СОДЕРЖАНИЕ

Том 122, номер 9, 2021

Теория металлов	
Рост зерна в микроструктуре с двухвершинным распределением зерен по размерам	
В. Ю. Новиков	889
Динамическая модель пространственного масштабирования начального возбужденного состояния при реконструктивных мартенситных превращениях	
М. П. Кащенко, Н. М. Кащенко, В. Г. Чащина	895
Электрические и магнитные свойства	
Исследование природы сигнала ЯМР в феррите лития при воздействии низкочастотного магнитного поля	
Г. И. Мамниашвили, Т. О. Гегечкори, Ц. А. Гавашели	902
Намагниченность в бислоях сверхпроводник—ферромагнитный металл, вызванная обратным эффектом близости	
В. О. Яговцев, Н. Г. Пугач, Е. Г. Екомасов, Б. Г. Львов	908
Микромагнитный анализ температурных зависимостей гистерезисных свойств поликристаллических пленок с обменным смещением	
Н. А. Кулеш, М. Е. Москалев, В. О. Васьковский, Е. А. Степанова, В. Н. Лепаловский	917
Структура, фазовые превращения и диффузия	
Переориентация гидридов в необлученных оболочечных трубах из сплава Э110 в условиях, имитирующих длительное сухое хранение отработавшего ядерного топлива	
Р. А. Курский, Д. В. Сафонов, А. В. Рожков, О. О. Забусов, А. С. Фролов, Е. А. Кулешова, Е. В. Алексеева, А. С. Брагин, Е. А. Васильева, А. Б. Гайдученко, Д. А. Мальцев, М. А. Скундин	924
Исследование кобальтсодержащих нанопроволок различных типов методом ЯМР	
С. А. Чупраков, И. В. Блинов, Д. Л. Загорский, Д. А. Черкасов	933
Структура и кристаллографические особенности мартенсита в сплаве Ni-Co-Mn-In	
Ю. В. Калетина, И. Г. Кабанова, А. Ю. Калетин	940
Влияние термообработки на структуру и механические свойства нанокристаллического сплава Cu-14Al-3Ni, полученного кручением под высоким давлением	
А. Э. Свирид, В. Г. Пушин, Н. Н. Куранова, В. В. Макаров, А. Н. Уксусников	948
Механизм зернограничной диффузии и зернограничная сегрегация ⁵⁷ Co в поликристаллическом ниобии	
В. В. Попов, Е. В. Осинников	957

Прочность и пластичность

Поправка	1010
Поправка	
К. Хаджизаде, К. Кужыдловски	1001
Эволюция микроструктуры и механических свойств аустенитной нержавеющей стали AISI 316H при теплом многоходовом равноканальном угловом прессовании	
Е. А. Путилова, С. М. Задворкин, И. Н. Веселов, И. Ю. Пышминцев	993
Исследование структуры и физико-механических свойств перспективной высокопрочной экономно-легированной стали для нефтегазопромысловых труб, эксплуатируемых в экстремальных условиях	
С. М. Амер, Р. Ю. Барков, А. С. Просвиряков, А. В. Поздняков	984
Структура и свойства новых деформируемых сплавов на основе систем $Al-Cu-Y$ и $Al-Cu-Er$	
С. М. Амер, Р. Ю. Барков, А. С. Просвиряков, А. В. Поздняков	977
Структура и свойства новых литейных жаропрочных сплавов на основе систем Al—Cu—Y и Al—Cu—Er	
Синчен Ван, Чанюнь Чен, Ланьлань Цинь, Минь Чжан	963
одного прямым лазерным осаждением металла инконель 625,	

ТЕОРИЯ МЕТАЛЛОВ

УЛК 620.186.5

РОСТ ЗЕРНА В МИКРОСТРУКТУРЕ С ДВУХВЕРШИННЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ЗЕРЕН ПО РАЗМЕРАМ

© 2021 г. В. Ю. Новиков*

Treptower Str., 74D, Hamburg, 22147 Germany *e-mail: v.novikov@gmx.de
Поступила в редакцию 09.09.2020 г.
После доработки 19.04.2021 г.
Принята к публикации 29.04.2021 г.

Исследовали рост зерна в нетекстурованном материале с бимодальным распределением зерен по размерам. Обнаружено, что в чистом материале, несмотря на присутствие аномально крупных кристаллитов в исходной структуре, процесс роста может приводить к исчезновению второго максимума распределения. Показано, что это связано с развитием нормального роста зерна в мелкозернистой матрице и имеет место при небольшом исходном количестве крупных кристаллитов. Проанализировано влияние размера зерна матрицы на поведение второго максимума распределения в этих условиях. Показано, что торможение миграции границ может приводить к сохранению и даже усилению второго максимума.

Ключевые слова: рост зерна, распределение зерен по размерам, численное моделирование, микро-

структура

DOI: 10.31857/S0015323021090096

ВВЕДЕНИЕ

Управление микроструктурой материала является одним из главных инструментов воздействия на его свойства. При использовании однофазных сплавов, как правило, стремятся к формированию однородной структуры, однако в ряде случаев создают неоднородности, например, путем различных воздействий на поверхностные слои изделия. В связи с этим обращают на себя внимание недавние публикации об однофазных материалах с бимодальной структурой [1-3]. В данном случае речь идет не о локальной, а о глобальной неоднородности структуры, т.е. о неоднородности по всему сечению изделия. Объемная доля крупных зерен в такой структуре составляет 15-30%. Наличие бимодальной структуры приводит, в первую очередь, к повышению пластичности материалов с очень мелким зерном (см. например, [4, 5]). При этом, однако, недостаточно внимания уделяется возможным изменениям созданной структуры как при термической обработке изделий, так и при их эксплуатации. Эти изменения могут быть вызваны, в первую очередь, ростом зерна.

При двухвершинном распределении зерен по размерам (РЗР) рост зерна, согласно современным представлениям, должен приводить к формированию структуры с крупным зерном и исчезновению мелкозернистой матрицы, т.е. первого максимума РЗР. Это кажется естественным, так

как процесс роста зерна реализуется путем поглощения зернами более мелких непосредственных соседей [6, 7]. Вместе с тем многократно цитируется работа [8], в которой методом Монте-Карло показано, что крупный кристаллит, введенный в мелкозернистую структуру, замедляет свой рост с течением времени и в конце концов встраивается в "нормальное" РЗР. Эти результаты довольно неожиданны на фоне многочисленных экспериментальных данных, например, об аномальном росте зерна, в ходе которого крупные кристаллиты не встраиваются в РЗР мелкозернистой матрицы, а, напротив, интенсивно ее поглощают. Что касается материалов с бимодальной структурой, изучение роста зерна в них, насколько автору известно, вообше не проводилось. Настоящая работа выполнена с целью восполнить этот пробел. Это должно иметь значение как для разработки новых приемов управления микроструктурой, так и для дальнейшего развития теории процесса роста зерна.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ. НАЧАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ

Работа выполнена методом численного моделирования с помощью модели [9, 10], которая основана на представлениях о миграции границ зерен к центру их кривизны как причине роста зерна и позволяет проследить за изменениями РЗР с

 N_2 N_2/N_1 $D_{\rm max}/D_1$ D_1 , MKM Поликристалл $\sim 0.65 \times 10^{-5}$ **P**1 ~6.2 ~4.3 0.5×10^{3} P2 0.2×10^{5} $\sim 0.26 \times 10^{-3}$ ~6.2 ~4.3 M ~3.9* ~4.3*

Таблица 1. Характеристики исходной структуры исследованных поликристаллов

течением времени. В отличие от таких методов, как метод Монте-Карло (см., напр., [8]) или метод фазового поля ([11]), она дает возможность изучать поведение неограниченно больших ансамблей зерен. Подобные методы обычно используются для исследования поведения отдельных зерен или их микроансамблей с небольшим, около 10^3 , числом элементов. В связи с этим в настоящей работе для изучения эволюции РЗР использована модель [9, 10], обеспечивающая более высокую статистическую надежность результатов.

