон Гинье–Престона составляет C = 6-10%.

Отжиг образцов при температурах $T_{\rm an} > 350^{\circ}{\rm C}$ приводит к заметному росту сечения рассеяния. Мы связываем этот факт с образованием кристал-

лической фазы UAl₃, наблюдаемой в дифракционных исследованиях [14, 15]. При обработке этих данных мы построили разностные кривые между сечениями при заданной (более высокой) температуре и сечениями, измеренными при $T_{\rm an} = 350^{\circ}{\rm C}$ (для образца G99 — при $T_{\rm an} = 20^{\circ}{\rm C}$). Эти разностные кривые характеризуют неоднородности, возникшие в образце при высокотемпературном отжиге. Начало зарождения этих частиц происходит при $T_{an} = 350^{\circ}$ С. При расчете использовали выражение в виде суммы двух интерполяционных функций Дебая-Порода. Как обычно, методом подбора определяли размеры, объемные доли неоднородностей и наклон кривых для каждого набора частиц. Результаты расчета даны в табл. 4. Мелкие частицы имеют размеры 3-10 нм, их объемная доля составляет от половины до семи процентов. Размер крупных частиц составляет 20-70 нм, их объемная доля – от половины до десяти процентов. Отмечается рост объемной доли и немонотонное изменение размера с температурой отжига.


Рис. 6. Размеры частиц (светлые точки) и выгорание (темные точки) для образцов в исходном состоянии (после облучения).

Концентрация мелких частиц составляет порядка $(1-10) \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, крупных – $(1-5) \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

При выполнении расчетов, как обычно, возникает вопрос о контрасте для этих неоднородностей. В [2, 4] установлено, что возникновение и рост кристаллической фазы UAl₃ с температурой происходит за счет аморфной фазы слоя взаимодействия частиц U-Мо с алюминиевой матрицей (U,Mo)Al_x, для которой плотность амплитуды рассеяния нам не известна. Если предположить, что она примерно такая же, как в алюминии $(\sim 2.1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2})$, то контраст составит всего $\sim 0.5 \times 10^{10} \, {\rm cm}^{-2}$. А этого недостаточно для получения сечений, близких к экспериментально наблюдаемым. Необходимо чтобы величина контраста была $(1.5-1.7) \times 10^{10}$ см⁻². Субструктурные данные, приведенные в табл. 4, получены для контраста 1.6×10^{10} см⁻².

Для всех образцов в исходном состоянии (после облучения) наблюдается связь между величиной выгорания и размером частиц. Это хорошо видно на рис. 6. По нашему мнению, это является косвенным свидетельством адекватности использованной модели. Центрами рассеяния являются скопления вакансий в частицах топлива. Рост кластеров происходит под облучением быстрыми нейтронами и зависит от плотности делений ядер урана. Максимальный размер частиц около 10 нм наблюдается на образцах с максимальным выгоранием G97 и G98, в то время как на образце G13, у которого выгорание в три раза меньше, размер частиц меньше на 30%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что структура облученного U-0.09Mo/Al топлива характеризуется наличием вакансионных кластеров, газовых пор и неоднородностей типа зон Гинье–Престона. Последние являются предшественниками образования газовых пор в алюминиевой матрице. При кратковременном отжиге, начиная с $T_{an} = 350^{\circ}$ С, происходит образование частиц кристаллической фазы UAl₃. Они характеризуются бимодальным распределением с размерами 3–10 и 30–70 нм. Суммарная объемная доля двух мод составляет от 3 до 15%. Содержание и размер частиц UAl₃ возрастают с выгоранием.

Выявлено, что зоны Гинье–Престона являются устойчивыми образованиями вплоть до ~500°С и выгорания 97%, начиная с которых они разрушаются с образованием газовых пор.

Результаты исследований в части измерений и обработки данных малоуглового рассеяния нейтронов получены с использованием УНУ "Нейтронный материаловедческий комплекс ИФМ" в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема "ПОТОК") и при поддержке Госконтракта FEUZ 2020-0051 между УрФУ и MBO РФ. Авторы глубоко признательны д. ф.-м. н. Э.3. Валиеву за помощь в проведении расчетов сечений рассеяния зонами Гинье–Престона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. RERTR-2021, International Meeting, April 20–22, 2021.
- Lukichev V.A., Aden V.G., Kartashev E.F., Golosov O.A., Semerikov V.B., Lyutikova M.S., Dyakov A.A., Meleshko A.V., Tchernyshov V.M., Enin A.A. In-pile tests and post-reactor examinations of fuel elements with uranium-molybdenum fuel of reduced enrichment // Transactions of the 8th International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management. Munich (Germany) March 21–24. 2004. P. 174–178.
- Golosov O.A., Lyutikova M.S., Semerikov V.B., Kartashev Ye.F., Lukichev V.A. The results of studying uraniummolybdenum fuel elements irradiated in the IVV-2M reactor to high burn-up values // Transaction of the 9th International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management. Budapest (Hungary). April 10–13. 2005.
- Голосов О.А., Лютикова М.С., Семериков В.Б., Карташев Е.Ф., Лукичев В.А. Результаты исследований твэлов с уран-молибденовым топливом, облученных в реакторе ИВВ-2М до высоких выгораний // Вопр. атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2007. Вып. 1(68– 69). С. 223–234.
- Bogdanov S.G., Valiev E.Z., Pirjgov A.N., Teplykh A.E. Ostoushko A.A., Udilov A.E. Magnetic and fractal properties of nanocryctalline LaMnO₃ // Phys. Met. Metal. 2001. V. 91. Suppl. 1. P. S229–S233.
- 6. Богданов С.Г., Валиев Э.З., Пирогов А.Н., Теплых А.Е., Остроушко А.А., Удилов А.Е. Малоугловое рассеяние нейтронов нанокристаллическим LaMnO₃ // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2002. № 11. С. 26–31.

- Bogdanov S.G., Goshchitskii B.N., Parkhomenko V.D. Small-Angle Neutron Scattering Investigation of the Substructure of Nickel Irradiated with Fast Neutrons // Physics of Met. Metal. 2014. V. 115. № 6. P. 566–569. https://doi.org/10.1134/S0031918X14060039
- Bogdanov S.G., Goshchitskii B.N., Parkhomenko V.D., Leontieva-Smirnova M.V., Chernov V.M. Small-Angle Neutron Scattering Investigation of the Nanostructure of Ferritic-Martensitic 12%-Chromium Steels // Phys. Solid State. 2014. V. 56. № 1. P. 1–13. https://doi.org/10.1134/S1063783414010065
- 9. *Гинье А*. Рентгенография кристаллов. М.: ГИФМЛ, 1967. 604 с.
- Уманский Я.С. Рентгенография металлов. М.: Металлургия, 1967. 235 с.
- 11. *Хачатурян Ф.Г.* Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 384 с.
- Preston G.D. The diffraction of X-rays by age-hardening aluminium copper alloys // Proc. Roy. Soc. 1938. V. A167. P. 526.

https://doi.org/10.1098/rspa.1938.0152

- 13. *Guinier A*. La diffraction des rayons X aux tres petits angles: application a l'etude de phenomenes ultramicroscopiques // Ann. Phys. 1939. V. 11. P. 161. https://doi.org/10.1051/anphys/193911120161
- 14. Golosov O.A., Semerikov V.B., TeplykhA.Ye., Lyutikova M.S., Kartashev V.A., Lukichev V.A. Investigation of dispersed U–Mo fuel after irradiation and isochronous annealing within a temperature range of 150–580°C by the neutron diffraction method // In: Translation of the 11th Internation Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM) and Meeting of the International Group on Reactor Reseach (IGORR). France. 11–15 March. 2007. P. 475–482.
- Голосов О.А., Лютикова М.С., Семериков В.Б., Теплых А.Е. Влияние выгорания и термического отжига на изменение структуры и структурных параметров дисперсионного уран-молибденового топлива // Атомная энергия. 2016. Т. 121. С. 208–213.
- Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1991. V. 49. P. 65–120.

___ СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ____ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.24'74'871:620.181

МАРТЕНСИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СПЛАВАХ ГЕЙСЛЕРА ПРИ ЗАМЕЩЕНИИ НИКЕЛЯ КОБАЛЬТОМ

© 2022 г. Ю. В. Калетина^{*a*, *}, Е. Г. Герасимов^{*a*, *b*}, А. Ю. Калетин^{*a*, *b*}, В. А. Казанцев^{*a*}

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

> *e-mail: kaletina@imp.uran.ru Поступила в редакцию 29.07.2022 г. После доработки 09.09.2022 г. Принята к публикации 14.09.2022 г.

Исследованы структурные и магнитные фазовые превращения в сплавах $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ и $Ni_{43}Co_4Mn_{42}In_{11}$ методами магнитометрии, дилатометрии и структурного анализа. Определены температуры структурного и магнитного переходов в сплаве $Ni_{43}Co_4Mn_{42}In_{11}$. Показано, что легирование кобальтом существенно увеличивает разность между температурой мартенситного превращения и температурой Кюри. Установлено, что мартенситное превращение в сплаве сопровождается большими скачками на температурных зависимостях линейного теплового расширения.

Ключевые слова: мартенситное превращение, сплавы Ni-Mn-In, магнитный переход, структура, мартенсит

DOI: 10.31857/S0015323022601039

введение

Разработка и изыскание новых оптимальных составов сплавов Гейслера связаны с перспективами их практического использования в рабочих элементах сенсорных, силовых и других высокотехнологичных устройств, а также в качестве магнитных датчиков и исполнительных механизмов [1, 2]. Такие сплавы обладают повышенной чувствительностью к изменению температуры, механического и магнитного воздействий.

В последнее десятилетие широко исследовали структурные превращения и функциональные характеристики сплавов Гейслера типа Ni₂MnGa [3-9]. В настоящее время повышенный интерес вызывают новые сплавы, не содержащие галлий, на основе Ni–Mn–Z (Z = In, Sn, Sb). В работах [6, 10] и наших исследованиях [11] показано, что в таких сплавах существуют широкие области концентраций, где наблюдается магнитное упорядочение и мартенситные превращения. Кроме того, мартенсит некоторых сплавов на основе Ni-Mn-In или Ni-Mn-Sn является парамагнитным или антиферромагнитным [6, 12–14]. В этих сплавах может быть реализовано индуцированное магнитным полем мартенситное превращение [11, 15]. Обратимые мартенситные превращения в сплавах Гейслера определяют их функциональные термоупругие и магнитоупругие свойства.

Сплавы на основе Ni–Co–Mn–In относятся к новому классу интеллектуальных материалов, сочетающих свойства ферромагнетиков с бездиффузионным мартенситным превращением. Фазовые превращения, вызванные воздействиями температуры, различных внешних нагрузок и магнитных полей сопровождаются проявлением эффекта памяти формы, магнитокалорического эффекта (МКЭ), большим магнитосопротивлением [2–4]. Существенное влияние кобальта на магнитные свойства сплавов Ni-Mn-X (X = In, Sn, Sb) было выявлено в работах [16–19]. Небольшое количество атомов кобальта, замещающих атомы никеля. приводит к возникновению стабильной антиферромагнитной фазы в мартенситном состоянии и смещению температуры метамагнитоструктурного перехода ферромагнитного аустенита в антиферромагнитный мартенсит под действием внешнего магнитного поля в область низких температур. Введение кобальта в качестве легирующего элемента определяется необходимостью повышения магнитного момента аустенитной фазы для увеличения магнитокалорического эффекта. В работе [20] в сплаве Ni₄₅Mn_{36.5}Co₅In_{13.5} прямым методом был измерен магнитокалорический эффект и показано, что значительный МКЭ наблюдается в области метамагнитоструктурного фазового перехода. Исследования четырехкомпонентных сплавов Ni-Co-Mn-Z демонстрируют



Рис. 1. Температурные зависимости амплитудной магнитной восприимчивости χ_{ac} для сплавов $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ и $Ni_{43}Co_4Mn_{42}In_{11}$ при нагреве и охлаждении (направление изменения температуры показано стрелками на кривых).

гигантский обратный магнитокалорический эффект [21–28], и их можно рассматривать в качестве перспективных материалов в технологии магнитного охлаждения.

Критические температуры фазовых переходов очень чувствительны к составу и могут значительно изменятся при замещении атомов никеля атомами кобальта. В связи с этим исследования влияния легирующих элементов на структурно-фазовые и магнитные переходы представляются актуальными. Объектом исследования в настоящей работе являются магнитоупорядоченные сплавы Гейслера на основе Ni-Mn-In и Ni-Co-Mn-In. Цель работы – исследовать влияние частичного замещения никеля кобальтом на фазовые магнитные и структурные переходы в сплавах.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования были выбраны сплавы Ni₄₇Mn₄₂In₁₁ и Ni₄₃Co₄Mn₄₂In₁₁. Сплав Ni₄₇Mn₄₂In₁₁

был получен методом электродуговой плавки, сплав $Ni_{43}Co_4Mn_{42}In_{11}$ — методом индукционной плавки в атмосфере аргона. После выплавки их гомогенизировали в вакууме при температуре 1173 К в течение длительного времени с последующей закалкой в воду, а затем вырезали образцы для структурных исследований и магнитных измерений.

Структурные исследования выполнены на оптическом микроскопе "Neophot-30" на шлифах после травления и на сканирующем электронном микроскопе "Quanta-200" с локальным микрорентгеноспектральным анализом. Использовали оборудование отдела электронной микроскопии ЦКП "Испытательного центра нанотехнологий и перспективных материалов" ИФМ УрО РАН.

Дилатометрические измерения проведены на образцах размером $5 \times 5 \times 5$ мм на дилатометре DL-1500RHP в интервале температур от 80 до 400 K при скорости нагрева 2 К/мин в атмосфере гелия.