Для нахождения изменений заданного P3P в модели вычисляются смещения границ между растущим и поглощаемым зернами, относящимися к размерным классам i и j, где i > j:

$$\Delta d_{ii} = \gamma M \left(1/D_i - 1/D_i - Z \right) \Delta t, \tag{1}$$

где γ и M — энергия и подвижность их границы, D_j и D_i — диаметры поглощаемого и растущего зерна, Z — коэффициент, характеризующий величину тормозящей силы, Δt — шаг по времени. Смещения границ пересчитываются в изменения P3P с учетом средней вероятности контакта растущего зерна с непосредственными соседями различного размера, а также условия постоянства объема системы. В настоящей работе принято, что $\gamma = 500$ эрг/см² и $M = 2 \times 10^{-11}$ см⁴/(эрг с) [12] одинаковы для всех границ зерен и не зависят от времени.

Исследован рост зерна в трехмерных поликристаллах с бимодальным РЗР. В исходном состоянии общее число зерен составляло $\sim 0.8 \times 10^8$, средний размер (диаметр) матричных зерен $D_1 \approx$ pprox 4.3 мкм, размер крупных кристаллитов $D_2 pprox 6.2 D_1$, их относительное количество $N_2/N_1 = 0.4 imes 10.4$ \times 10⁻⁵—0.5 \times 10⁻³, где N_2 и N_1 — число аномально крупных и матричных зерен, соответственно. Распределение зерен матрицы по размерам было близким к логнормальному, их максимальный размер достигал $\sim 3.9 D_1$. Пространственное расположение зерен разных размеров считали случайным. За признак устранения бимодальности принимали исчезновение минимума между максимумами РЗР. Принято, что подошва максимума простирается по оси размеров от левой или правой границы РЗР до минимума. Изучены кинетика роста зерна и эволюция РЗР при различных исходных N_2 . Для этого находили изменения среднего D и максимального D_{\max} размеров зерна, а также — для каждого максимума — среднего размера зерен D_1 или D_2 , числа зерен N_1 или N_2 и их относительного объема.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Моделирование роста зерна в отсутствие тормозящей силы (т.е. при Z = 0 в уравнении (1)) показало, что с течением времени двухвершинное РЗР превращается в одновершинное. Если исходное количество аномально крупных кристаллитов больше $\sim 0.1 \times 10^5 \approx 0.13 \times 10^{-3} N_1$ (это соответствует их объемной доле $\sim 2\%$), второй максимум, как и ожидалось, усиливается, а первый – исчезает, причем увеличение N_2 уменьшает время существования первого максимума. При меньших исходных значениях N_2 второй максимум, напротив, исчезает, хотя вначале он усиливался, т.е. в ходе роста зерна крупные кристаллиты, несмотря на их размерное преимущество, встраиваются в РЗР матрицы. Время существования второго максимума убывает с уменьшением величины N_2 . Для выяснения причин этого сравним результаты моделирования для поликристаллов с противоположным поведением максимумов, а именно, Р1, где сохраняется первый максимум, и Р2, где сохраняется второй. В качестве эталона использован поликристалл М, микроструктура которого аналогична микроструктуре матрицы в Р1 и Р2. Описание поликристаллов приведено в таблице; их РЗР после исчезновения максимумов показаны на рис. 1.

Рисунок 2 показывает изменения параметров микроструктуры в этих поликристаллах с течением времени. Сопоставление рис. 2а и 2в свидетельствует, что средний размер зерна D в поликристаллах P1 и M изменяется практически одинаково, тогда как D_{\max} в P1 растет заметно быстрее, чем в M. Как следует из сравнения рис. 26 и 2в, в поликристаллах P2 и M различия в поведении D, напротив, весьма существенны, очевидно, из-за поглощения зерен матрицы.

При этом D_{\max} в поликристалле P2 увеличивается сильнее, чем в М. Сравнение рис. 2а и 2б показывает, что величина D_2 в P1 увеличивается быстрее чем D_1 , тогда как в P2 это наблюдается только на начальных стадиях, а далее скорости их

^{*} Поскольку РЗР в поликристалле М одновершинное, $D_1 = D$.

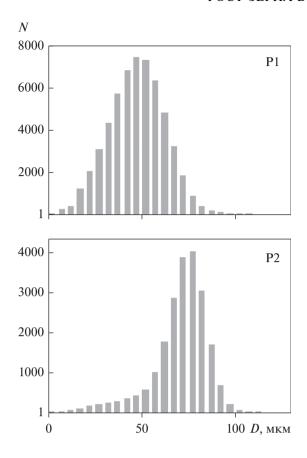


Рис. 1. РЗР в поликристаллах Р1 и Р2 после исчезновения, соответственно, второго или первого максимума (t = 30 мин).

изменения практически не отличаются. Кроме того, видно, что D_2 , D и D_{\max} в поликристалле P2 растут медленнее, чем в P1. Наконец, в поликристалле P1 величина D_{\max} растет быстрее, чем средний размер зерна матрицы D_1 . Все эти детали будут обсуждены в дальнейшем.

Дополнительные сведения об эволюции микроструктуры приведены на рис. 3. Видно, что в поликристалле М, где второй максимум РЗР изначально отсутствовал, количество зерен матрицы уменьшается на ~3 порядка величины. Точно так же убывает N_1 и в P1 за время существования максимума. По-видимому, последнее связано с небольшим числом крупных кристаллитов в исходной структуре. Вместе с тем в поликристалле Р2 число зерен матрицы падает на ~5 порядков. Различие в поведении Р1 и Р2, очевидно, вызвано тем, что количество крупных кристаллитов, которые поглощают матрицу, в Р2 существенно больше, чем в Р1. Кроме того, рис. 3 показывает, что уменьшение N_1 происходит в две стадии: сначала быстро, а затем заметно медленнее. Первые стадии в поликристаллах Р1 и Р2 практически совпадают, тогда как вторые существенно отличаются, а именно, в P1 величина N_1 изменяется так же, как в М, тогда как в Р2 она падает значительно быстрее. Все это приводит к мысли, что различное поведение N_1 на второй стадии в P1 и P2 связано с неодинаковым поведением второго максимума РЗР. Мы использовали изменения N_1 на вто-

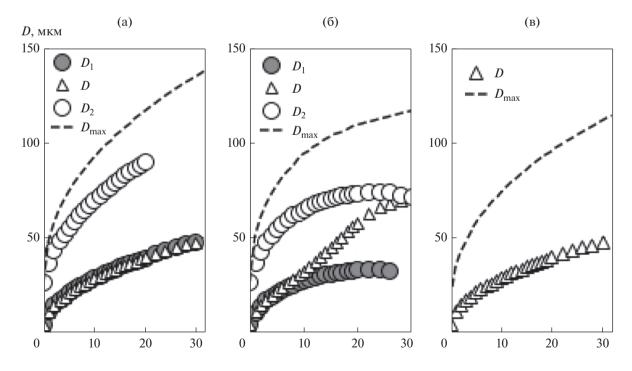


Рис. 2. Кинетика роста зерна в поликристаллах P1 (а) и P2 (б) с двухвершинным P3P, а также в поликристалле M (в) с P3P, аналогичным P3P матрицы в P1 и P2.

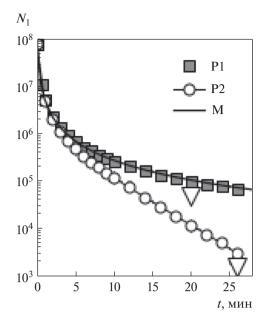


Рис. 3. Изменение N_1 в поликристаллах P1, P2 и M при росте зерна. Треугольники указывают момент исчезновения одного из максимумов.

рой стадии для выявления протекающих на этой стадии процессов.

В связи с этим необходимо упомянуть возможные в анализируемых условиях процессы роста: (1) нормальный рост зерна в матрице, (2) увеличение размера крупных кристаллитов вследствие поглощения матрицы и (3) поедание крупными кристаллитами друг друга. В дальнейшем будут рассмотрены в основном первые два, так как третий должен развиваться крайне медленно из-за весьма низкой кривизны границ между крупными зернами. Увеличение среднего размера зерна при нормальном росте есть результат взаимодействия большого ансамбля зерен, в котором они могут поглощаться одними своими соседями и в то же самое время поглощать других. Рост аномально крупных кристаллитов в таком же ансамбле – процесс, так сказать, односторонний: они растут за счет зерен матрицы, но их не поглощают (поскольку взаимодействие с соседствующими такими же крупными кристаллитами, как упоминалось выше, очень слабое). При этом важно иметь в виду, что скорость роста определяется тем, насколько размер поглощаемых соседей отличается от размера растущего зерна. Если размер соседей $\sim D$, тогда при нормальном росте растущее зерно и его соседи будут иметь близкие размеры, а при росте крупных кристаллитов в матрице их размер существенно больше размера поглощаемых соседей. Из-за этого крупные кристаллиты должны расти быстрее, чем средний размер зерна матрицы. В результате, в первом случае N_1 будет уменьшаться заметно слабее, чем во втором. Поэтому

можно считать, что главная причина изменений N_1 на второй стадии в поликристалле P2 — поглощение зерен матрицы аномально крупными кристаллитами. Что касается P1, близость поведения N_1 на второй стадии в нем к изменениям N_1 в M (см. рис. 3) приводит к заключению, что главную роль здесь, по-видимому, играет нормальный рост. Таким образом, различное поведение максимумов P3P в ходе роста зерна в поликристаллах P1 и P2 зависит от развития нормального роста в мелкозернистой матрице.

Следует иметь в виду, что нормальный рост в матрице может свободно развиваться только в тех участках структуры, которые не заняты крупными кристаллитами. Поскольку размер таких участков пропорционален $(1/N_2)^{1/3}$, где N_2 — количество крупных кристаллитов, нормальный рост зерна в матрице должен быть выражен тем сильнее, чем меньше N_2 . Судя по значениям N_2 для исследованных поликристаллов (см. табл. 1), в P2 этот размер ~53 мкм, а в P1 он в ~3.5 раза больше. Следовательно, нормальный рост зерна в матрице P1 может развиваться значительно дольше, чем в P2, несмотря на ее поглощение крупными кристаллитами.

Проведенный анализ позволяет объяснить результаты, представленные на рис. 2. Так, практически полное совпадение D и N_1 в поликристаллах Р1 и М связано с легкостью развития нормального роста в матрице Р1. Тот факт, что в поликристалле Р2 нормальный рост зерна в матрице выражен более слабо, а D и D_{\max} меньше, чем в поликристалле М, можно объяснить следующим образом. Количество крупных кристаллитов в Р2 увеличено, и они быстро поглощают матрицу, что повышает вероятность их контакта друг с другом и тем самым уменьшает скорость их роста. Поэтому D_2 возрастает в P2 медленнее и достигает меньшей величины, чем в Р1. Более быстрый рост D_{\max} по сравнению со средним размером зерна матрицы D_1 в поликристалле P1 объяснен выше.

По-видимому, различия в эволюции РЗР поликристаллов Р1 и Р2 связаны с изменениями в парциальных РЗР крупных кристаллитов и РЗР зерен матрицы, которые происходят при росте зерна. С одной стороны, ширина первого в ходе процесса роста возрастает из-за увеличения $D_{
m max}$. При этом минимальный размер крупных кристаллитов не должен заметно уменьшаться, т. к. он лишь ненамного отличается от D_2 . С другой стороны, нормальный рост зерна в матрице должен приводить к увеличению ширины ее РЗР и, следовательно, к увеличению количества зерен в области размеров между максимумами общего РЗР. Одновременное поглощение матрицы аномально крупными кристаллитами приводит не только к уменьшению числа зерен в ней, но и к

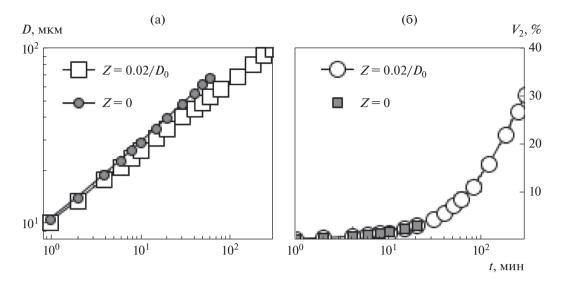


Рис. 4. Влияние тормозящей силы Z на кинетику роста (а) и изменение относительного объема зерен второго максимума V_2 (б) в поликристалле P1. D_0 — средний размер зерна в исходной структуре.

изменениям в ее РЗР. Последние сводятся к тому, что сокращается, главным образом, количество тех зерен матрицы, размер которых меньше D_1 или близок к нему. Результат описанной выше эволюции парциальных РЗР зависит от того, насколько быстро поглощаются зерна матрицы. Если медленно (т.е. при низких N_2 , как, например, в поликристалле Р1), они успевают заполнить минимум в РЗР поликристалла вблизи D_2 , если быстро (при больших N_2 , как, например, в P2) — они заполнят минимум вблизи D_1 . Поскольку признак существования максимумов – наличие минимума в обшем РЗР (см. выше), это означает, что в первом случае исчезнет второй максимум, а во втором первый. Кроме того, в первом случае крупные кристаллиты сами могут способствовать исчезновению второго максимума, т.к. в ходе своего роста они уменьшают его высоту.

В соответствии с вышеприведенным объяснением, поведение второго максимума РЗР в чистом материале с низким исходным N_2 должно зависеть от скорости нормального роста зерна в матрице. Если ее увеличить, например, путем уменьшения исходной величины D_1 , этот максимум будет исчезать быстрее. Наши результаты подтверждают, что в поликристаллах с уменьшенным D_1 время существования второго максимума резко падает. Если же замедлить рост зерна, время жизни второго максимума увеличится. Рисунок 4 показывает что это действительно имеет место. Видно, что даже слабое торможение роста зерна в поликристалле Р1 (см. рис. 4а) заметно увеличивает время существования второго максимума, как следует из рис. 4б. Более того, оказалось, что увеличение коэффициента торможения роста повышает объемную долю формирующих этот максимум зерен не менее, чем в 10 раз (см. рис. 4б), т.е. приводит к его усилению.

В связи с этим обратимся к аномальному росту зерна в анизотропной трансформаторной стали, который, как известно, связан со стабилизацией мелкозернистой матрицы дисперсными выделениями второй фазы. Поскольку относительное количество кристаллитов, вырастающих в этом материале при аномальном росте, мало ($\leq 10^{-4}$), не исключено, что в отсутствие дисперсной фазы второй максимум РЗР может исчезать под влиянием роста зерна, как это показано на рис. 4б для поликристалла Р1. В связи с этим кажется обоснованным предположение, что частицы второй фазы в трансформаторной стали играют еще одну роль. Замедляя нормальный рост зерен матрицы, они способствуют, по крайней мере, сохранению второго максимума РЗР, образованного кристаллитами $\{110\}\langle 001\rangle$.