Измерения амплитудной магнитной восприимчивости χ_{ac} проведены методом скомпенсированного трансформатора в диапазоне температур 78–350 К в переменном магнитном поле, синусоидально изменяющемся с частотой 80 Гц и амплитудой 4 Э. Магнитные измерения выполнены в секторе импульсных магнитных полей ИФМ УрО РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости амплитудной магнитной восприимчивости $\chi_{ac}(T)$ сплавов Ni₄₇Mn₄₂In₁₁ и Ni₄₃Co₄Mn₄₂In₁₁, измеренные при нагреве и охлаждении, представлены на рис. 1. Отчетливо видны аномалии при критических температурах, связанные с существованием структурных и магнитных фазовых превращений. Рентгеноструктурные исследования показали, что в высокотемпературной области исследуемые сплавы находятся в аустенитном состоянии и имеют кубическую кристаллическую решетку, упорядоченную по типу L2₁-фазы [29]. При охлаждении в сплавах сначала наблюдается магнитный переход в аустенитной фазе. При температуре Кюри (T_{CA}) наблюдается ферромагнитное упорядочение в аустените в обоих сплавах. В сплаве $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ температура Кюри аустенита 310 К, в сплаве $Ni_{43}Co_4Mn_{42}In_{11} - 408$ К. При дальнейшем охлаждении происходит мартенситное превращение, сопровождающееся перестройкой кристаллической решетки. Температуры мартенситного превращения (T_M) соответственно составили 300 К для Ni₄₇Mn₄₂In₁₁, 325 К – для Ni₄₃Co₄Mn₄₂In₁₁.

Для сплава Ni₄₇Mn₄₂In₁₁ температуры магнитного и структурного превращений близки друг другу и находятся в районе комнатной температуры (300–310 K). Для сплава Ni₄₃Co₄Mn₄₂In₁₁ температуры $T_{\rm M}$ и $T_{\rm CA}$ существенно различаются. Легирование кобальтом заметно увеличивает разность между температурой мартенситного превращения и температурой Кюри $\Delta T = T_{\rm CA} - T_{\rm M}$. Так, в сплаве Ni₄₇Mn₄₂In₁₁ ΔT составляет 10 K, а в сплаве Ni₄₃Co₄Mn₄₂In₁₁ – 83 K. В сплаве Ni₄₃Co₄Mn₄₂In₁₁ мартенситный переход растянут, гистерезис составляет 37 К. Температурный гистерезис мартенситного превращения в сплаве Ni₄₇Mn₄₂In₁₁ – 11 K.

Зависимость коэффициента линейного расширения (КТР) сплава Ni₄₃Co₄Mn₄₂In₁₁ от температуры при нагреве и охлаждении показана на рис. 2. На температурной зависимости КТР $\alpha(T)$ при нагреве отчетливо наблюдаются два пика при T = 347 и T = 356 К. В области критических температур магнитного фазового перехода на температурной зависимости КТР $\alpha(T)$ также существует аномалия, но значительно меньшая по величине. Наличие пиков на кривых (рис. 2) позволяет сделать предположение о том, что в исследуемом сплаве Ni₄₃Co₄Mn₄₂In₁₁ могут наблюдаться различные морфологические и ориентационные типы мартенсита. Это подтверждают структурные исследования.

Структура сплава Ni₄₃Co₄Mn₄₂In₁₁ после отжига показана на рис. 3. На поверхности шлифов хорошо выявляется мартенситный рельеф, который представляет собой полосы, сформированные из тонких мартенситных кристаллов с параллельными гранями, а также из кристаллов мартенсита клиновидной формы (рис. 3а, 3б). В структуре сплава Ni₄₃Co₄Mn₄₂In₁₁ присутствует тонкопластинчатый мартенсит в виде тонких протяженных кристаллов, которые сгруппированы в пакеты. Мартенситные пакеты разориентированы друг относительно друга на определенный угол. В структуре наблюдаются растущие клиновидные мартенситные кристаллы с заостренными концами (рис. 3б), а также встречаются отдельные кристаллы линзовидной формы. На рис. 3б хорошо видна внутренняя структура мартенсита, состоящая из двойников.

Электронно-микроскопическое изображение тонкой структуры сплава $Ni_{43}Co_4Mn_{42}In_{11}$ представлено на рис. Зв. Образующаяся мартенситная фаза упорядочена. Кристаллографические особенности структуры мартенсита в четырехкомпонентном сплаве Гейслера $Ni_{43}Co_4Mn_{42}In_{11}$ подробно рассмотрены нами в работе [30]. Было показано, что после отжига сплав имеет морфологически сложную мартенситную структуру, идентификация ко-



Рис. 2. Зависимость коэффициента линейного расширения от температуры при нагреве (закрытые символы) и охлаждении (открытые символы) сплава $Ni_{43}Co_4Mn_{42}In_{11}$.

торой затруднена. Проведенный нами кристаллографический анализ тонкой структуры сплава $Ni_{43}Co_4Mn_{42}In_{11}$ после отжига показал, что при охлаждении наблюдается прямое мартенситное превращение с образованием модулированного мартенсита 14M, имеющего пластинчатую структуру, состоящую из тонких параллельных пластин, ориентированных по плоскостям (001) [30]. Было установлено что исходная аустенитная фаза $L2_1$ с учетом превращения $L2_1 \rightarrow 14M$ связана с мартенситом ориентационными соотношениями:

$$(110)_{L2_1} \parallel (001)_{14M}, \ [\overline{1}10]_{L2_1} \parallel [100]_{14M}.$$

Однако кроме мартенсита 14*M* в сплаве образуется другой тип мартенсита, а именно, мартенсит с внутренне двойникованной структурой, которая принципиально отличается от структуры модулированного мартенсита 14*M* иной габитусной плоскостью. Для двойникованного мартенсита в координатах двух фаз были определены индексы общего полюса, возможно, близкого к габитусной плоскости, которые составляют соотношение: $(\overline{112})L2_1 || (\overline{223})14M$.

Ранее в работах [29, 31, 32] нами было установлено, что в сплаве $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ при охлаждении мартенситное превращение идет с образованием модулированного мартенсита 14*M*, на фоне аустенитной матрицы *L*2₁ фазы хорошо выявляются кристаллы модулированного мартенсита. Замещение атомов никеля атомами кобальта в системе Ni-Mn-In приводит к образованию, помимо модулированного 14*M* мартенсита, иного морфологического вида – двойникованного мартенсита.



Рис. 3. Микроструктура сплава $Ni_{43}Co_4Mn_{42}In_{11}$ после отжига.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С применением методов структурного анализа, дилатометрии и магнитометрии исследованы структурные и магнитные фазовые переходы в сплавах $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ и $Ni_{43}Co_4Mn_{42}In_{11}$.

Показано, что в сплаве Ni₄₃Co₄Mn₄₂In₁₁ при охлаждении в аустенитной фазе при T = 408 К наблюдается ферромагнитное превращение, затем при T = 325 К происходит мартенситное превращение ферромагнитной аустенитной фазы в очень слабо магнитную мартенситную фазу, сопровождающееся скачкообразным изменением коэффициента линейного расширения α , достигающим $\alpha \approx 140 \times 10^6$ град⁻¹.

Установлено, что частичное замещение атомов никеля кобальтом в системе Ni–Mn–In приводит к существенному повышению температуры как магнитного, так и мартенситного превращения.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (темы "Структура" г.р. № 122021000033-2, "Давление" г.р. № 122021000032-5) при частичной поддержке РФФИ (проект № 20-03-00056).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ullakko K., Huang J.K., Kantner C., OHandley R.C., Kokorin V.V. Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystals // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. P. 1966.
- Васильев А.Н., Бучельников В.Д., Такаги Т., Ховайло В.В., Эстрин Э.И. Ферромагнетики с памятью формы // УФН. 2003. Т. 173. № 6. С. 577–608.
- Бучельников В.Д., Васильев А.Н., Коледов В.В., Ховайло В.В., Таскаев С.В., Шавров В.Г. Магнитные сплавы с памятью формы: фазовые переходы и функциональные свойства // УФН. 2006. Т. 176. № 8. С. 900–906.
- 4. Счастливцев В.М., Калетина Ю.В., Фокина Е.А. Мартенситное превращение в магнитном поле. Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 322 с.
- 5. Коуров Н.И., Королев А.В., Пушин В.Г., Коледов В.В., Шавров В.Г., Ховайло В.В. Электрические и магнитные свойства быстрозакаленного сплава Ni_{2.16}Mn_{0.84}Ga с эффектом памяти формы // ФММ. 2005. Т. 99. № 4. С. 38–44.
- Коуров Н.И., Пушин В.Г., Королев А.В., Казанцев В.А., Марченкова Е.Б., Уксусников А.Н. Влияние интенсивной пластической деформации на структуру и свойства сплава Ni_{2.16}Mn_{0.84}Ga // ФММ. 2007. Т. 103. № 3. С. 280–287.
- Marioni M.A., O'Handley R.C., Allen S.M., Hall S.R., Paul D.I., Richard M.L., Feuchtwanger J., Peterson B.W., Chambers J.M., Techapiesancharoenkij R. The ferromagnetic shape-memory effect in Ni–Mn–Ga // J. Magn. Magn. Mater. 2005. V. 290–291. P. 35–41.
- Krenke T., Duman E., Acet M., Wassermann E.F., Moya X., Manosa L., Planes A., Suard E., Ouladdiaf B. Magnetic superelasticity and inverse magnetocaloric effect in Ni-Mn-In // Phys. Rev. B. 2007. 75. P. 104414-6.
- 9. Planes A., Manosa L., Acet M. Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferro-

magnetic Heusler alloys // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 233201-29.

- Buchelnikov V.D., Sokolovskiy V.V. Magnetocaloric Effect in Ni– Mn– X (X = Ga, In, Sn, Sb) Heusler Alloys // Phys. Met. Metal. 2011. V. 112. № 7. P. 633–665.
- 11. *Калетина Ю.В., Герасимов Е.Г.* Мартенситные превращения и магнитные свойства в нестехиометрических сплавах Ni-Mn-In // ФТТ. 2014. № 8. С. 1583–1588.
- Karaca H.E., Karaman I., Basaran B., Ren Y., Chumlyakov Y.I., Maier H.J. Magnetic field-induced phase transformation in NiMnCoIn magnetic shape-memory alloys—a new actuation mechanism with large work output //Adv. Funct. Mater. 2009. V. 19. P. 983–998.
- Krenke T., Duman E., Acet M., Wassermann E.F., Moya X., Mañosa L., Planes A. Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni–Mn–Sn alloys // Nature Mater. 2005. V. 4. P. 450–454.
- Счастливцев В.М., Калетина Ю.В., Фокина Е.А., Казанцев В.А. Мартенситные и магнитные превращения в сплавах системы Ni-Mn-In // ФММ. 2011. Т. 112. № 1. С. 64-74.
- 15. Калетина Ю.В., Герасимов Е.Г., Счастливцев В.М., Фокина Е.А., Терентьев П.Б. Индуцированные магнитным полем мартенситные превращения в сплавах $Ni_{47-x}Mn_{42+x}In_{11}$ (0 ≤ x ≤ 2) // ФММ. 2013. Т. 114. № 10. С. 911–918.
- Kainuma R., Imaho Y., Ito W., Sutou Y., Morito H., Okamoto S., Kitakami O., Oikawa K., Fujita A., Kanomata T., Ishida K. Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation // Nature 2006. V. 439. P. 957–960.
- Kainuma R., Imano Y., Ito W., Morito H., Sutou Y., Oikawa K., Fujita A., Ishida K. Metamagnetic shape memory effect in a Heusler type Ni₄₃Co₇Mn₃₉Sn₁₁ crystalline alloy // J. Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 192513.
- Yu S.Y., Ma L., Liu G.D., Liu Z.H., Chen J.L., Cao Z.X., Wu G.H., Zhang B., Zhang X.X. Magnetic field-induced martensitic transformation and large magnetoresistance in NiCoMnSb alloys // J. Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 242501.
- Nayak A.K., Suresh K.G., Nigam A.K. Observation of enhanced exchange bias behaviour in NiCoMnSb Heusler alloys // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. P.115004-5.
- Buchelnikov V.D., Taskaev S.V., Drobosyuk M.O., Sokolovskiy V.V., Koledov V.V., Khovaylo V.V., Shavrov V.G., Fediy A.A. Magnetocaloric effect in Ni-Mn-Ga and Ni-Co-Mn-In Heusler alloys // In Abstracts of MRS Fall Meeting (Boston, USA, 2009. P. 92–99).
- 21. Modak R., Raja M.M., Srinivasan A. Enhanced magneto-caloric effect upon Co substitution in Ni-Mn-Sn

thin films // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 448. P. 146–152.

- Huang L., Cong D.Y., Suo H.L., Wang Y.D. Giant magnetic refrigeration capacity near room temperature in Ni₄₀Co₁₀Mn₄₀Sn₁₀ multifunctional alloy // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. P. 132407.
- Chen L., Hu F.X., Wang J., Bao L.F., Sun J.R., Shen B.G., Yin J.H., Pan L.Q. Magnetoresistance and magnetocaloric properties involving strong metamagnetic behavior in Fe-doped Ni₄₅(Co_{1 - x}Fe_x)₅Mn_{36.6}In_{13.4} alloys // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. P. 12401.
- Fabbrici S., Kamarad J., Arnold Z., Casoli F., Paoluzi A., Bolzoni F., Cabassi R., Solzi M., Porcari G., Pernechele C., Albertini F. From direct to inverse giant magnetocaloric effect in Co-doped NiMnGa multifunctional alloys // Acta Mater. 2011. V. 59. P. 412–419.
- Paramanik T., Das I. Near room temperature giant magnetocaloric effect and giant negative magnetoresistance in Co, Ga substituted Ni–Mn–In Heusler alloy // J. Alloys Compd. 2016. V. 654. P. 399–403.
- Bruno N.M., Huang Y.J., Dennis C.L., Li J.G., Shull R.D., Ross J.H., Chumlyakov Y.I., Karaman I. Effect of grain constraint on the field requirements for magnetocaloric effect in Ni₄₅Co₅Mn₄₀Sn₁₀ melt-spun ribbons // J. Appl. Phys. 2016. V. 120. P. 075101.
- 27. *Kihara T., Xu X., Ito W., Kainuma R., Tokunaga M.* Direct measurements of inverse magnetocaloric effects in metamagnetic shape-memory alloy NiCoMnIn // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. P. 214409.
- Sokolovskiy V.V., Entel P., Buchelnikov V.D., Gruner M.E. Achieving large magnetocaloric effects in Co-and Crsubstituted Heusler alloys: Predictions from firstprinciples and Monte Carlo studies // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. P. 220409.
- Калетина Ю.В., Фролова Н.Ю., Гундырев В.М., Калетин А.Ю. Фазовые превращения и структура сплавов Ni–Mn–In при изменении соотношения Ni/Mn // ФТТ. 2016. Т. 58. Вып. 8. С. 1606–1613.
- 30. Калетина Ю.В., Кабанова И.Г., Калетин А.Ю. Структура и кристаллографические особенности мартенсита в сплаве Ni–Co–Mn–In // ΦMM. 2021. Т. 122. № 9. С. 940–947.
- Калетина Ю.В., И.Г. Кабанова, Фролова Н.Ю., Калетин А.Ю. Кристаллографические особенности структуры мартенсита сплава Ni₄₇Mn₄₂In₁₁ // ФТТ. 2017. Т. 59. № 10. С. 1984–1991.
- 32. Калетина Ю.В., Кабанова И.Г., Фролова Н.Ю., Гундырев В.М., Калетин А.Ю. Кристаллографические особенности структуры мартенсита в сплаве Ni₄₇Mn₄₂In₁₁ после прямого и обратного фазового превращения // ФММ. 2018. Т. 119. № 4. С. 402– 406.