выводы

- 1. Методом численного моделирования исследован рост зерна, вызванный кривизной границ, в нетекстурованном материале, в микроструктуре которого имеются аномально крупные кристаллиты.
- 2. Рост зерна в бимодальной структуре в чистом материале приводит к сохранению только одного из максимумов, что зависит от числа крупных кристаллитов в исходной структуре.
- 3. Исчезновение второго максимума имеет место при малом количестве крупных кристаллитов и связано с развитием нормального роста зерна в мелкозернистой матрице.

- 4. Уменьшение размера зерна матрицы приводит к ускорению исчезновения второго максимума.
- 5. Слабое торможение роста зерна сопровождается не только сохранением, но и усилением второго максимума распределения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Wang Y., Chen M., Zhou F., Ma E. High tensile ductility in a nanostructured metal // Nature. 2002. V. 419. P. 912–915.
- Zha M., Zhang H-M., Yu Z-Y., Zhang X.-H., Meng X.-T., Wang H.-Y., Jiang Q.-C. Bimodal microstructure — A feasible strategy for high-strength and ductile metallic materials // J. Mater. Sci. Technology. 2018. V. 34. P. 257—264.
- Höppel H.W., Korn M., Lapovok R., Mughrabi H. Bimodal grain size distribution in UFG materials produced by SPD: Their evolution and effect on mechanical properties // J. Phys.: Conf. Series. 2010. V. 240. P. 012147.
- 4. Witkin D., Lee Z., Rodriguez R., Nutt S., Lavernia E. Al-Mg alloy engineered with bimodal grain size for

- high strength and increased ductility // Scripta Mater. 2003, V. 49, P. 297–302.
- Niu G., Wu H., Chang D., Gong N., Tang D. Study of microstructure and properties of bimodal structured ultrafine-grained ferrite steel // Metals. 2017. V. 7. P. 316.
- 6. *Hillert M*. On the theory of normal and abnormal grain growth // Acta Metall. 1965. V. 13. P. 227–238.
- Novikov V. Grain Growth and Control of Microstructure and Texture in Polycrystalline Materials. CRC Press, 1997. 174 p.
- 8. *Srolovitz D.J., Grest G.S., Anderson M.P.* Computer simulation of grain growth—V. Abnormal grain growth // Acta Metal. 1985. V. 33. P. 2233—2247.
- 9. Novikov V.Yu. Computer simulation of normal grain growth // Acta Metal. 1978. V. 26. P. 1739–1744.
- Novikov V.Yu. On conditions for secondary recrystallization in a material with random orientation // Acta Metal. 1981. V. 29. P. 883–887.
- 11. Liu Y., Militzer M., Perez M. Phase field modeling of abnormal grain growth // Materials. 2019. V. 12. P. 4048.
- 12. *Gottstein G., Shvindlerman L.S.* Grain Boundary Migration in Metals: Thermodynamics, Kinetics, Applications. CRC Press, 2010. 684 p.

ТЕОРИЯ МЕТАЛЛОВ

УЛК 536.424.1

ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОСТРАНСТВЕННОГО МАСШТАБИРОВАНИЯ НАЧАЛЬНОГО ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ ПРИ РЕКОНСТРУКТИВНЫХ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ

© 2021 г. М. П. Кашенко^{а, b, *}, Н. М. Кашенко^а, В. Г. Чащина^{а, b}

^aУральский федеральный университет, ул. Мира, 2, Екатеринбург, 620002 Россия ^bУральский государственный лесотехнический университет, ул. Сибирский тракт, 37, Екатеринбург, 620100 Россия *e-mail: mpk46@mail.ru

> Поступила в редакцию 21.09.2020 г. После доработки 11.05.2021 г. Принята к публикации 14.05.2021 г.

В динамической теории мартенситных превращений в качестве постулата предполагалась возможность быстрого пространственного масштабирования возбужденного состояния, сопровождающегося ростом поперечного размера области начального возбужденного состояния. В данной работе показано, что этому постулату соответствует процесс распространения цилиндрической волны, позволяющий транслировать информацию о типе пороговой деформации с наномасштабного на микронный уровень. Указанная модель позволяет дать качественное описание не только полностью двойникованного мидриба линзовидных кристаллов, но и частично двойникованной зоны, обрамляющей мидриб. Принципиальным является также вывод о мартенситном превращении нанозерен аустенита как целого в ходе распространения цилиндрической волны.

Ключевые слова: мартенситные превращения, динамическая теория, начальное возбужденное состояние, дислокационные центры зарождения, цилиндрическая волна, превращение нанозерен

DOI: 10.31857/S0015323021090059

ВВЕДЕНИЕ

Мартенситное превращение (МП) в сплавах железа [1] протекает с ярко выраженными признаками фазового перехода І рода и относится, как правило, к реконструктивному варианту [2]. когда симметрии начальной и конечной фаз не связаны отношением соподчинения. Скорость роста кристаллов превышает скорость продольных упругих волн, что безальтернативно свидетельствует о существовании и решающей роли управляющего волнового процесса (УВП), обеспечивающего кооперативный характер превращения. Старт роста кристалла при температуре M_s (в ходе охлаждения) связан с возникновением начального возбужденного (колебательного) состояния (НВС) в упругом поле дислокационных центров зарождения (ДЦЗ). Причем УВП наследует информацию о поле деформации в области НВС и переносит пороговую деформацию, нарушая устойчивость аустенита. Процесс протекает при существенном отклонении от температуры T_0 равновесия исходной (аустенит, у) и конечной (мартенсит, α) фаз. Эти положения отражают основы динамической теории МП [3-8], позволяющей проследить принципиальную связь между особенностями электронного строения у-фазы,

упругими полями ДЦЗ с одной стороны, и наблюдаемыми макроскопическими морфологическими признаками мартенсита (металловедческой "визитной карточкой" МП) — с другой.

Особенно яркие особенности демонстрируют сплавы инварного ряда (например, Fe-(30-32)Ni), у которых температура магнитного упорядочения $T_{\rm c}$ оказывается близкой к $M_{\rm s}$. Такие сплавы обладают высокой спонтанной магнитострикцией, ведущей к увеличению удельного объема δ_s , компенсирующего снижение объема при охлаждении. Кроме того, высокий уровень магнитной восприимчивости в области парапроцесса позволяет использовать сильное магнитное поле в качестве эффективного инструмента исследования особенностей МП [9-12]. Для этих сплавов характерны также сравнительно низкие температуры $M_{\rm s}$. Уточним, что температура M_s зависит от размера зерна D (см., напр. [5-7, 13-15]), причем существует критическое значение $D_{\rm c}$, при котором $M_{\rm s}(D_{\rm c}) = 0$ К. Поэтому для каждого сплава имеется температура $M_s(\infty) \equiv M_{s\infty}$, зависящая от его химического состава. Для инварных сплавов не только температуры $M_s(D)$, но и $M_{s\infty}$ расположены ниже 0° С. Поскольку для сплавов Fe-(30-32)Ni величина $D_{\rm c}$ порядка 1 мкм, достаточно точные измерения $M_{\rm s\infty}$, возможны уже при размерах зерен $D\sim 100$ мкм. Заметим, однако, что добавление углерода, быстро снижает $M_{\rm s\infty}$ и одновременно повышает $D_{\rm c}$. Так, например, $M_{\rm s\infty}\approx 230$ К и $D_{\rm c}\approx 1$ мкм для сплава Fe—31Ni, тогда как $M_{\rm s\infty}\approx 165$ К и $D_{\rm c}\approx 10$ мкм для сплава Fe—31Ni—0.28C [5, 13]. Поэтому для сравнительно точного измерения $M_{\rm s\infty}$ требуется размер зерна (свободного от дислоканий) ~ 1 мм.

Одним из важных результатов динамической теории МП является вывод аналитической формулы для критического размера $D_{\rm c}\left(\Gamma_{\rm e}'\right)$ зерна аустенита. Существенно, что сильное магнитное поле в условиях положительного магнитострикционного изменения объема снижает значение $D_{\rm c}$ до $D_{\rm cH} < D_{\rm c}$ и одновременно повышает $M_{\rm s\infty}$ до $M_{\rm s\infty H} > M_{\rm s\infty}$. В частности, согласно [5], в случае поля с напряженностью H=36 МА/м для сплава Fe-31Ni-0.28С можно ожидать значений $D_{\rm cH}\approx 1.6$ мкм и $M_{\rm s\infty H}\approx 245$ К.Таким образом, для интерпретации результатов действия сильного магнитного поля, адекватной физической реальности, необходимо учитывать его влияние на изменение $D_{\rm c}$ и $M_{\rm s\infty}$.

Эксперименты [16], показавшие возможность охлаждения аустенита без МП и с последующим после нагрева стартом МП, демонстрируют отсутствие температуры абсолютной потери устойчивости аустенита. Этот факт ставит вопрос о величинах энергетического и деформационного порогов, разделяющих фазы при температуре M_s .

Напомним, в динамической теории значительное переохлаждение ниже точки равновесия фаз T_0 связывается именно с необходимостью преодоления межфазного барьера, за счет выделения при возникновении НВС энергии достаточной для такого преодоления, т.е. реализации в волновом режиме надбарьерного движения. УВП в общем случае переносит пороговую деформацию тензорного типа ĉ. При упрошенном описании можно использовать в качестве скалярного параметра порядка относительное изменение объема δ . Этот параметр, однако, играет существенную роль, поскольку именно δ задает изменение химического потенциала электронов, приводя к изменению вклада зонной энергии коллективизированных электронов, являющегося значимым фактором в энергетическом балансе. При описании сравнительно небольших пороговых деформаций (δ_{th}):

$$\delta = \delta_{th} \approx \mathrm{Sp\hat{\epsilon}},$$
 (1)

где символ Sp означает суммирование диагональных компонент тензора деформации.

Опыт показывает, что в достаточно широком диапазоне изменения H (по крайней мере, до

40 МА/м) можно приближенно использовать линейную связь:

$$\delta_H \approx \lambda_H H,$$
 (2)

где δ_H — вклад в δ за счет магнитострикции парапроцесса. Коэффициент пропорциональности λ_H спадает по мере удаления от температуры магнитного упорядочения, однако его максимальные значения достаточны для того, чтобы в сильном магнитном поле выполнялось: $\delta_H \ge 10^{-3}$. Оценка в модели со скалярным параметром порядка [3, 17] дает для межфазного деформационного порога при температуре $M_{\rm s}$ значение $\delta_{\rm th} \approx 5 \times 10^{-4}$. Поэтому ясно, что вклад $\mathring{\delta}_H$ может существенно сказаться на стадии возникновения НВС в упругом поле ДЦЗ. Представляет интерес уточнение как значения δ_{th} , так и величины превышения пороговой деформации на стадии быстрого роста кристалла мартенсита из независимых экспериментальных данных.

Цель данной работы — оценить возможности возрастания поперечного размера области НВС при заданных уровнях пороговойдеформации δ_{th} и максимальной объемной деформации δ_0 при образовании НВС.

СООТНОШЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ МАСШТАБОВ ПРИ ВОЗНИКНОВЕНИИ НВС

Несмотря на то, что вопрос о соотношении пространственных масштабов неоднократно обсуждался (см., напр., [4, 5, 18]), для удобства читателей кратко его осветим и, что еще важнее, обобщим.

Формирование УВП является следствием возникновения начального "всплеска" — НВС, порождающего пары налагающихся (из-за дифракционной расходимости [8]) волновых пучков. Направления волновых векторов пучков $\mathbf{k}_{\ell 1}$ и $\mathbf{k}_{\ell 2}$ близки к ориентациям собственных векторов ξ_1 и ξ_2 тензора деформации упругого поля ДЦЗ, соответствующих главным значениям растяжения ε_1 и сжатия ε_2 (деформация ε_3 вдоль третьего вектора ξ_3 равна нулю, либо мала по сравнению с $|\varepsilon_{1,2}|$). Конфигурация области НВС близка к форме прямоугольного вытянутого вдоль оси ξ_3 параллелепипеда, построенного на векторах ξ_i .

При этом выполняется характерное соотношение пространственных масштабов:

$$L/d_{\rm m} \sim 10^2, \tag{3}$$

где $d_{\rm m}$ — поперечный размер области НВС, а L — размер свободного от дислокаций объема зерна (при единственной дислокации в зерне L совпадает с размером зерна D).Соотношение (3) является результирующим двух соотношений. Вопервых, $d_{\rm m} \sim 0.1 r$, где r — расстояние от области

НВС до прямолинейного сегмента дислокационной линии. Это условие обеспечивает приблизительную однородность упругого поля ДЦЗ в области НВС. Во-вторых, $r \sim 0.1L$, что обеспечивает доминирование упругого поля единственного ДЦЗ.

Индекс m в обозначении $d_{\rm m}$ отражает выбор системой максимально большого поперечного размера области НВС еще совместимого с пороговыми условиями деформации метастабильно устойчивого аустенита. Последнее требование позволяет обеспечить максимальное отношение объема к поверхности для области локализации НВС и, следовательно, способствует максимальному высвобождению энергии в переохлажденной системе, обеспечивая максимальную скорость релаксации. Важно отметить, что при удалении от температуры T_0 величина $\delta_{\rm th}$ уменьшается, а разность значений удельных свободных энергий фаз нарастает. Упругое поле прямолинейного сегмента линии отдельного ДЦЗ на расстоянии r от сегмента приводит к деформации

$$\varepsilon \sim 0.1a/r$$
, (4)

где a — параметр решетки. Заметим, что наблюдаемым в сплаве 30H31 габитусам кристаллов типа {3 10 15} в динамической теории МП в качестве ДЦЗ однозначно сопоставляются 30-градусные смешанные дислокации. Расчет упругого поля таких ДЦЗ показывает, что максимуму δ соответствует $\approx 0.05 \ a/r$. Следовательно, при известном $\delta_{\rm th}$ область локализации НВС и величина $d_{\rm m}$ могут задаваться значениями:

$$r_{\text{HBC}} \approx 0.05 a/\delta_{\text{th}}, \ d_{\text{m}} \approx 0.1 r_{\text{HBC}}.$$
 (5)

Если максимальное значение деформации δ_0 в колебательном режиме (за счет выделившейся в объеме НВС энергии) незначительно превышает $\delta_{\rm th}$ (то есть $\delta_0 \geq \delta_{\rm th}$), то волновые пучки с длинами волн $\lambda_{1,\,2} \sim 2(d_{\rm m})_{1,\,2}$ формируют прообраз мартенситного кристалла, задавая ориентацию его габитуса. Поперечные размеры $d_{1,\,2}$ задают толщину кристалла

$$d = \sqrt{d_1^2 + d_2^2} \approx d_{\rm m} \sqrt{2}.$$
 (6)

Причем при гармоническом описании волн выполняются неравенства $d_{1,\,2} < \lambda_{1,\,2}/2$. Наибольший размер (длина) растущего кристалла достигается в направлении, коллинеарном векторной сумме скоростей волн, и лимитируется рассеянием волн на препятствиях типа границ зерна, либо ранее возникших мартенситных кристаллах. Ширина же кристалла задается размером области НВС в ξ_3 направлении и лимитируется размером порядка $\Lambda/2$, где Λ — длина прямолинейного сегмента дислокационной петли, выполняющего роль ДЦЗ.