_____ СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ____ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.017.15

ЭВОЛЮЦИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА СПЛАВА КАНТОРА CoCrFeNiMn ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ОТЖИГЕ

© 2022 г. Д. Ю. Ковалев^{а,} *, А. С. Рогачев^а, Н. А. Кочетов^а, С. Г. Вадченко^а

^аИнститут структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН (ИСМАН), ул. акад. Осипьяна, 8, Черноголовка, 142432 Россия

> *e-mail: kovalev@ism.ac.ru Поступила в редакцию 28.06.2022 г. После доработки 29.09.2022 г. Принята к публикации 04.10.2022 г.

Проведены исследования термической стабильности при длительном отжиге в течение 30 суток в температурном интервале 873–1273 К высокоэнтропийного сплава Кантора CoCrFeNiMn, полученного механическим сплавлением порошков металлов в планетарной мельнице. На основе данных рентгенофазового и микроструктурного анализов, установлено, что при изотермическом отжиге происходит изменение фазового состава сплава. Отжиг при 873 и 1073 К приводит к выделению из ГЦК-твердого раствора интерметаллидной σ-фазы, обогащенной хромом. При 1073 и 1273 К наблюдается распад гомогенного ГЦК-твердого раствора с образованием твердых растворов, сохраняющих исходную ГЦК-структуру, но отличающихся по элементному составу.

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплав, механическое сплавление, CoCrFeNiMn, термическая стабильность

DOI: 10.31857/S0015323022600794

введение

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС), содержашие пять или более металлов в эквиатомном или близком к нему соотношении, являются неупорядоченными твердыми растворами замещения на основе плотнейших ОЦК или ГЦК-упаковок [1]. Образование термодинамически устойчивых многоэлементных твердых растворов замещения с простыми структурными типами становится возможным благодаря высокому значению конфигурационной энтропии $S_{\rm conf}$ > 13 Дж/моль К, которая понижает свободную энергию системы [2]. Кристаллическая структура ВЭС на основе атомов разнородных элементов, имеющих различную концентрацию валентных электронов и атомные радиусы, существенно искажена. Это приводит к изменению физико-химических и механических свойств ВЭС по сравнению с классическими легированными металлическими сплавами. Свойства и перспективы применения ВЭС рассмотрены в обзорах [3-6] и монографиях [7-9]. Повышенный уровень высокотемпературной прочности и возможность дисперсионного упрочнения делают перспективным применение ВЭС в изделиях, эксплуатируемых при высоких температурах.

Классическим методом получения ВЭС является кристаллизация многокомпонентных расплавов. Именно таким способом был получен один из первых ВЭС – сплав Кантора $Fe_{20}Cr_{20}Mn_{20}Ni_{20}Co_{20}$ [10]. Вторым, подходом к синтезу ВЭС является высокоэнергетическая механическая обработка (ВЭМО) смеси элементарных порошков. При ВЭМО происходят повторяющиеся процессы деформации и разрушения частиц порошка и их холодной сварки. Метод позволяет получать химически гомогенные порошковые ВЭС, которые консолидируются методом искрового плазменного спекания (ИПС) [11–13].

Среди многообразия составов ВЭС, внимание привлекает семейство на основе 3d-переходных металлов CoCrFeNiX, где X = Al, Ti, Cu, V или Mn. Базой таких сплавов является неупорядоченный твердый раствор замещения с ГЦК-структурой CoCrFeNi. Элементы группы железа имеют схожее электронное строение и близкие атомные радиусы, удовлетворяющие размерному критерию Юм-Розери. Проблема стабильности высокоэнтропийных фаз начала обсуждаться вскоре после открытия ВЭС [14]. Во многих работах базовый четырехкомпонентный сплав рассматривался как термически стабильный [15-18]. Введение пятого элемента – Мп в базовый сплав Со-CrFeNi должно повышать стабильность ВЭС за счет роста энтропийного фактора. Однако возрастание искажений кристаллической структуры вследствие большего атомного радиуса Mn по

сравнению с другими элементами [19] может приводить к обратной тенденции — снижению стабильности сплава CoCrFeNiMn. Известен ряд работ, посвящённых термической стабильности этого сплава.

Первые результаты свидетельствовали о стабильности сплава CoCrFeNiMn. Литой сплав оставался ГЦК-твердым раствором после отжигов при 1273К в течение 3 сут [20], при 1473 К в течение 1—2 сут [21], при 1473 К в течение 2 ч [22]. В сплаве CoCrFeNiMn, полученном высокоэнергетической механической обработкой с последующим ИПС, ГЦК-твердый раствор сохранял стабильность в течение 4 сут отжига в температурном интервале 1073—1373 К [23, 24].

Вместе с тем в ряде исследований получены доказательства нестабильности сплава CoCrFeNiMn. Так, в литом сплаве, подвергнутом интенсивной пластической деформации кручением и отжигу при 723 К [25], обнаружены наноразмерные фазы на основе NiMn и Cr, образовавшиеся в матрице уже после 5 мин нагрева. Доля этих фаз возрастала с увеличением времени отжига. После высокотемпературного растяжения сплава при 1073 К наблюдалось образование включений, обогащенных хромом [26]. Вывод о нестабильности однофазного сплава CoCrFeNiMn был сделан в работе [27] на основании результатов, полученных при отжиге в течение 125, 250, 500 и 1000 ч при 973 К литого закаленного сплава. В образцах после 500 и 1000 ч отжига обнаружены включения σ-фазы на основе хрома. Длительный 500-суточный отжиг сплава Кантора, полученного электродуговым плавлением, проведен в работе [28]. Было установлено, что после 500 сут при 973 К в ГЦК-матрице также образовались включения σ-фазы на основе хрома, а при 1173К сплав оставался однофазным. В работе [29] был сделан вывод о существенном влиянии размера зерна и температуры на процессы выделения вторичных фаз из высокоэнтропийного сплава CoCrFeNiMn. В крупнозернистом сплаве вторичные фазы образуются намного медленнее, чем в мелкозернистом сплаве или в сплаве после пластической деформации. Кроме того, фаза ГЦК-твердого раствора распадается при относительно низких температурах отжига, а при более высокой температуре сплав термически стабилен. Выделение обогащенной хромом сигма фазы из холодно катанного литого сплава CoCrFeNiMn при отжиге в течение одного часа в интервале температур 773-973 К было обнаружено в работе [30]. Формирование обогащенных хромом ОЦК и сигма фаз при отжиге в течение от 1 до 50 ч в интервале 873-1173 К отмечалось в [31], причем объемная доля сигма фазы, увеличивалась с 2 до 7% с увеличением продолжительности отжига.

Таблица 1. Характеристика исходных порошков

Металл	Марка	Чистота, %	Размер частиц, мкм
Со	ПК-1у	>99.35	<70
Cr	ПХ-1М	>98.5	<125
Fe	P-10	>99.9	3
Ni	НПЭ-1	>99.5	150
Mn	MP10	>99.7	<400

Таким образом, способ получения ВЭС может играть ключевую роль в термической стабильности сплава. В отличие от литых сплавов стабильность механосинтезированного сплава CoCrFeNiMn менее изучена. В работе [13] исследовали термическую стабильность сплава Кантора, полученного высокоэнергетической обработкой эквиатомной смеси порошков в планетарной мельнице. Ступенчатый отжиг порошка сплава при 873, 1073 и 1273 К суммарной длительностью 6 ч, не приводил к распаду ГЦК-твердого раствора. Вместе с тем, в сплаве, полученном консолидацией методом ИПС при 1073 К в течение 10 мин, наблюдали распад матричного ГЦК-твердого раствора и выделение субмикронных включений, обогащенных Cr и Mn. Принимая во внимание необходимость сохранения свойств сплава при эксплуатации в условиях повышенных температурах, важным представляется установление возможного изменения фазового состава ВЭС при длительном отжиге. Цель работы – исследование фазового состава высокоэнтропийного сплава Со-CrFeNiMn. полученного методом высокоэнергетической механической обработки, после продолжительного изотермического отжига.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных материалов использовали порошки металлов, характеристики которых приведены в табл. 1.

Порошки металлов смешивали в эквиатомном соотношении для получения состава CoCrFeNiMn. Высокоэнергетическую механическую обработку смесей проводили в шаровой планетарной мельнице АГО-2 в воздушной среде. Отношение массы шаров (сталь ШХ15) к массе смеси составляло 20 : 1, ускорение 90 g. Продолжительность ВЭМО составляла 90 мин.

После механического сплавления порошковую смесь помещали в кварцевые ампулы, которые вакуумировали до остаточного давления 1.3 Па. В ампулы помещали также спрессованную таблетку порошка Ті, служащую геттером остаточного кислорода. Отжиг порошков в ампулах проводили при температурах 873, 1073 и 1273 К одновременно в трех камерных электропечах марки КЭП10/1250ПВ, предназначенных для термиче-

 ГШК-фаза Элемент мас. % о, мас. % ат. % Ξ Fe Cr 189 07 20.4 Cr Mn 18.9 19.3 0.8 ▲ Ni Fe 213 09 21.3 2000 ♦ Co 20.5 1.0 19.5 Co • Mn Ni 20.4 10 19 5 *I*, имп. 200 Сумма 100.0 31 222 (б) 1000 (a) 2 MKM (B) 1 1 01 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 20, град

Рис. 1. Дифрактограммы порошковой смеси Со–Сг–Fе–Ni–Mn до (а) и после (б) 90 мин ВЭМО и микроструктура частицы сплава (в).

ской обработки в воздушной среде. Постоянная температура печей поддерживалась контроллером OBEH TPM251 в течение 30 сут. Для каждой температуры отжига было подготовлено 3 ампулы, содержащих по 2 г смеси. В течение изотермического отжига из печей через 1, 3 и 30 сут извлекали по 1 ампуле для анализа микроструктуры и фазового состава сплава.

Порошки после извлечения из ампул смешивали с эпоксидной смолой, заливали в капсулы диаметром 3 мм и помещали в обойму. После отверждения смолы образцы шлифовали и полировали на алмазных пастах. После полировки и отмывки в этиловом спирте на ультразвуковой установке УЗДН для улучшения проводимости на шлифы напыляли слой сплава Au—Pd. Для исследования методом сканирующей электронной микроскопии выбирали центральные участки частиц.

Анализ микроструктуры порошков проводили сканирующем электронном микроскопе на (СЭМ) LEO 1450 VP (Германия, Carl Zeiss) с приставкой энерго-дисперсионного анализа INCA 300. Изображение микроструктуры получали в режиме обратно рассеянных электронов. Объемную долю σ -фазы определяли в пакете ImageJ по анализу трех изображений для каждого времени отжига. Для количественной оценки использовалн планиметрический метод Делесса, состоящий в том, что на случайно проведенном сечении объемная доля фазы определяется как отношение плошали, занимаемой фазой к обшей рассматриваемой площади. Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков проводили на дифрактометре ДРОН 3 (CuKα-излучение). Для минимизации флуоресцентного излучения элементов группы железа на вторичном пучке использовали графитовый монохроматор. Анализ фазового состава ВЭС проводили на основе базы данных порошковой дифракции ICDD PDF2 в программе Crystallographica Search-Match. Регистрацию дифрактограмм вели в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 25^{\circ} - 100^{\circ}$ с шагом 0.02° и экспозицией 3 с в точке. Для прецизионного определения параметров элементарной ячейки использовали метод внутреннего эталона, в качестве которого использовали порошок Si (NIST SRM 640b). Профильный анализ дифрактограмм, поправку на стандарт и расчет параметра элементарной ячейки проводили в пакете программ PDWin "Буревестник". Профиль рефлексов аппроксимировали дублетной функцией псевдо-Фойгта с уточнением фона, полуширины, асимметрии рефлексов и фактора формы. На основе известного межплоскостного расстояния Si проводили корректировку углового положения рефлексов ГЦК-фазы на систематический сдвиг. Параметр элементарной ячейки ГЦК-фазы рассчитывали по угловому положению пяти рефлексов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

1. Анализ смеси после ВЭМО

В результате ВЭМО порошковой смеси Со– Сг–Fе–Ni–Mn в течение 90 мин происходит механохимическое сплавление металлов. На дифрактограмме порошка наблюдаются рефлексы только ГЦК-фазы, что свидетельствует об образовании при ВЭМО однофазного высокоэнтропийного сплава – пятикомпонентного твердого раствора замещения (рис. 1). Значительное уширение рефлексов свидетельствует об искаженности кристаллической структуры сплава, вызванной деформационной обработкой. Профильный анализ дифрактограммы показал, что уширение рефлексов вызвано микроискажениями решетки, а не уменьшением размера областей когерентного рассеяния. Известно, что в деформированных металлах основной причиной уширения рефлексов является увеличение плотности дислокаций. Параметр элементарной ячейки твердого раствора составил 3.6026(29) Å. Параметр элементарной ячейки ВЭС существенно выше, чем у Ni (3.5238 Å), единственного компонента сплава, имеющего гранецентрированную решетку. Средний размер частиц порошка после 90 мин ВЭМО составил 45 мкм. Микроструктура частиц сплава после ВЭМО по данным СЭМ гомогенна (см. рис. 1), что подтверждает образование однофазного сплава с равномерным распределением элементов.