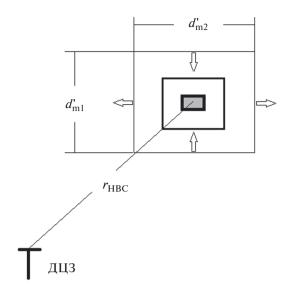


Рис. 1. Схема, демонстрирующая зависимость поперечного сечения области НВС от соотношения δ_0 и δ_{th} : серый наименьший прямоугольник соответствует случаю $\delta_0 \approx \delta_{th}$, два других варианта $\delta_0 > \delta_{th}$. Направления стрелок отражают различие знаков деформаций в ортогональных направлениях.

Однако при значительном переохлаждении относительно T_0 выделение в объеме области НВС энергии может приводить к неравенству $\delta_0 \gg \delta_{\rm th}$. Тогда вместо возбуждения пар волновых пучков, порождающих УВП (или наряду с такими пучками), область НВС может увеличить поперечные размеры до $\left(d_{\rm m}'\right)_{\rm l,2}$ в ходе распространения цилиндрической волны (ЦВ), как это схематически отражено на рис. 1.

Отметим, что фазы колебаний в вертикальном и горизонтальном направлении противоположны, и, в результате, в этих направлениях деформации имеют разные знаки. Как отмечалось в [5], в силу закона сохранения энергии, возбужденная в момент времени t_0 расширяющаяся ЦВ с начальным радиусом кривизны $\rho(t_0) \equiv \rho_0$ волнового фронта и амплитудой колебаний $u_0 = u(t_0)$ в момент $t > t_0$ характеризуется $\rho(t)$ и u(t) при выполнении равенства:

$$u_0^2 \rho_0 = u^2 \rho. (7)$$

Ясно, что максимальная деформация на оси волны задается отношением амплитуды к радиусу. Поэтому из (7) для отношения деформаций получаем:

$$\varepsilon_0/\varepsilon = \delta_0/\delta_{\text{th}} = (\rho/\rho_0)^{3/2} = (d_{\text{m}}/d_{\text{m}})^{3/2}.$$
 (8)

Тогда, например, при деформации $\delta_0 = 10\delta_{\rm th}$ из (8) и (5) следует, что при неизменном $r_{\rm HBC}$ раз-

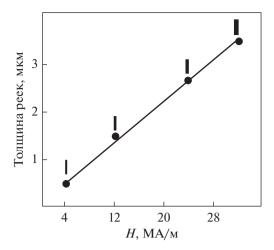


Рис. 2. Зависимость толщины кристаллов мартенсита сплава 30H31 от напряженности магнитного поля (над кривой схематично изображена толщина кристаллов мартенсита).

мер $d_{\rm m}'$ превысит $d_{\rm m}$ в $(10)^{2/3}\approx 4.64$ раза. Таким образом, при $\delta_0\gg\delta_{\rm th}$ соотношение (3) модифицируется

$$L/d_{\rm m}' \sim 10^2/(\delta_0/\delta_{\rm th})^{2/3}d_{\rm m}$$
. (9)

Очевидно, что при выполнении (9) длины волн возбуждаемых волновых пучков и толщина d кристалла мартенсита возрастут в $(\delta_0/\delta_{\rm th})^{2/3}$ раз. Напомним, представление о быстром образовании области НВС с поперечным размером $2\rho \sim d$ введено в [19], где для НВС использован термин "макрозародыш" (в [3] этот термин также присутствует как дань предшествующей терминологии).

При спонтанной (в ходе охлаждения) ГЦК—ОЦК-перестройке за счет деформации Бейна (см., напр., [1]) в качестве типичного изменения удельного объема можно принять $\delta_{\rm B}=0.024$. Тогда максимальное значение пороговой деформации задается значением $\delta_{\rm B}/2$, причем это значение естественно отнести к температуре T_0 . Для отражения температурной зависимости пороговой деформации $\delta_{\rm th}(T)$ при $T_0 \geq T \geq M_{\rm s}$ воспользуемся простейшей аппроксимацией:

$$\delta_{th}(T) = \delta_{th}(M_s) + + [(\delta_B/2) - \delta_{th}(M_s)](T - M_s)/(T_0 - M_s).$$
 (10)

Из (10) очевидно, что $\delta_{\rm th}(T) \to \delta_{\rm B}/2$ при $T \to T_0$ и $\delta_{\rm th}(T) \to \delta_{\rm th}(M_{\rm s})$ при $T \to M_{\rm s}$. Заметим, что из-за выделения энергии в объеме области НВС повышается температура и, согласно (10), значение $\delta_{\rm th}(T) > \delta_{\rm th}(M_{\rm s}) \equiv \delta_{\rm th}$. Наряду с деформацией $\delta_{\rm th}$, необходимой для возникновения НВС и запуска УВП, важную роль играет δ_0 — максимальное значение деформации в колебательном режиме в объеме области НВС. Уровень δ_0 задает началь-

ную интенсивность цилиндрической волны расширения и при выполнении условия:

$$\delta > \delta_{\text{th}}(T)$$
 (11)

для δ_0 можно ожидать значений:

$$\delta_0 \ge \delta_B/2 = 1.2 \times 10^{-2}$$
. (12)

АНАЛИЗ ДАННЫХ ОБ УВЕЛИЧЕНИИ ТОЛЩИНЫ КРИСТАЛЛОВ В СИЛЬНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

На рис. 2 приведены данные эксперимента [9, 20].

Из рис. 2 видно, что при линейной зависимости d(H) тангенс угла наклона

$$\Delta d/\Delta H \approx (3/28) \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{MA} \approx$$
$$\approx 1.07 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{MA}.$$
 (13)

Кроме того, при H = 4 MA/м толщина d \approx 0.5 мкм, поэтому, используя (13), при H = 0 получаем d_0 \approx \approx 0.072 мкм. Тогда $d_{\rm m}$ \approx $d_0/\sqrt{2}$ \approx 0.05 мкм, и, согласно (5), $r_{\rm HBC}$ \approx 0.5 мкм. Значит, при a \approx 3.6 \times 10⁻¹⁰ м получаем $\delta_{\rm th}$ \approx 0.05 $a/r_{\rm HBC}$ \approx 3.6 \times 10⁻⁵.

Эта оценка на порядок меньше упоминавшейся сугубо качественной оценки $\delta_{\rm th}\approx 5\times 10^{-4}$ в [3, 17]. Ясно, что введенное значение $\delta_{\rm th}$ продиктовано требованием возникновения HBC1 в упругом поле отдельной дислокации, соответствующем спонтанному формированию тонкопластинчатого кристалла (при H=0). Таким образом, далее в качестве ориентира полагаем, что величина $\delta_{\rm th}$ близка к минимальному значению пороговой деформации для мартенсита охлаждения в сплаве 30H31.

Согласно [9], реальные толщины тонкопластинчатых кристаллов мартенсита охлаждения составляют 0.2-0.3 мкм, т.е. в 3-4 раза превышают величину, получаемую линейной экстраполяцией к нулевому полю зависимости d(H). Это свидетельствует в пользу механизма $d_{\rm m} \to d_{\rm m}'$ трансформации HBC за счет распространения ЦВ, в соответствии с (8) и (9).