Таким образом, при ВЭМО эквимолярной смеси порошков Со–Сг–Fе–Ni–Mn в течение 90 мин формируется однофазный сплав на основе неупорядоченного твердого раствора замещения с ГЦК-ячейкой. Образование однофазного сплава является следствием близости атомных радиусов 3d-металлов, входящих в состав твердого раствора (см. табл. 1). ВЭС характеризуется дефектной кристаллической структурой, связанной с методом его получения.

2. ВЭС после длительного отжига

2.1. Изотермический отжиг при 873 К. Дифрактограммы порошков механо-синтезированного сплава CoCrFeNiMn после длительного отжига в течение 1, 3 и 30 сут при 873 К представлены на рис. 2.

РФА показывает, что в результате нагрева происходит изменение фазового состава сплава. Наблюдается выделение тетрагональной σ-фазы, параметры элементарной ячейки которой близки к интерметаллиду Cr₇Ni₃ (PDF2 card № 000-51-0637). Формирование σ-фазы происходит после 1 сут отжига, и с увеличением его продолжительности интенсивность ее рефлексов возрастает (см. рис. 2). Микроструктура ВЭС после отжига при 873 К также указывает на образование двухфазного сплава — в светлой металлической матрице расположены более темные округлые включения (рис. 3). Элементный анализ (точка S2 на рис. 3) показывает, что включения обогащены Cr. Средний размер включений σ -фазы составил 620 \pm 140 нм, что не позволяет при энерго-дисперсионном анализе получить точные данные о количественном соотношении элементов. Тенденции к изменению размера включений при увеличении длительности отжига не наблюдается. Оценка объемной доли σ-фазы по анализу изображений (см. рис. 3) показала, что с увеличением длительности отжига ее объемная доля возрастает и составляет $1.5 \pm 0.5, 3.2 \pm 1.4$ и $4.0 \pm 1.5\%$ при 1, 3 и 30 сут соответственно.

Наряду с выделением σ-фазы происходит обеднение фазы твердого раствора хромом (точка S3 на



Рис. 2. Дифрактограммы (с фрагментом в области $2\theta = 42^{\circ}-46^{\circ}$) ВЭС CoCrFeNiMn после отжига при 873 К.

рис. 3). Изменение состава твердого раствора приводит к уменьшению параметра его элементарной ячейки (рис. 4а), который после 30 сут отжига составляет a = 3.5917(2) Å. Наряду с изменением фазового состава ВЭС наблюдается также снижение дефектности кристаллической структуры механо-синтезированного сплава – дифракционные рефлексы ГЦК-твердого раствора сужаются (рис. 4б) и их интенсивность возрастает.

На дифрактограммах порошков после отжига более 3 сут появляются рефлексы оксида (Fe,Mn)₃O₄. Возможно, что в состав окисной фазы, помимо Fe и Mn входят и другие элементы. Поэтому на дифрактограммах эта фаза обозначена как Me₃O₄. Появление оксида может быть связано как с наличием остаточного кислорода в ампуле, так и с адсорбцией кислорода на поверхности частиц при ВЭМО порошковой смеси. Согласно данным химического анализа содержание кислорода в ВЭС после 30 сут изотермического отжига составило 1.59 мас. %, в то время как в исходном порошке ВЭС – 1.52 мас. %.

2.2. Изотермический отжиг при 1073 К. РФА сплава после изотермического отжига при 1073К показывает, что фазовый состав сплава изменяется. Начиная с 1 сут отжига, наблюдается выделение тетрагональной σ-фазы (рис. 5). Включения выделившейся фазы (точка S4 на рис. 6) обогащены хромом, что в совокупности с данными РФА позволяет предположить, также как и в случае отжига при 873 К, образование интерметаллидной фазы, обогащенной хромом.



Рис. 3. Микроструктура ВЭС CoCrFeNiMn в зависимости от продолжительности отжига при 873 К и элементный анализ сплава после 30 сут отжига.



Рис. 4. Изменение параметра ячейки (а) ГЦК твердого раствора CoCrFeNiMn и полуширины рефлекса 200 (б) при 873, 1073 и 1273 К.

Анализ микроструктуры и дифракционных данных свидетельствует о частичном распаде ГЦК-фазы твердого раствора при 1073 К. Микроструктура сплава характеризуется присутствием в матрице светлых областей с повышенным содержанием Ni (точка S3 на рис. 6).

На дифрактограммах порошков отмечается существенное уширение рефлексов твердого раствора с увеличением продолжительности отжига. Наиболее широкие рефлексы наблюдаются после 30 сут выдержки при 1073К (рис. 46), хотя увеличение длительности отжига должно приводить к обратному эффекту за счет понижения дефектности кристаллической структуры. Наиболее интенсивный рефлекс 111 ГЦК-твердого раствора становится ассиметричным справа, а параметр



Рис. 5. Дифрактограммы (с фрагментом в области $2\theta = 42^{\circ}-46^{\circ}$) ВЭС CoCrFeNiMn после отжига при 1073 К.

элементарной ячейки после 30 сут отжига снижается до 3.5891(4) Å (рис. 4а). Можно предположить, что повышение температуры отжига приводит к выделению из основной ГЦК-фазы твердого раствора новой фазы или набора фаз, сохраняющих гранецентрированную решетку матрицы, но отличающихся от нее элементным составом.

Таким образом, длительный отжиг ВЭС CoCrFeNiMn при 1073 К приводит к выделению σ -фазы и частичному распаду ГЦК-твердого раствора с образованием фазы или набора фаз, имеющих идентичную кристаллическую структуру, но отличающихся от матрицы элементным составом. Более детальные данные о структуре твердых растворов будут получены с использованием просвечивающей электронной микроскопии.

2.3. Изотермический отжиг при 1273 К. Согласно данным РФА (рис. 7) сплава после изотермического отжига при 1273 К, материал сохраняет исходную ГЦК-структуру.

Интерметаллидные фазы, в отличие от отжигов при 873 и 1073 К, не обнаружены. Параметр элементарной ячейки после 30 сут отжига снижается до 3.5840(9) Å (рис. 4а). После первых суток отжига полуширина дифракционных рефлексов



Рис. 6. Микроструктура ВЭС CoCrFeNiMn в зависимости от продолжительности отжига при 1073 К и элементный анализ сплава после 30 сут отжига.



20, град

Рис. 7. Дифрактограммы (с фрагментом в области $2\theta = 42^{\circ}-46^{\circ}$) ВЭС CoCrFeNiMn после отжига при 1273 К.

уменьшается относительно значения, полученного в исходном ВЭС. Однако увеличение времени изотермической выдержки, как и в случае отжига при 1073 К, не приводит к закономерному уменьшению полуширины рефлексов. Наблюдается тенденция уширения рефлексов с увеличением продолжительности отжига (рис. 4б). Причем, несмотря на более высокую температуру отжига, полуширина рефлекса после 30 суток изотермической выдержки при 1273 К почти в 2 раза превышает полуширину рефлекса для 873 и 1073 К. Это указывает на распад исходно гомогенного по элементному составу ГЦК-твердого раствора на несколько ГЦК-фаз с близкими параметрами элементарной ячейки. Микроструктура сплава характеризуется наличием значительного количества выделений (рис. 8), локальный состав которых отличается от состава исходной ГЦК-матрицы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты свидетельствуют о термической нестабильности эквиатомного сплава Кантора, полученного механическим сплавлением порошков металлов, в течение длительного изотермического отжига при температурах 873—





Спектр	Cr	Mn	Fe	Co	Ni		
S 1	22.9	8.6	26.0	22.7	19.8		
S2	23.3	9.2	25.5	22.8	19.2		
S 3	34.5	16.1	19.0	16.5	13.9		
S4	52.3	27.1	9.0	6.8	4.8		
	Содержание элементов в ат. %						

Рис. 8. Микроструктура ВЭС CoCrFeNiMn в зависимости от продолжительности отжига при 1273 К и элементный анализ сплава после 30 сут отжига.

1 сутки

2

MKM

1273 К. В процессе отжига наблюдается изменение фазового состава сплава. При температурах 873-1073 К формируется вторичная тетрагональная σ-фаза, обогащенная Cr. Экспериментальные данные подтверждают заключения, сделанные в обзоре В. Кантора [32], о том, что многокомпонентные однофазные сплавы CoCrFeNiMn с ГЦК-структурой становятся термодинамически нестабильными при достаточно низких температурах. Термодинамический переход от доминирующей конфигурационной энтропии смешения при высокой температуре к доминирующей теплоте смешения при низкой температуре будет приводить к выделению интерметаллидных фаз в ГЦК-матрице при длительной термической обработке. Этот вывод согласуется с расчетами САLРНАD, которые предсказали, что сплавы Кантора при комнатной температуре должны быть многофазными [33, 34].

Действительно, полученные нами результаты и литературные данные [25-31] о формировании при 773-973 К вторичных фаз в ГЦК-матрице указывают на термодинамическую нестабильность однофазного эквиатомного твердого раствора CoCrFeNiMn. Объемная доля обогащенной хромом σ -фазы в механосинтезированном ВЭС CoCrFeNiMn при 873 К увеличивается с 1.5% после 1 сут до 4.0% после 30 сут отжига, что коррелирует с результатами [31]. Вместе с тем, в отличие от [31], нами не наблюдалось образование частиц ОЦК-фазы, обогащенной хромом. По-видимому, это связано с более длительным отжигом в нашем случае, т.к. ОЦК-фаза является термодинамически нестабильной и при 873 К ее объемная доля уменьшается с 1.2% после 1 ч до 0.37% после 50 ч отжига [31].

При более высокой температуре, когда определяющую роль играет конфигурационная энтропия смешения, расчеты CALPHAD (при 1373 K) предсказывают термодинамическую стабильность однофазного ГЦК-твердого раствора Со-CrFeNiMn [33]. Экспериментальные данные, полученные после 500 суточного отжига литого сплава Кантора, также свидетельствуют, что при 1173 К сплав оставался однофазным ГЦК-твердым раствором [28]. Полученные в настоящей работе данные РФА показывают, что и для механосинтезированного ВЭС CoCrFeNiMn эта закономерность сохраняется — на дифрактограммах ВЭС после отжига при 1273 К в течение 1, 3 и 30 сут присутствуют только рефлексы ГЦК-фазы. Изотермический отжиг при 1273 К не приводит к выделению вторичных интерметаллидных фаз. Однамикроструктура сплава после отжига KO характеризуется наличием выделений, локальный состав которых отличается от состава исходной ГЦК-матрицы. По-видимому, при высокой температуре гомогенный по элементному составу ГЦК-твердый раствор распадается на несколько ГЦК-фаз с близкими параметрами элементарной ячейки, что приводит к уширению рефлексов на дифрактограммах.

Наличие двух ГЦК-фаз с близкими параметрами элементарной ячейки было обнаружено ранее сплаве в четырухкомпонентном CoCrFeNi [35, 36]. Сосуществование двух ГЦК-твердых растворов с параметрами элементарной ячейки 3.60 и 3.56 Å, образовавшихся при ИПС механосинтезированного сплава Кантора в течение 10 мин при 1073 К, было установлено в работе [13]. Таким образом, при температурах 1073-1273 К термодинамически выгодным становится существование нескольких высокоэнтропийных ГЦК-фаз, с близкими параметрами элементарной ячейки. Различие в параметрах элементарной ячейки ГЦКтвердых растворов свидетельствует об изменении их элементного состава.

Неожиданным оказалось существенное уменьшение содержания Mn в сплаве до 14.1 и 8.6 мас. % при 1073 и 1273 К соответственно (области S1 на рис. 6 и 8). Можно предположить две причины изменения элементного состава ВЭС. Во-первых, это образование на поверхности частиц оксидной фазы Me₃O₄, содержащей Mn, наличие которой подтверждается данными РФА. Однако содержание остаточного кислорода в ампуле, а также кислорода, адсорбированного на поверхности частиц после механического сплавления элементов в воздушной среде, недостаточно, чтобы объяснить столь высокую убыль Mn. Второй, более вероятной причиной, является испарение Mn из ВЭС при отжиге в вакуумированной до давления 1.3 Па ампуле. Известно, что Mn испаряется значительно легче других переходных металлов, причем из сплавов с металлами группы железа его испарение интенсифицируется. Согласно имеющимся литературным данным, интенсивное испарение Мп из марганцевосодержащих припоев в вакууме, характеризующееся давлением насыщенных паров Mn 1.3 Па, происходит в вакууме 13 Па при 1064 К, а в вакууме 1.3 Па – при 990 К [37]. В нашем случае длительных отжигов при 1073 и 1273 К происходило образование налета на внутренней поверхности и окрашивание ампул в характерный для соединений марганца цвет, что может свидетельствовать о его испарении из образцов. При более низкой температуре отжига 873 К ампула оставалась прозрачной в течение 30 сут, а содержание Мп в ГЦК-матрице (20.8 мас. %, точка S3 на рис. 3) и его общее содержание (19.8 мас. %, область S1 на рис. 3) было близким к содержанию Mn в исходном ВЭС (18.9 мас. %, область S1 на рис. 1). Атомный радиус Mn (1.35 Å) выше, чем у других элементов, входящих в сплав Кантора (1.24–1.26 Å). Можно ожидать, что обеднение ВЭС марганцем после отжига приводит к уменьшению параметра элементарной ячейки ГЦК-твердого раствора, который снижается до 3.5891(4) и 3.5840(9) Å после 30 сут отжига при 1073 и 1273 К соответственно (рис. 4а).