Экспериментальные данные [9, 20] указывают, кроме того, на линейную зависимость критического магнитного поля от смещения ($\Delta M_{\rm s}$) температуры $M_{\rm s}$, так что

$$\Delta H/\Delta M_s \approx 1.25 \text{ MA/mK}.$$
 (14)

Полагаем, что сдвиг $\Delta M_{\rm s} > 0$ определяется преобладанием положительного вклада объемной магнитострикции парапроцесса $\delta_{\rm H}$ над отрицательным вкладом от уменьшения спонтанной намагниченности. Тогда использование методики, изложенной в [15], позволяет определить значение результирую-

щей константы $\lambda_H \approx 1.1 \times 10^{-5}$ (MA/м)⁻¹, соответствующее (14). Заметим, что при таком $\lambda_H (MA/M)^{-1}$ величина $\delta_H = \lambda_H H$ при H = 4 MA/м превышает найденное пороговое значение δ_{th} . Следовательно, в течение длительности $\tau \sim (10^{-4}-10^{-3})$ с импульса сильного поля быстро (за время порядка 10^{-7} c) образовавшийся кристалл тонкопластинчатого мартенсита имеет возможность для стимулированного магнитным полем бокового роста. Этот вариант роста связан с распространением волны триггерного типа [3, 17, 21], имеющей в отсутствие УВП скорость $V_{\rm tr}$, гораздо меньшую скорости звука. Применительно к нашему случаю очевидно, что за время $\tau = 10^{-3}$ с одностороннее боковое подрастание на $\Delta d = 1$ мкм связано с величиной $v_{\rm tr} \approx \Delta d/\tau = 1$ мм/с. Выбор для оценки $v_{\rm tr}$ значения $\Delta d = 1$ мкм согласуется с экспериментальными данными (см. рис. 2). Более подробное рассмотрение механизма бокового роста, связанного с модификацией триггерной волны в условиях действия сильного магнитного поля, выходит за рамки данной статьи. Заметим только, что боковой рост тонкопластинчатых кристаллов (с сохранением пластинчатой формы) в полях растягивающих напряжений наблюдался в [22].

Отметим в качестве альтернативы механизму бокового роста, что нарастание толщины кристаллов можно связать также с расширяющейся ЦВ и формированием области НВС2 с поперечным размером $d_{\rm m}' > d_{\rm m}$.

Из (5) и (8) следует связь между $\delta_{\rm th}$, $d_{\rm m}$, a и $\delta_{\rm 0}$:

$$\delta_0 = (\delta_{th})^{5/2} [d'_{m} / (5 \times 10^{-3} a)]^{3/2}. \tag{15}$$

Рассмотрим в качестве примера случай H == 32 MA/м, d = 3.5 мкм. Полагая $d_{\rm m}^{'} \approx d/\sqrt{2} \approx$ 2.5 мкм для уже использовавшихся величин a и $\delta_{\rm th}$ из (15) находим $\delta_0 \approx 1.27 \times 10^{-2}$, что соответствует ожидаемым значениям $\delta_0 \ge \delta_B/2$. Этот результат указывает на согласованность значений используемых параметров и, как минимум, на правильные порядки величин. Используя при $\delta_0 \approx 1.27 \times 10^{-2}$ и $\delta_{\rm th} pprox 3.6 imes 10^{-5}$ отношение $\delta_0/\delta_{\rm th} pprox 352.8$, из (8) для $d_{\rm m}^{'} \approx 2.5$ мкм получим $d_{\rm m} \approx 0.05$ мкм, т.е. ЦВ запускается из области локализации НВС1, отстоящей на $r_{\text{HBC}1} \approx 0.5$ мкм от линии дислокации. Напомним, что состояние НВС1 уже обсуждалось нами в связи с инициацией роста тонкопластинчатого кристалла. Очевидно, что благодаря возбуждению ЦВ между НВС1 и НВС2 имеется генетическая связь.

Ясно, что можно ввести и НВС0, полагая что ЦВ приходит из области локализации с поперечным размером $d_{\rm m0}$, отстоящей на расстоянии $r_{\rm HBC0}$ от линии дислокации. При использовании того

же отношения $\delta_0/\delta_{\rm th}\approx 352.8$ из (8) при заменах $d_{\rm m}'\to d_{\rm m}$ и $d_{\rm m}\to d_{\rm m0}$, находим $d_{\rm m0}\approx 1$ нм и $r_{\rm HBC0}\approx 10$ нм. Таким образом, в принципе, двухэтапный транзит информации об упругом поле дефекта может осуществляться благодаря ЦВ из компактных наномасштабных областей.

При фиксированном отношении $\delta_0/\delta_{\rm th}$ толщинам d < 3.5 мкм, соответствуют меньшие значения $H,~d_{\rm m}',~d_{\rm m}$ и $r_{\rm HBC}$. Либо при неизменном $r_{\rm HBC}$ снижаются значения δ_0 , например, d=0.5 мкм при H=4 MA/м соответствует $\delta_{01}\approx 6.77\times 10^{-4}$ и отношение $\delta_{01}/\delta_{\rm th}\approx 18.8$.

ОБСУЖЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изменение поперечного размера области НВС за счет распространения ЦВ по-существу конкретизирует утверждение, использовавшееся ранее в качестве постулата [3, 18].

В геометрическом пределе, когда деформируется ячейка Бейна и возникает область НВС с минимально возможным размером $d_{\rm m}=a$, за счет цилиндрического расширения НВС возможно превращение большей части нанозерна как целого (при $\delta_{\rm th}\approx 3.6\times 10^{-5}$, диаметр испытывающего МП зерна $D\approx d_{\rm m}'\approx 60.5a\approx 22$ нм).

Согласно (8) ясно, что ограничение величины δ_0 значением $\sim \delta_{\rm B}/2$ позволило бы в результате одного цилиндрического расширения перейти от $d_{\rm m}=a$ к поперечным размерам $d_{\rm m}'=1$ мкм, достаточным для описания кристаллов микронной толщины, лишь при снижении значения $\delta_{\rm th}$ до уровня 10^{-7} . Такая величина $\delta_{\rm th}$ представляется заниженной. В то же время двухэтапный вариант цилиндрического расширения от $d_{\rm m}=a$ до $d_{\rm m}'=1$ мкм при сохранении $\delta_{\rm th}\approx 3.6\times 10^{-5}$ выглядит достаточно реалистичным.

Сценарии возникновения областей НВС с двумя поперечными масштабами представляются перспективными при интерпретации формирования прилегающей к мидрибу частично двойникованной зоны, характерной для линзовидных кристаллов (периферия таких кристаллов обладает сложной дислокационной структурой). Действительно, допустим, что область НВС1 с размером $d_{\rm m} \sim 0.1$ мкм дает одновременно старт формированию мидриба и возбуждению расширяющейся ЦВ, приводящей к появлению области НВС2 с размером $d_{\rm m}^{'} \sim 1$ мкм. Рост мидриба происходит со сверхзвуковой скоростью при согласованном действии в составе УВП1 относительно длинноволновой пары волн (1-волны), ответственных за формирование границы мидриба (габитуса кристалла), и относительно коротких s-волн, ответственных за формирование основной компоненты двойниковой структуры (ДС1) мидриба. Поскольку образование НВС2 запаздывает по отношению к HBC1, то возбуждаемая пара ℓ 2-волн в составе УВП2 способствует превращению в пластинчатой области, центральная часть которой представляет собой мидриб. Напомним [23], что при образовании регулярной ДС активные s-ячейки возникают в центре пластинообразной области, которая уже занята мидрибом. Значит, в обрамляющей мидриб области формирование относительно регулярной ЛС оказывается маловероятным. В результате в областях, прилегающих к мидрибу, возникает частично двойникованная структура, связанная со спонтанной активацией *s*-ячеек вблизи мидриба, где вклад в пороговую деформацию от ℓ 2-волн больше.