Вместе с тем, тенденция уменьшения параметра элементарной ячейки матричного ГЦК твердого раствора CoCrFeNiMn (рис. 4а) согласуется с результатами работы [38]. Параметр элементарной ячейки сплава CoCrFeNiMn равный 3.602 Å в литом состоянии, уменьшался до 3.595 Å после отжига при 1273 К в течение 1 сут.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. При высокоэнергетической механической обработке эквимолярной смеси порошков Cr– Co–Fe–Ni–Mn в течение 90 мин в планетарной мельнице формируется однофазный ВЭС – твердый раствор замещения с ГЦК-элементарной ячейкой. Сплав характеризуется дефектной кристаллической структурой, образующейся при деформационной обработке.

2. Изотермический отжиг ВЭС при 873–1273 К в течение 30 сут приводит к изменению фазового состава сплава. Общими закономерностями, характерными для всех температур отжига, являются:

 изменение фазового состава происходит в первые сутки отжига, при дальнейшей изотермической выдержке фазовый состав не изменяется;

 – основная фаза ВЭС – ГЦК-твердый раствор сохраняется на протяжении 30 сут отжига:

– параметр элементарной ячейки ГЦК-твердого раствора снижается при увеличении времени отжига. Минимальный параметр элементарной ячейки наблюдается для сплава после изотермического отжига при 1273 К, что обусловлено снижением содержания Мп в ВЭС вследствие его частичного испарения.

3. Отжиг при температурах 873 и 1073 К приводит к выделению интерметаллидной σ -фазы, обогащенной хромом и по параметру элементарной ячейки близкой к Cr₇Ni₃. Следовательно, полученный методом ВЭМО сплав при этих температурах находится в термодинамически неустойчивом состоянии.

4. Отжиг при температурах 1073 и 1273 К приводит к частичному распаду гомогенного по элементному составу ГЦК-твердого раствора, образовавшегося при механическом сплавлении. Распад обусловлен перераспределением элементов с образованием ряда твердых растворов, сохраняющих исходную ГЦК-ячейку, но незначительно отличающихся по элементному составу. Основная матричная фаза остается пятикомпонентным твердым раствором.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00277).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.J., Gan J.-Y., Chin T.-S., Shun T.-T., Tsau C.-H., Chang S.-Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel design concepts and outcomes // Adv. Eng. Mater. 2004. V. 6. № 5. P. 299–303.
- 2. *Yeh J.-W.* Physical metallurgy of high-entropy alloys // JOM. 2015. V. 67. № 10. P. 2254–2261.
- Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // Acta Materialia. 2017. V. 122. P. 448–511.
- 4. *Tsai M.-H., Yeh J.-W.* High-entropy alloys: a critical review // Mater. Res. Lett. 2014. V. 2. № 3. P. 107–123.
- Alaneme K.K., Bodunrin M.O., Oke S.R. Processing, alloy composition and phase transition effect on the mechanical and corrosion properties of high entropy alloys: A review // J. Mater. Res. Technol. 2016. V. 5. N
 № 4. P. 384–393.
- 6. *Рогачев А.С.* Структура, стабильность и свойства высокоэнтропийных сплавов // Физика металлов и металловедение. 2020. Т. 121. № 8. С. 807–841.
- Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P. Microstructures and properties of high-entropy alloys // Progress in Materials Science. 2014. V. 61. P. 1–93.
- Murty B.S., Yeh J.W., Ranganathan S., Bhattacharjee P.P. High-Entropy Alloys. Second edition. Amsterdam: Elsevier, 2019. 374 p.
- 9. *Zhang Y.* High-Entropy Materials. A brief introduction. Singapore: Springer Nature, 2019. 159 p.
- Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2004. V. 375. P. 213–218.
- Ji W., Wang W., Wang H., Zhang J., Wang Y., Zhang F., Fu Z. Alloying behavior and novel properties of Co-CrFeNiMn high-entropy alloy fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering // Intermetallics. 2015. V. 56. P. 24–27.
- Prusa F., Senkova A., Kucera V., Capek J., Vojtech D. Properties of high-strength ultrafine-grained Co-CrFeNiMn high-entropy alloy prepared by short-term mechanical alloying and spark plasma sintering // Materials Science & Engineering A. 2018. V. 734. P. 341–352.
- Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Kochetov N.A., Rouvimov S., Kovalev D.Yu., Shchukin A.S., Moskovskikh D.O., Nepapushev A.A., Mukasyan A.S. Structure and properties of equiatomic CoCrFeNiMn alloy fabricated by high-energy ball milling and spark plasma sintering // J. Alloy. Comp. 2019. V. 805. P. 1237–1245.
- 14. *Cantor B*. Stable and metastable multicomponent alloys // Ann. Chim. Sci. Mat. 2007. V. 32. № 3. P. 245–256.
- Lucas M.S., Wilks G.B., Mauger L., Munoz J.A., Senkov O.N., Michel E., Horwath J., Semiatin S.L., Stone M.B., Abernathy D.L., Karapetrova E. Absence of long-range chemical ordering in equimolar FeCoCrNi // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. P. 257907.
- Guo S., Ng C., Lu J., Liu C.T. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. P. 1–5.

- Singh A.K., Subramanian A. On the formation of disordered solid solutions in multicomponent alloys // J. Alloy. Comp. 2014. V. 587. P. 113–119.
- Guo S., Li C. T. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid solution phase or amorphous phase // Prog. Nat. Sci. 2011 V. 21. P. 433–446.
- 19. *MacGillavry C.H., Reick G.* (Eds.) Interatomic Distances in Metallic Crystals / Second ed. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht. Holland. 1985.
- Otto F., Yang Y., Bei H., George E.P. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys // Acta Mater. 2013. V. 61. P. 2628–2638.
- Gludovatz B., George E.P., Ritchie R.O. Processing, Microstructure and Mechanical Properties of the CrMnFeCoNi High-Entropy Alloy // JOM. 2015. V. 67. № 10. P. 2262–2270.
- 22. Owen L.R., Pickering E.J., Playford H.Y., Stone H.J., Tucker M.G., Jones N.G. An assessment of the lattice strain in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy // Acta Mater. 2017. V. 122. P. 11–18.
- Vaidya M., Karati A., Marshal A., Pradeep K.G., Murty B.S. Phase evolution and stability of nanocrystalline CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys // J. Alloy. Comp. 2019. V. 770. P. 1004–1015.
- Vaidya M., Anupam A., Bharadwaj J.V., Srivastava C., Murty B.S. Grain growth kinetics in CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys processed by spark plasma sintering // J. Alloy. Comp. 2019. V. 791. P. 1114–1121.
- 25. Schuh B., Mendez-Martin F., Völker B., George E.P., Clemens H., Pippan R., Hohenwarter A. Mechanical properties, microstructure and thermal stability of a nanocrystalline CoCrFeMnNi high-entropy alloy after severe plastic deformation // Acta Mater. 2015. V. 96. P. 258–268.
- He J.Y., Zhu C., Zhou D.Q., Liu W.H., Nieh T.G., Lu Z.P. Steady state flow of the FeCoNiCrMn high entropy alloy at elevated temperatures // Intermetallics. 2014. V. 55. P. 9–14.
- Pickering E.J., Minoz-Moreno R., Stone H.J., Jones N.G. Precipitation in the equiatomic high-entropy alloy CrMnFeCoNi // Scripta Mater. 2016. V. 113. P. 106– 109.
- Otto F., Dlouhý A., Pradeep K.G., Kuběnová M., Raabe D., Eggeler G., Georgea E.P. Decomposition of the singlephase high-entropy alloy CrMnFeCoNi after pro-

longed anneals at intermediate temperatures // Acta Mater. 2016. V. 112. P. 40–52.

- Laplanche G., Berglund S., Reinhart C., Kostka A., Fox F., George E.P. Phase stability and kinetics of σ-phase precipitation in CrMnFeCoNi high-entropy alloys // Acta Mater. 2018. V. 161. P. 338–351.
- Stepanov N.D., Shaysultanov D.G., Ozerov M.S., Zherebtsov S.V., Salishchev G.A. Second phase formation in the CoCrFeNiMn high entropy alloy after recrystallization annealing // Mater. Lett. 2016. V. 185. P. 1–4.
- Klimova M.V., Shaysultanov D.G., Zherebtsov S.V., Stepanov N.D. Effect of second phase particles on mechanical properties and grain growth in a CoCrFeMn-Ni high entropy alloy // Materials Science and Engineering: A. 2019. V. 748. P. 228–235.
- Cantor B. Multicomponent high-entropy Cantor alloys // Progress in Materials Science. 2021. V. 120. P. 100754.
- Bracq G., Laurent-Brocq M., Varvenne C., Perrière Curtin W., Joubert J.-M., Guillot I. Combining experiments and modelling to explore the solid solution strengthening of high and medium entropy alloys // Acta Mater. 2019. V. 177. P. 266–279.
- Park N., Lee B.J., Tsuji N. The phase stability of equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy: comparison between experiment and calculation results // J. Alloy. Comp. 2017. V. 719. P. 188–193.
- 35. *He F., Wang Z., Wu Q., Li J., Wang J., Liu C.T.* Phase separation of metastable CoCrFeNi high entropy alloy at intermediate temperatures // Scripta Materialia. 2017. V. 126. P. 15–19.
- Dahlborg U., Cornide J., Calvo-Dahlborg M., Hansen T.C., Fitch A., Leong Z., Chambreland S., Goodall R. Structure of some CoCrFeNi and CoCrFeNiPd multicomponent HEA alloys by diffraction techniques // J. Alloy. Comp. 2016. V. 681. P. 330–341.
- 37. Аминов А.Б., Дубровский К.Е. Об уносе марганца при высокотемпературной пайке марганцевосодержащими припоями в вакууме. Труды НПО ЭНЕРГОМАШ имени академика В.П. Глушко. 2019. № 36. С. 298–308.
- Salishchev G.A., Tikhonovsky M.A., Shaysultanov D.G., Stepanov N.D., Kuznetsov A.V., Kolodiy I.V., Tortika A.S., Senkov O.N. Effect of Mn and V on structure and mechanical properties of high-entropy alloys based on Co-CrFeNi system // J. Alloy. Comp. 2014. V. 591. P. 11–21.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.27:539.4

ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМИРОВАНИЯ И РАЗРУШЕНИЯ ПСЕВДОСПЛАВОВ ВОЛЬФРАМА С НИКЕЛЕМ И ЖЕЛЕЗОМ ПРИ УДАРНОМ НАГРУЖЕНИИ

© 2022 г. А. М. Подурец^{*a*, *b*}, М. И. Ткаченко^{*a*, *b*}, А. Н. Баландина^{*a*}, В. Г. Симаков^{*a*, *b*}, В. А. Брагунец^{*a*}, Е. Е. Шестаков^{*a*, *b*}, М. С. Адигамов^{*b*}, И. А. Терешкина^{*a*, *b*}, И. Р. Трунин^{*a*, *b*, *}

^аРоссийский Федеральный Ядерный Центр — Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, пр. Мира, 37, Саров, Нижегородская обл., 607188 Россия Сстания ФЛИ ШИГУ МИФИ им. Патара С. Стана Инжегородская обл., 607186 Россия

^bСаровский ФТИ НИЯУ МИФИ, ул. Духова, 6, Саров, Нижегородская обл., 607186 Россия

*e-mail: TIRSarov@yandex.ru Поступила в редакцию 26.01.2022 г. После доработки 30.08.2022 г. Принята к публикации 10.09.2022 г.

Проведена серия экспериментов по ударно-волновому нагружению и откольному разрушению сплавов вольфрама с никелем и железом. Показано, что разрушение сплавов происходит по железоникелевой связке и не затрагивает частиц вольфрама. При сжатии образцов в ударной волне в сплаве с большим (95 вес. %) содержанием вольфрама были обнаружены линейные дефекты предположительно двойникового происхождения, наибольшее количество которых наблюдается вблизи поверхности соударения.

Ключевые слова: сплав вольфрама с никелем и железом, откольное разрушение, металлографический анализ, трещины, линейные дефекты

DOI: 10.31857/S0015323022100187

введение

Прочностные свойства металлов и сплавов при ударно-волновом нагружении, которые характеризуют сопротивляемость деформации и разрушению, чувствительны к структуре материалов.

Целью настоящей работы был анализ структуры сплавов вольфрама с никелем и железом (ВНЖ) различного состава, образцы которых были подвергнуты ударному нагружению и откольному разрушению при высокоскоростном растяжении.

Информация об откольном разрушении данных сплавов носит ограниченный характер, а определенная из экспериментальных данных [1, 2] откольная прочность сплава ВНЖ 95 составила ~1.2 ГПа [1], сплава ВНЖ 90 ~1.00–1.25 ГПа [2], тогда как в поликристаллическом вольфраме откольная прочность равна ~0.4–0.7 ГПа [3].

Сплавы вольфрама с никелем и железом, содержащие, как правило, от 90 вес. % до 98 вес. % вольфрама, относятся к классу псевдосплавов, в которых компоненты сплава обладают ограниченной взаимной растворимостью и сильно различаются по физическим свойствам, главное из которых – температура плавления. Так, для компонентов сплава ВНЖ температура плавления: вольфрама – $T_{пл} = 3414^{\circ}$ С, железа – $T_{пл} = 1539^{\circ}$ С, никеля – $T_{пл} = 1453^{\circ}$ С.

Существуют различные способы получения порошковых вольфрамовых сплавов:

1. Традиционный метод жидкофазного спекания (ЖФС) порошков компонентов сплава в различных средах при температуре спекания $T_c \sim 1500^{\circ}$ С [4]. Сплавы, полученные путем ЖФС, имеют неоднородную крупнозернистую структуру и низкие прочностные свойства [5].

2. Для повышения механических характеристик вольфрамовых псевдосплавов применяется технология твердофазного электроимпульсного плазменного спекания (SPS) [6, 7] порошков компонентов сплава, имеющих нанодисперсную структуру (размер частиц вольфрама ~5 мкм). Такой способ получения сплава позволяет облегчить процесс прессования, уменьшить T_c и сократить время выдержки при T_c . И, как показано в ряде работ, например [7, 8], сплавы, изготовленные SPS-способом, демонстрируют более высокие статические и динамические механические свойства.



Рис. 1. Схема эксперимента по нагружению образцов из ВНЖ.

ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИССЛЕДУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Исследуемые в настоящей работе образцы из вольфрама с никелем и железом были получены в лабораторных условиях по технологии ЖФС. Предварительно осуществляли прессование шихты в пресс-форме из графита давлением 20 МПа (ВНЖ 90) и 25 МПа (ВНЖ 95). Спекание заготовки проводили в индукционной печи в среде осушенного водорода по режиму: нагрев до температуры 950°С за 0.5 ч, выдержка в течение 1 ч; нагрев до температуры 1350°С (ВНЖ 90) и 1390°С (ВНЖ 95) за 1.5 ч, выдержка в течение 1 ч, охлаждение вместе с печью.

Эксперименты по ударному нагружению плоских образцов из сплавов ВНЖ проводили по схеме, приведенной на рис. 1 (материалы ударника, экрана, кольца и образца – сплав ВНЖ, подложки – фторопласт; все размеры сборки приведены на рисунке). Выбор условий проведения опытов (размеры сборки, материал подложки, скорости соударения) определялся требованием создания в срединном сечении образца условий для возникновения растягивающих напряжений и, соответственно, откольного разрушения и необходимостью сохранения образцов для их дальнейшего металлографического анализа. Первоначальной целью экспериментов было исследование откольного разрушения сплавов ВНЖ 90 и ВНЖ 95.

Разгон ударника осуществлялся в стволе легкогазовой установки пушечного типа калибра 40 мм. Скорость подлета ударника к мишени (экран + образец + подложка) варьировалась в диапазоне (134–199) м/с, ее значение определяли с помощью специального лазерного устройства,



Рис. 2. Структура сплава ВНЖ 90 в исходном состоянии.

позволяющего проводить измерения с относительной погрешностью ~3%. В такой постановке эксперимента амплитуда ударной волны, создаваемой в исследуемых материалах, оставалась постоянной по всей толщине образца.

Оценку максимальных значений напряжений и длительности воздействия ударной волны, которые создавались в образцах, в рассмотренной постановке эксперимента и при различных скоростях нагружения проводили по результатам численного моделирования.

После каждого эксперимента методом оптической металлографии с помощью микроскопа AXIOVERT 40MAT изучали структуру сохраненных после нагружения образцов.

Также предварительно исследовали структуру сплава ВНЖ 90 и ВНЖ 95 после спекания.

Структура сплава ВНЖ 90 (90 вес. % W, 7 вес. % Ni, 3 вес. % Fe; $\rho_0 = 17.1 \text{ г/см}^3$) представлена на рис. 2. Сплав имеет неоднородную структуру, состоящую из частиц вольфрама (средний размер 35 ± 12 мкм) и γ -твердого раствора Ni—Fe.

Структура сплава ВНЖ 95 (95 вес. % W, 3.5 вес. % Ni, 1.5 вес. % Fe; $\rho_0 = 18.1 \text{ г/см}^3$) приведена на рис. 3. Средний размер частиц вольфрама 60 ± 30 мкм.

Различие в составе, как следует из приведенных фотографий, приводит к различиям в микроструктуре: в сплаве ВНЖ 90 частицы вольфрама имеют округлую форму, между ними больший объем занят раствором Ni–Fe; структура ВНЖ 95 более плотноупакованная, частицы имеют форму многоугольников, прослойки Ni–Fe между ними тонкие.



Рис. 3. Структура сплава ВНЖ 95 в исходном состоянии.



Рис. 4. Фотографии поперечного среза образцов из сплава ВНЖ 90: а – $W_{yg} = 134 \text{ м/c}$, 6 – $W_{yg} = 139 \text{ м/c}$, в – $W_{yg} = 145 \text{ м/c}$, г – $W_{yg} = 172 \text{ м/c}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Сплав ВНЖ 90. С образцами из сплава ВНЖ 90 было проведено четыре опыта, в которых скорость соударения ударника и экрана составляла: $W_{ya} = 134, 139, 145, 172 \text{ м/с}$ (соответственно в образцах создавались напряжения σ_x в диапазоне от ~2.8 до 3.9 ГПа) [2].

На рис. 4 приведены фотографии поперечных срезов образцов, на которых видно, что степень их откольного разрушения возрастает с увеличением скорости нагружения. Зарегистрированы различ-ные стадии откольного разрушения: зарождение микротрещин при $W_{yg} = 134$ м/с, стадия





Рис. 5. Микроструктура сплава ВНЖ 90 после нагружения образцов со скоростями: $a - W_{yg} = 134 \text{ м/c}, 6 - W_{yg} = 172 \text{ м/c}.$

роста трещин при $W_{yg} = 139$ и 145 м/с и образование магистральной трещины при скорости соударения $W_{yg} = 172$ м/с.

Исследование поперечных срезов испытанных образцов при большем увеличении (на рис. 5 приведена микроструктура сплава ВНЖ 90 после проведения опытов по ударному нагружению образцов со скоростями $W_{yg} = 134$ и 172 м/с) показало, что трещины формируются и разрастаются в области γ -твердого раствора Ni—Fe, не затрагивая частиц вольфрама. При этом частицы вольфрама не деформировались, сохранили свои размеры и форму.

Сжатие образцов сплава ВНЖ 90 до конечных значений деформаций $\varepsilon_{\rm k} \sim 20\%$ и $\varepsilon_{\rm k} \sim 75\%$, проведенное соответственно на испытательных прессах (скорость деформации $d\varepsilon/dt \sim 0.15 \ {\rm c}^{-1}$) и составных стержнях Гопкинсона ($d\varepsilon/dt \sim 5250 \ {\rm c}^{-1}$), показало, что форма частиц вольфрама изменилась: они вытянулись в направлении, перпендикулярном направлению приложения нагрузки (рис. 6).



Рис. 6. Структура сплава ВНЖ 90 после опытов на сжатие: $a - d\epsilon/dt \sim 0.15 \text{ c}^{-1}$, $\epsilon_{\rm K} \sim 20\%$, $6 - d\epsilon/dt \sim 5250 \text{ c}^{-1}$, $\epsilon_{\rm K} \sim 75\%$.

Различие в форме частиц W при ударно-волновом нагружении и при сжатии, возможно, связано не только с величиной конечной деформации ε_{κ} , которая при ударном нагружении составляет несколько процентов, но и со скоростью деформирования (при ударно-волновом нагружении – $d\varepsilon/dt \sim 10^5$ c⁻¹).

Сплав ВНЖ 95

Эксперименты с образцами из сплава ВНЖ 95 проводили также по схеме, представленной на рис. 1. Подлетная скорость ударника в этих опытах составляла: $W_{yg} = 170$, 182, 199 м/с (σ_x от ~3.8 до 4.8 ГПа). На рис. 7 приведены фотографии поперечных сечений образцов.

Как и в опытах со сплавом ВНЖ 90, в образцах из ВНЖ 95 поврежденность возрастает с увеличе-нием скорости соударения, трещины формируются и разрастаются в области γ -твердого раствора Ni–Fe, как это показано для опыта с $W_{yg} = 199$ м/с на рис. 8.



Рис. 7. Фотографии поперечного среза образцов из сплава ВНЖ 95: а – $W_{y_{\text{Д}}} = 170 \text{ м/c}$, б – $W_{y_{\text{Д}}} = 182 \text{ м/c}$, в – $W_{y_{\text{Q}}} = 199 \text{ м/c}$.



Рис. 8. Структура сплава ВНЖ 95 в области откольной трещины после ударного нагружения со скоростью $W_{\rm Va} = 199$ м/с.

Так как в сплавах ВНЖ, рассмотренных в настоящей работе, откольное разрушение происходит в растворе Ni—Fe, то этим можно объяснить различие в значениях откольной прочности сплавов и хрупкого вольфрама [1-3].

Сравнение рис. 4г и 7а показывает, что при одной скорости разгона ударника степень поврежденности в сплаве ВНЖ90 выше, чем в сплаве ВНЖ95. Однако в ВНЖ 95, в отличие от ВНЖ 90, трещины разветвляются в более широкой срединной зоне образца, а при увеличении изображений поперечных срезов во всех образцах были обнаружены линейные дефекты в самих вольфрамовых частицах (см., напр, рис. 9, $W_{yg} = 170$ м/с), которые представляют собой полосы, пересекающие частицы вольфрама. Эти дефекты явно связаны с кристаллографической ориентировкой частиц. Подобные линейные дефекты ранее были



Рис. 9. Линейные дефекты в образце сплава ВНЖ 95 (зона съемки на расстоянии ~0.5 мм от поверхности соударения) после ударного нагружения со скоростью $W_{yn} = 170$ м/с.

выявлены в некоторых других металлах, в частности, в меди [9, 10].

По методике, предложенной ранее для измерения концентрации полос в меди по соотношению количества зерен, содержащих полосы, к общему количеству зерен [9], было проведено измерение концентрации линейных дефектов в образцах сплава ВНЖ 95 после нагружения. Результаты измерения приведены на рис. 10, измерение проводили по всему диаметру образца.

Линейные дефекты наблюдаются практически во всем объеме образцов, при этом наибольшее их количество во всех трех образцах находится вблизи поверхности соударения. При удалении от поверхности удара их концентрация монотонно спадает. Максимальное количество дефектов зафиксировано в образце, при нагруженнии которого скорость ударника была наибольшей $W_{yg} =$ = 199 м/с. При этом надо отметить, что в сплаве ВНЖ 90 линейные дефекты отсутствуют и это, судя по всему, связано с большим количеством в этом сплаве менее плотного, чем вольфрам, γ-твердого раствора Ni–Fe.

Можно отметить, что наличие в срединной части образцов откольной поврежденности не влияет на ход зависимости концентрации линейных дефектов от глубины (отсутствуют особенности на кривых в области трещин на глубине ~2 мм). Из этого следует вывод, что дефекты в частицах вольфрама сформировались во время движения по образцу ударной волны еще до прихода волн разгрузки, а наибольшая их концентрация вблизи поверхности нагружения, возможно, связана с ее шероховатостью, с наличием на ней структурных неоднородностей и высоких градиентов напряжений.



Рис. 10. Зависимость концентрации частиц, содержащих линейные дефекты, от расстояния (начало координат соответствует поверхности нагружения): $1 - W_{yg} = 170 \text{ м/c}, 2 - W_{yg} = 182 \text{ м/c}, 3 - W_{yg} = 199 \text{ м/c}.$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена серия экспериментов по ударноволновому нагружению и откольному разрушению сплавов ВНЖ с различным содержанием основного элемента – вольфрама. Показано, что разрушение сплавов ВНЖ 90 и ВНЖ 95 происходит по γ-твердому раствору Ni-Fe и не затрагивает частиц вольфрама. Однако при сжатии образцов в ударной волне в сплаве с большим содержанием вольфрама (ВНЖ 95) были обнаружены линейные дефекты, которые пересекают частицы вольфрама и имеют, предположительно, двойниковую природу. Определение концентрации полос в образцах сплава ВНЖ 95 показало, что наибольшее их количество во всех образцах наблюдается вблизи поверхности соударения, при этом они есть практически во всем объеме, и их концентрация монотонно спадает при удалении от поверхности удара.

При нагружении в практически одинаковых условиях ширина зоны откольной поврежденности в ВНЖ 95 заметно больше, чем в ВНЖ 90.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Огородников В.А., Лучинин В.И., Тюнькин Е.С., Григорьев В.А., Цой А.П., Хохлов А.А. О поведении композитных материалов при высокоскоростном растяжении (отколе) // Химическая физика. 1993. Т. 12. № 2. С. 178–179.
- 2. Трунин И.Р., Терешкина И.А., Подурец А.М., Симаков В.Г., Ткаченко М.И., Брагунец В.А., Баландина А.Н., Шестаков Е.Е. Откольное разрушение сплава ВНЖ-90 при его нагружении ударными волнами // ПМТФ. 2019. Т. 60. № 5. С. 194–201.

- Asay J.R., Chhabildas L.C. Shear strength of shockloaded polycrystalline tungsten // J. Appl. Phys. 1980. V. 51. № 9. P. 4774–4783.
- 4. Савицкий Е.М., Поваров К.Б., Макаров П.В. Металлургия вольфрама. М.: Металлургия, 1978. С. 204.
- Поварова К.Б., Макаров П.В., Ратнер А.Д., Заварзина Е.К., Волков К.В. Тяжелые сплавы типа ВНЖ-90. І. Влияние легирования и режимов получения порошков вольфрама на их строение, микроструктуру и свойства спеченных сплавов // Металлы. 2002. № 4. С. 39–48.
- Chuvil deev V.N., Panov D.V., Boldin M.S., Nokhrin A.V., Blagoveshensky Yu.V., Sakharov N.V., Shotin S.V., Kotkov D.N. Structure and properties of advanced materials obtained by spark plasma sintering // Acta Astronautica. 2015. V. 109. P. 172–176.
- Брагов А.М., Чувильдеев В.Н., Мелехин Н.В., Филиппов А.Р., Константинов А.Ю., Сахаров Н.В. Динамическая прочность тяжелого сплава ВНЖ-90, полученного методом электро-импульсного плаз-

менного спекания // Физическая мезомеханика. 2018. Т. 21. № 2. С. 96–102.

- Чувильдеев В.Н., Москвичева А.В., Нохрин А.В., Баранов Г.В., Благовещенский Ю.В., Котков Д.Н., Лопатин Ю.Г., Белов В.Ю. Сверхпрочные нанодисперсные вольфрамовые псевдосплавы, полученные методами высокоэнергетической механоактивации и электроимпульсного плазменного спекания // ДАН. 2011. Т. 436. № 4. С. 478–482.
- Подурец А.М., Раевский В.А., Ханжин В.Г., Лебедев А.И., Апрелков О.Н., Игонин В.В., Кондрохина И.Н., Баландина А.Н., Ткаченко М.И., Пети Ж.Ж., Зохер М.Э. Двойниковые структуры в меди после ударного и безударного высокоскоростного нагружения // ФГВ. 2011. Т. 47. № 5. С. 123–131.
- Добромыслов А.В., Талуц Н.И. Деформационное поведение монокристалла меди в условиях нагружения сферически сходящимися ударными волнами // ФММ. 2018. Т. 119. № 10. С. 1079–1088.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.715

ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ И МИКРОСТРУКТУРА АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА AI–6Mg–0.3Sc В УСЛОВИЯХ ГОРЯЧЕЙ ДЕФОРМАЦИИ

© 2022 г. С. З. Нгуен^{а, *}, Ю. В. Гамин^а, Т. К. Акопян^а, Т. Ю. Кин^а

^аНациональный исследовательский технологический университет "МИСиС" (НИТУ "МИСиС"), Ленинский просп., 4, Москва, 119049 Россия *e-mail: xuandiep0307@gmail.com

**e-mail: xuandiep030/@gmail.com* Поступила в редакцию 30.06.2022 г. После доработки 19.08.2022 г. Принята к публикации 07.09.2022 г.

Проведены испытания сплава Al–6.25Mg–0.27Sс–0.46Mn–0.2Zn после гомогенизации на одноосное сжатие при температурах 200, 300 и 400°С и скоростях деформации 1, 10 и 20 с⁻¹. Получены кривые сопротивления деформации, описывающие деформационное поведение сплава, которые показали существенную зависимость напряжения течения от температуры, но низкую скоростную чувствительность. Выполнены расчеты параметра Зенера–Холломона с использованием трех функций (гиперболического синуса, степенной и экспоненциальной). Получено значение энергии активации деформации, которое составило 239 кДж/моль. Наилучшие результаты по сходимости расчетных и экспериментальных данных получены для экспоненциальной функции, для которой ошибка не превышает 4%. Полученная модель может быть использована при моделировании процессов обработки металлов давлением или выборе температурно-деформационных режимов обработки сплава системы Al–Mg–Sc.

Ключевые слова: алюминий, пластическая деформация, деформационное поведение, параметр Зенера–Холломона

DOI: 10.31857/S0015323022600812

введение

В области авиастроения, автомобильной промышленности, аэрокосмического сектора одним из востребованных материалов являются высокопрочные алюминиевые сплавы [1-4]. Долгое время основным сплавом для сварных конструкций летательных аппаратов был термически неупрочняемый сплав АМг6 (UNS A95654, AA5654) [5, 6]. Разработанные сплавы системы Al-Mg-Sc - новое поколение сплавов, которые благодаря более высокой прочности (в сравнении с АМг6), прекрасной коррозионной стойкости и хорошей свариваемости перспективны для использования во многих отраслях [7–9]. Добавки Sc и Zr в состав сплава Al-Mg приводят к формированию в процессе деформационно-термической обработки нановыделений фазы Al₃(Sc,Zr) [10, 11] структурного типа L1₂, обеспечивающих высокое упрочнение по механизму Орована [12]. Кроме того, результаты многочисленных исследований показали, что данные частицы блокируют процессы рекристаллизации даже при высоких температурах и степенях деформации [13–17]. За последнее десятилетие разработано несколько вариантов

сплавов с добавками Sc и Zr. которые отличаются механическими свойствами повышенными [10, 18, 19]. Вместе с тем их существенным недостатком является склонность к трещинообразованию при содержании Мд в сплаве более 3 мас. % [20]. Это говорит о необходимости определения деформационного поведения сплавов Al-Mg-Sc в процессе пластической деформации. Имеющиеся на данный момент данные о деформационном поведении сплавов системы Al-Mg-Sc(-Zr) отличаются друг от друга ввиду использования разных составов сплава. Кроме того, большинство работ рассматривают диапазоны скоростей деформации не выше $1-10 c^{-1}$, в то время как для некоторых процессов обработки металлов давлением (ОМД) эти значения могут быть выше [14, 21–23].

При разработке новых технологий, оптимизации режимов деформации важно знать деформационное поведение металла. Это определяет в том числе и энергосиловые параметры процесса. Данные о пластическом течении могут быть использованы для компьютерного моделирования, которое позволяет в короткие сроки проанализи-



Рис. 1. Кривые сопротивления деформации сплава Al-6Mg-0.3Sc при скорости деформации 1 (a), 10 (б) и 20 с $^{-1}$ (в) и увеличение температуры образцов в процессе осадки (г).

ровать большое количество вариантов технологического процесса [24–27]. На основе данных о деформационном поведении разработано несколько моделей эволюции микроструктуры [28–32], которые помогают прогнозировать свойства конечной продукции на этапе выбора параметров обработки.

Основная цель работы — изучение деформационного поведения и микроструктуры алюминиевого сплава Al—6Mg—0.3Sc в условиях пластической деформации, а также получение данных, которые могут быть полезны для разработки режимов деформации в промышленных условиях.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования проводили для алюминиевого сплава Al-6.25Mg-0.27Sc-0.46Mn-0.2Zn (Al-6Mg-0.3Sc).

Слитки получены выплавкой в графитовую изложницу, после чего их подвергали гомогени-

зационному отжигу при температуре 360°С и времени выдержки 12 ч.

Деформацию проводили при температурах 200, 300, 400°С и скоростях деформации 1, 10 и 20 с⁻¹. Образец в виде цилиндра диаметром 10 мм и высотой 15 мм нагревали до заданной температуры со скоростью 5°С/с, после чего выдерживали 10 с для выравнивания температуры по объему образца. Для контроля температуры к центральной части образца приваривали термопару. Затем образцы деформировали в горячем состоянии с величиной деформации e = 0.9-1.0 и немедленно охлаждали в воде. В результате получены кривые сопротивления деформации (рис. 1а–1в).

Твердость исходного слитка после гомогенизации составляла 100 ± 2 *HV*.

На образцах после деформации проводили измерения микротвердости и анализ микроструктуры в продольном сечении в трех зонах: А1 — в центре образца; А2 — на верхней поверхности; А3 на боковой поверхности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кривые сопротивления деформации. На рис. 1 представлены типичные кривые напряжение-деформация после горячей деформации на осевое сжатие образцов. Как правило, напряжение течения увеличивается с уменьшением температуры деформации при заданной скорости деформации и снижается с уменьшением скорости деформации при заданной температуре деформации. В начале каждого сжатия напряжение течения быстро увеличивается из-за значительного эффекта деформационного упрочнения (наклепа). По мере увеличения деформации напряжение течения начинает постепенно снижаться до постоянного уровня после достижения пикового значения. В этой области деформации сплавы начинают динамически разупрочняться за счет процессов динамического возврата. Фактически существует конкуренция между наклепом и динамическим разупрочнением.

Одновременно с этим при значительной величине деформации и высоких скоростях деформации (более 10 c^{-1}) температура сплава начинает повышаться за счет деформационного разогрева (рис. 1г). Разогрев может достигать $50-100^{\circ}$ С, что приводит к снижению напряжения течения.

Также можно отметить, что для рассматриваемого сплава при снижении температуры пиковое напряжение, до достижения которого происходит процесс упрочнения, достигается при большей величине деформации. При температуре 400°С максимальное напряжение течения зафиксировано при $e \approx 0.1$. В то время как при 200°С оно достигается уже при e = 0.3.

Определение параметров горячей деформации. Влияние температуры и скорости деформации на деформационное поведение металлических материалов описывается параметром Зенера—Холломона, называемым температурно-скомпенсированной скоростью деформации:

$$Z = \dot{\varepsilon} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) = AF(\sigma), \qquad (1)$$

где $\dot{\varepsilon}$ — скорость деформации (с⁻¹); *T* — абсолютная температура деформации (К); *R* — газовая постоянная (8.31 Дж/моль К); *Q* — энергия активации процесса, контролирующего горячую деформацию (кДж/моль).

Для возможности прогнозирования изменения сопротивления деформации в зависимости от заданных параметров: температуры, скорости и степени деформации, были разработаны модели, которые учитывают и описывают процессы, протекающие во время пластической деформации [33–36]. В данном случае рассматривается три функции, описывающие значение сопротивления деформации о через степенную (2), экспоненциальную (3) зависимости и через гиперболический синус (4).

Функция $F(\sigma)$ может быть определена тремя математическими выражениями:

$$F(\sigma) = \sigma^n$$
для $\alpha \sigma < 0.8;$ (2)

$$F(\sigma) = \exp(\beta\sigma)$$
 для $\alpha\sigma > 1.2;$ (3)

$$F(\sigma) = [\operatorname{sh}(\alpha\sigma)]^n$$
 для всех σ , (4)

где *A*, β , *n*, *n*' – константы исследуемого материала, подлежащие определению из данных экспериментов, $\alpha = \beta/n'$.

Для построения модели пластического течения необходимо нахождение энергии активации Q, входящей в параметр Зенера—Холломона (1), и установление связи между параметром Z и пиковыми напряжениями деформирования $\sigma_{\rm p}$. Используя экспериментальные кривые сопротивления деформации (рис. 1), были определены пиковые напряжения для каждой температуры и скорости деформации.

После математических преобразований формул (1–4), получим уравнения для коэффициентов *n*', β, *n*:

$$n' = \left[\frac{d\ln\dot{\varepsilon}}{d\ln\sigma}\right]_T;\tag{5}$$

$$\beta = \left[\frac{d\ln\dot{\varepsilon}}{d\sigma}\right]_T;\tag{6}$$

$$n = \left[\frac{d\ln\dot{\varepsilon}}{d\ln\left(\sinh\left(\alpha\sigma\right)\right)}\right]_{T}.$$
(7)

Данные коэффициенты могут быть найдены как среднее значение углов наклона прямых, построенных по зависимостям $[ln\dot{\epsilon}]-[ln\sigma], [ln\dot{\epsilon}]-[\sigma]$ и $[ln\dot{\epsilon}]-ln(sh(\alpha\sigma))]$ (рис. 2).

Полученные по графикам значения составили $n = 23.8; n' = 29.1; \beta = 0.112$. Отсюда коэффициент $\alpha = \frac{\beta}{n'} = 0.0038$.

Для определения энергии активации *Q* возможно использовать следующие выражения:

$$Q = Rn' \left\lfloor \frac{d\left(\ln\left[\sigma\right]\right)}{d\left(1/T\right)} \right\rfloor_{\dot{\varepsilon}};$$
(8)

$$Q = R\beta \left[\frac{d(\sigma)}{d(1/T)} \right]_{\varepsilon};$$
(9)

$$Q = Rn \left[\frac{d \left\{ \ln \left[\operatorname{sh} \left(\alpha \sigma \right) \right] \right\}}{d \left(1/T \right)} \right]_{\hat{\epsilon}}.$$
 (10)

Используя имеющиеся данные по экспериментальным температурам и напряжениям, возможно построить графики зависимости $\ln(\sigma)$, σ



Рис. 2. Определение коэффициентов (а) *n*', (б) β, (в) *n*.



Рис. 3. Графики для определения значения энергии активации Q.

и $\ln(sh(\alpha\sigma))$ от температуры 1/T для всех имеющихся скоростей деформации (рис. 3). Среднее значение угла наклона полученных графиков будет определять значение энергии активации Q.

В соответствии с описанными расчетами получены следующие значения энергии активации: 255.26 кДж/моль для уравнения (8), 239.01 кДж/моль для уравнения (9) и 244.63 кДж/моль для уравнения (10). Теперь, имея полученные значения Q, возможно рассчитать значения Z и $\ln(Z)$ для каждой температуры и скорости деформации (табл. 1).

С использованием рассчитанных значений $\ln(Z)$, коэффициентов материала и значений сопротивления деформации возможно построить графики зависимости $\ln(Z)$ от $\ln \sigma$, $\sigma u \ln (sh (\alpha \sigma))$ и по пересечению линии с вертикальной осью определить искомые значения $\ln(A)$, $\ln(A') u \ln(A'')$ для трех рассматриваемых моделей (рис. 4). Исходя

T, ℃C	έ, c ⁻¹	Z		$\ln(Z)$			
		степенная функция	экспоненц. функция	функция гиперб. синуса	степенная функция	экспоненц. функция	функция гиперб. синуса
200	1	1.6E+28	2.6E+26	1.1E+27	64.9	60.8	62.2
	10	1.6E+29	2.6E+27	1.1E+28	67.2	63.1	64.5
	20	3.2E+29	5.1E+27	2.1E+28	67.9	63.8	65.2
300	1	1.9E+23	6.3E+21	2.0E+22	53.6	50.2	51.4
	10	1.9E+24	6.3E+22	2.0E+23	55.9	52.5	53.7
	20	3.8E+24	1.3E+23	4.1E+23	56.6	53.2	54.4
400	1	6.6E+19	3.6E+18	9.9E+18	45.6	42.7	43.7
	10	6.6E+20	3.6E+19	9.9E+19	47.9	45.0	46.0
	20	1.3E+21	7.3E+19	2.0E+20	48.6	45.7	46.7

Таблица 1. Расчетные параметры Зенера-Холломона

из выполненных расчетов, данные значения составляют $\ln(A) = -97.5$, $\ln(A') = 25.3$ и $\ln(A'') = 51.4$.

Далее остается определить расчетные значения сопротивления деформации о по формулам:

$$\sigma = \left(\frac{Z}{A'}\right)^{1/n'}; \tag{11}$$

$$\sigma = \frac{\ln(Z) - \ln(A^{"})}{\beta}; \qquad (12)$$

$$\sigma = \frac{1}{\alpha} a \operatorname{sh}\left(\frac{Z}{A}\right)^{1/n}.$$
 (13)

Из графиков на рис. 5 видно, что наилучшие результаты по сходимости получены для экспоненциальной функции. Стоит отметить, что в данном случае использовано небольшое количество экспериментальных данных для узкого диапазона изменения скоростей деформации и температур, как наиболее характерного для некоторых процессов ОМД, таких как прокатка. Расширение диапазона даст более точную модель.

Исходная микроструктура и фазовый состав сплава. На рис. 6 представлены EDS-карты и исходная микроструктура литого сплава после гомогенизационного отжига при 360°С в течение 12 ч. В процессе отжига Мд растворяется и равномерно распределяется в алюминиевой матрице. Частиц Sc, содержащей фазы кристаллизационного происхождения, также в структуре сплава не обнаружено, что говорит о его полном растворении в алюминиевой матрице в процессе кристаллизации сплава. Мп распределяется между алюминиевой матрицей и частицами нерастворимой Feсодержащей фазы. Как можно видеть из рис. 6а, светлые включения, обнаруживаемые по границам дендритных ячеек, насыщены Fe и Mn, что указывает на наличие Al₆(Fe,Mn) фазы.

Микроструктура после горячей деформации. Микроструктура сплава после деформации по различным режимам представлена на рис. 7. Сле-



Рис. 4. Графики для определения коэффициентов А, А' и А".



Рис. 5. Сравнение расчетных значений сопротивления деформации с экспериментальными для (а) степенной функции; (б) экспоненциальной функции; (в) функции гиперболического синуса.



Рис. 6. Микроструктура исходного литого сплава (а), распределение основных элементов по линии сканирования, указанной на нижнем снимке на рис. 6а (б) и EDS карты (в) (после гомогенизационного отжига 360°C, 12 ч).

дует отметь, что для изучаемого сплава характерна низкая скоростная чувствительность напряжения течения. Так, увеличение скорости деформации в 20 раз (с 1 до 20 с⁻¹) при температуре 200°С приводит к незначительному повышению максимального напряжения течения с 320 до 341 МПа, что составляет всего 6.5%. Данный факт хорошо отражается и в наблюдаемых микроструктурах. Как можно видеть, увеличение скорости деформации практически не влияет на характер микроструктуры. Ввиду относительно невысокой деформации хорошо выявляются исходные дендри-



Рис. 7. Микроструктура сплава после осадки при $T = 200^{\circ}$ С (а, б) и $T = 400^{\circ}$ С (в, г): (а, в) $\dot{\varepsilon} = 1 \text{ c}^{-1}$; (б, г) $\dot{\varepsilon} = 20 \text{ c}^{-1}$.

ты первичного алюминия, которые несколько вытягиваются в процессе деформации в направлении, перпендикулярном направлению деформации. Следы рекристаллизации не обнаруживаются и при высокотемпературной деформации 400°С.

Таким образом, падение напряжения, наблюдаемое на кривых деформации (рис. 1), можно от-



Рис. 8. Средняя микротвердость сплава Al-6Mg- 0.3Sc после осадки.

нести к явлениям возврата по механизму динамической полигонизации. Следует отметить, что вблизи края образца (зона АЗ) наблюдаются чуть более вытянутые дендриты, что особенно хорошо заметно на рис. 7в, 7г. Последнее обстоятельство можно связать с локализацией деформации в данной области ввиду особенностей протекания пластической деформации при одноосном сжатии.

Аналогично микроструктуре анализ микротвердости сплава после деформации не выявил существенных различий между значениями, полученными для образцов, деформированных с пониженной и повышенной скоростью при заданной температуре (рис. 8). Данный факт следует связать как с тем, что деформационное упрочнение для данной группы сплавов слабо меняется с изменением скорости деформации, так и с тем, что упрочнение также определяется наличием наночастиц фазы Al₃Sc, формирующимися в процессе термо-деформационной обработки. Повышение температуры деформации с 200 до 400°С приводит к заметному снижению микротвердости, что обусловлено как более интенсивным развитием процессов возврата при деформации, приводящих к более низкому деформационному упрочнению, так и огрублением наночастиц фазы Al₃Sc при нагревах свыше 350°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено исследование деформационного поведения сплава Al—6Mg-0.3Sc в диапазоне температур 200–400°C и скоростей деформации 1, 10 и 20 с⁻¹. Проанализированы кривые течения и микроструктуры после деформации, а также определены основные параметры деформации материала в литом состоянии. На основе полученных данных можно сделать следующие выводы:

1. При величинах деформации более 0.3 и скоростях деформации более 10 с⁻¹ температура сплава начинает повышаться за счет деформационного разогрева. Разогрев может достигать 50–100°С, что приводит к развитию процессов динамического возврата и снижению напряжения течения.

2. Для рассматриваемого сплава при снижении температуры деформации пиковое напряжение, до достижения которого происходит процесс упрочнения, достигается при большей деформации. При 400°С максимальное напряжение течения зафиксировано при *е* примерно равном 0.1, в то время как при 200°С оно достигается уже при e = 0.3.

3. Сплав обладает низкой скоростной чувствительностью в заданном диапазоне скоростей деформации. Для температуры деформации 200°С увеличение скорости деформации с 1 до 20 с⁻¹ приводит к росту напряжения на ~6%. Дальнейшее повышение температуры на каждые 100°С увеличивает разницу напряжений еще на 6% (12 и 18% для температур 300 и 400°С соответственно).

4. Анализ микроструктуры и твердости сплава после деформации показал, что изменение скорости деформации не оказывает влияния на характер микроструктуры. Падение напряжения, наблюдаемое на полученных кривых деформации, относится к явлениям возврата по механизму динамической полигонизации. Повышение температуры деформации с 200 до 400°С приводит к заметному снижению микротвердости, что обусловлено как более интенсивным развитием процессов возврата при деформации, приводящим к более низкому деформационному упрочнению, так и огрублением наночастиц фазы Al₃Sc при нагревах свыше 350°С.

5. Сравнение расчетных значений сопротивления деформации с экспериментальными показало, что наилучшие результаты по сходимости получены для экспоненциальной функции. Полученные данные могут быть использованы для выбора оптимальных режимов деформации сплава Al-6Mg-0.3Sc или моделирования пластической деформации различными способами ОМД.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-00144)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Williams J.C., Starke E.A. Progress in structural materials for aerospace systems // Acta Mater. 2003. V. 51. P. 5775–5799.
- 2. Фридляндер И.Н. Современные алюминиевые, магниевые сплавы и композиционные материалы на их основе // Металловедение и термическая обр. металлов. 2002. № 7. С. 24–29.
- 3. *Totten G.E., MacKenzie D.S.* Handbook of aluminium. Physical metallurgy and processes. Marcel Dekker Inc. 2003. V. 1. 1296 p.
- 4. *Hirsch J., Al-Samman T.* Superior light metals by texture engineering: Optimized aluminum and magnesium alloys for automotive applications // Acta Mater. V.61. № 3. P. 818–843.
- Polmear I. Light alloys. From traditional alloys to nanocrystals. Burlington Elsevier Butterworth-Heinemann, 2006. 421 p.
- 6. Промышленные алюминиевые сплавы. Справочник, 2-е изд. М.: Металлургия, 1984. 375 с.
- Sawtell R.R., Jensen C.L. Mechanical properties and microstructures of Al–Mg–Sc alloys // Metall. Mater. Trans. 1990. V. 21. P. 421–430.
- Filatov Yu.A., Yelagin V.I., Zakharov V.V. New Al-Mg-Sc alloys // Mater. Sci. Eng. 2000. V. 280. P. 97–101.
- Röyset J., Ryum N. Scandium in aluminium alloys // Int. Mater. Rev. 2005. V. 50. P.19–44.
- Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T.K., Doroshenko V.V. Design of multicomponent aluminium alloy containing 2 wt % Ca and 0.1 wt % Sc for cast products // J. Alloys Compounds. 2018. V. 762. P. 528–536.
- Belov N.A., Akopyan T.K., Korotkova N.O., Naumova E.A. Structure and Properties of Al–Ca(Fe, Si, Zr, Sc) Wire Alloy Manufactured from As-Cast Billet // JOM. 2020. V. 72. P. 3760–3768.
- 12. *Zhu A.W., Starke E.A.* Strengthening effect of unshearable particles of finite size: A computer experimental study // Acta Mater. 1999. V. 47. P. 3263–3269.
- Ikeda K., Takashita T., Akiyoshi R., Hata S., Nakashima H., Yamada K., Kaneko K. Effects of scandium and zirconium addition on recrystallization behavior of AIMgSi alloy // Mater. Trans. V. 59. P. 590–597.
- Huang H., Jiang F., Zhou J., Wei L., Zhong M., Liu X. Hot deformation behavior and microstructural evolution of as-homogenized al-6Mg-0.4Mn-0.25Sc-0.1Zr alloy during compression at elevated temperature // J. Alloys Compounds. 2015. V. 644. P. 862–872.
- Jones M.J., Humphreys F.J. Interaction of recrystallization and precipitation: The effect of Al3Sc on the recrystallization behaviour of deformed aluminium // Acta Mater. 2003. V. 51. P. 2149–2159.
- Kumar N., Mishra R.S. Additivity of strengthening mechanisms in ultrafine-grained Al-Mg-Sc alloy // Mater. Sci. Eng. 2013. V. 580. P. 175–183.
- Liu F.C., Xue P., Ma Z.Y. Microstructural evolution in recrystallized and unrecrystallized Al–Mg–Sc alloys during superplastic deformation // Mater. Sci. Eng. A. 2012. V. 547. P. 55–63.
- Konstantinov I.L., Baranov V.N., Sidelnikov S.B., Kulikov B.P., Bezrukikh A.I., Frolov V.F., Orelkina T.A., Voroshilov D.S., Yuryev P.O., Belokonova I.N. Investiga-

tion of the structure and properties of cold-rolled strips from experimental alloy 1580 with a reduced scandium content // Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2020. V. 109. P. 443–450.

- Dovzhenko N.N., Demchenko A.I., Bezrukikh A.A., Dovzhenko I.N., Baranov V.N., Orelkina T.A., Dementeva I.S., Voroshilov D.S., Gaevskiy V.N., Lopatina E.S. Mechanical properties and microstructure of multipass butt weld of plates made of Al-Mg-Zr alloy sparingly doped with scandium // Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2021. V. 113. P. 785–805.
- Nieh T.G., Hsiung L.M., Wadsworth J. High strain rate superplasticity in a continuously recrystallized Al–6% Mg–0.3% Sc alloy // Acta Mater. 1998. V. 46. P. 2789– 2800.
- Lv J., Zheng J.-H., Yardley V.A., Shi Z., Lin J. A Review of Microstructural Evolution and Modelling of Aluminium Alloys under Hot Forming Conditions // Metals. 2020. V. 10. № 11. P. 1516.
- Dovzhenko N.N., Rushchits S.V., Dovzhenko I.N., Sidelnikov S.B., Voroshilov D.S., Demchenko A.I., Baranov V.N., Bezrukikh A.I., Yuryev P.O. Deformation behavior during hot processing of the alloy of the Al– Mg system economically doped with scandium // Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2021. V. 115. P. 2571–2579.
- Яшин В.В., Рущиц С.В., Арышенский Е.В., Латушкин И.А. Реологические свойства деформируемых алюминиевых сплавов 01570 и АА5182 в условиях горячей деформации // Цветные металлы. 2019. № 3. С. 53–58.
- Gamin Yu.V., Koshmin A.15N., Kin T.Yu., Aleshchenko A.S. Comparative analysis of stress-strain state of bars from aluminum alloys A2024 and A7075 processed by RSR based on FEM modeling // Mater. Today: Proc. 2021. V. 46. P. 8138–8142.
- 25. Суан Та.Д., Шереметьев В.А., Комаров В.С., Кудряшова А.А., Галкин С.П., Андреев В.А., Прокошкин С.Д., Браиловский В. Сравнительное исследование горячей радиально-сдвиговой прокатки заготовок из сверхупругого сплава системы Ti–Zr–Nb и серийного сплава ВТ6 методом QForm-моделирования // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2020. № 6. С. 32–43.

- Murillo-Marrodán A., García E., Barco J., Cortés F. Analysis of Wall Thickness Eccentricity in the Rotary Tube Piercing Process Using a Strain Correlated FE Model // Metals. 2020. V. 10. P. 1045.
- 27. Gamin Y.V., Akopyan T.K., Koshmin A.N. Microstructure evolution and property analysis of commercial pure Al alloy processed by radial-shear rolling // Archiv. Civ. Mech. Eng. 2020. V. 20. P. 143.
- Derazkola H.A., Garcia E., Murillo-Marrodán A., Fernandez A.C. Review on modeling and simulation of dynamic recrystallization of martensitic stainless steels during bulk hot deformation // J. Mater. Res. Technol. 2022. V. 18. P. 2993–3025.
- Rollett A.D. Overview of modeling and simulation of recrystallization // Prog. Mater. Sci. 1997. V. 42. P. 79–99.
- Quan G.Z. Characterization for dynamic recrystallization kinetics based on stress-strain curves. / In (Ed.), Recent Developments in the Study of Recrystallization. IntechOpen. 2012. 234 p.
- Sun Z.C., Wu H.L., Cao J., Yin Z.K. Modeling of continuous dynamic recrystallization of Al–Zn–Cu–Mg alloy during hot deformation based on the internalstate-variable (ISV) method // Int. J. Plast. 2018. V. 106. P. 73–87.
- Huang K., Logé R.E. A review of dynamic recrystallization phenomena in metallic materials // Mater. Des. 2016. V. 111. P. 548–574.
- Fa-cai Ren, Jun Chen Modeling flow stress of 70Cr3Mo steel used for back-up roll during hot deformation considering strain compensation // J. Iron and Steel Res. Int. 2013. V. 20. P. 118–124.
- Fei Yin, Lin Hua, Huajie Mao, Xinghui Han. Constitutive modeling for flow behavior of GCrl5 steel under hot compression experiments // Mater. Des. 2013. V. 43. P. 393–401.
- Chinghao Liao, Homgyu Wu, Chengtao Wu, Fengjun Zhu, Shyong Lee. Hot deformation behavior and flow stress modeling of annealed AZ61 Mg alloys // Prog. Nat. Sci. Mater. Int. 2014. V. 24. P. 253–265.
- Momeni A., Dehghani K., Heidari M., Vaseghi M. Modeling the flow curve of AISI 410 martensitic stainless steel // J. Mater. Eng. Per. 2012. V. 21. P. 2238–2242.