Заметим, что при старте ЦВ из НВС0, т.е. из наномасштабной области, выводы динамической теории, базирующиеся на расчетах упругих полей ДЦЗ в рамках континуальной теории упругости, сохраняют применимость, так как расстояние от дислокационного сегмента еще на порядок превышает размер ядра дислокации. Старт УВП из НВС0 и сверхзвуковой рост кристаллов мартенсита на *s*-волнах представляется затрудненным из-за высокой скорости затухания *s*-волн [24]. Но расширение ЦВ способно приводить к возникновению НВС1 и НВС2, порождающим устойчивые УВП.

Использование термина "рейка" применительно к мартенситному кристаллу в [9] указывает на относительную близость толщины d и ширины b кристалла (подразумевается, что b > d). Как уже отмечалось выше, ширина кристалла задается размером области HBC в ξ_3 -направлении и лимитируется размером $\approx \Lambda/2$. Это ограничение связано с требованием приближенной однородности упругого поля в области НВС, которое нарушается при приближении к искривленным участкам линии дислокации. Принимая d = 3.5 мкм и $b \sim (1.5-2) d$, можно полагать, что длина прямолинейного сегмента Λ ≈ 10-14 мкм. Очевидно, что требование однородности упругого поля будет выполняться лишь при небольших (по сравнению с Λ) значениях r_{HBC} ≤ 0.1 Λ . Таким образом, уже отдельный ДЦЗ диктует соотношения пространственных масштабов, существенные при возникновении НВС. Уместно отметить, что обсуждавшийся выше вариант НВС1 этим соотношениям удовлетворяет.

При выполнении оценок не учитывали процессы диссипации, как и возможного усиления при распространении ЦВ в активной среде. В частности, это может относиться к взаимной компенсации таких процессов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные оценочные расчеты показали, что описание тонкопластинчатых кристаллов с толщиной ~ 0.1 мкм согласуется с представлением о возникновении НВС в упругом поле одиночного ДЦ3, если пороговая деформация при температуре $M_{\rm s}$ составляет $\delta_{\rm th} \approx 3.6 \times 10^{-5}$.

Показано, что в сильном импульсном магнитном поле возникает возможность бокового роста тонкопластинчатого кристалла со скоростью ~ 1 мм/с, на шесть—семь порядков меньшей скорости формирования исходного кристалла за счет действия УВП.

На основе проведенного анализа легко понять, что процесс масштабирования области НВС, связанный с распространением ЦВ, позволяет обеспечить условия старта роста мартенситного кристалла в поле отдельного ДЦЗ даже при сравнительно высоких плотностях дислокаций (до $\approx 10^{10}$ см $^{-2}$).

Явный учет процессов пространственного масштабирования области НВС расширяет возможности применения динамической теории МП как при описании превращения нанокристаллов, так и при трактовке образования линзовидных кристаллов.

Авторы выражают признательность Министерству науки и высшего образования России за поддержку при исполнении государственного задания № 075-00243-20-01 от 26.08.2020 в рамках темы FEUG-2020-0013 "Экологические аспекты рационального природопользования".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Курдюмов Г.В., Утевский Л.М., Энтин Р.И.* Превращения в железе и стали. М.: Наука, 1977. 240 с.
- 2. *Изюмов Ю.А.*, *Сыромятников В.Н.* Фазовые переходы и симметрия кристаллов. М.: Наука, 1984. 248 с.
- Кащенко М.П. Волновая модель роста мартенсита при γ-α превращении в сплавах на основе железа. Изд. 2-е. испр. и дополн. М.-Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", ИИКИ, 2010. 280 с.
- Кащенко М.П., Чащина В.Г. Динамическая модель сверхзвукового роста мартенситных кристаллов // УФН. 2011. Т. 181. № 4. С. 345—364.
- Кащенко М.П., Чащина В.Г. Динамическая модель γ—α мартенситного превращения в сплавах железа и решение проблемы критического размера зерна. М.—Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", ИИКИ, 2010. 133 с.
- Кащенко М.П., Чащина В.Г. Проблема критического размера зерна при γ-α мартенситном превращении. Термодинамический анализ с учетом пространственных масштабов, характерных для стадии зарождения мартенсита // Физ. мезомех. 2010. Т. 13. № 1. С. 29-35.
- Кащенко М.П., Чащина В.Г. Зависимость температуры начала γ-α мартенситного превращения от

- размера зерна // Физ. мезомех. 2010. Т. 13. № 1. C. 37—45.
- 8. *Кащенко М.П., Кащенко Н.М., Чащина В.Г.* Начальное возбужденное состояние и расходимость волновых пучков как факторы реализации волнового процесса, управляющего ростом двойников превращения // ФММ. 2019. Т. 120. № 5. С. 457—463.
- 9. Счастливцев В.М., Калетина Ю.В., Фокина Е.А. Мартенситное превращение в магнитном поле. Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 322 с.
- Белов К.П. Ферромагнетики и антиферромагнетики вблизи точки Кюри // УФН. 1958. Т. 65. № 2. С. 207–256.
- 11. Золотаревский И.В., Лоскутова С.В., Снежной В.Л., Шейко Л.М. О магнитострикции парапроцесса аустенитных сплавов вблизи мартенситной точки // ФММ. 1979. Т. 47. № 6. С. 1312—1313.
- 12. Золотаревский И.В., Лоскутова С.В., Щетинина М.О. Влияние магнитного состояния аустенита на мартенситное превращение в сплавах Fe—Ni // ФММ. 2018. Т. 119. № 8. С. 794—801.
- 13. *Umemoto M.*, *Owen W.S.* Effects of austenitizing temperature and austenite grain size on the formation of athermal martensite in an iron-nickel and an iron-nickel-carbon alloy // Metal. Trans. 1974. V. 5. P. 2041–2046.
- 14. Фокина Е.А., Смирнов Л.В., Олесов В.Н. Счастливцев В.М., Калетина Ю.В., Калетин А.Ю. Влияние размера зерна аустенита на особенности мартенситного превращения при охлаждении и магнитной обработке сплавов Fe−Ni−C // ФММ. 1996. Т. 81. № 1. С. 103−111.
- 15. *Кащенко М.П., Кащенко Н.М., Чащина В.Г.* Динамическая теория влияния сильного магнитного поля на мартенситное превращение в сталях при размерах зерна аустенита вблизи критического значения // ФММ. 2021. Т. 122. № 1. С. 53–60.

- 16. *Серебряков В.Г., Эстрин Э.И.* Переохлаждение "взрывного" мартенситного превращения в монокристаллах сплавов Fe—Ni // ДАНСССР. 1977. Т. 237. С. 322—324.
- 17. *Кащенко М.П.*, *Верещагин В.П.* Движение границы мартенситного кристалла в модели фононного мазера // ФММ. 1985. Т. 60. № 5. С. 855—863.
- 18. *Кащенко М.П.*, *Чащина В.Г*. Критические скорости охлаждения легированных сталей для зарождения пластинчатого α-мартенсита в динамической теории // ФММ. 2012. Т. 113. № 9. С. 941—950.
- 19. *Кащенко М.П.*, *Верещагин В.П*. Анализ динамических условий устойчивости решетки при реконструктивных мартенситных превращениях в модели фононного мазера // ФММ. 1984. Т. 58. № 3. С. 450–457.
- 20. Фокина Е.А., Счастливцев В.М., Калетина Ю.В., Калетин А.Ю., Олесов В.Н. Структура мартенсита образовавшегося под действием магнитного поля в сплаве 30H31 // ФММ. 1998. Т. 85. № 1. С. 90—96.
- 21. Яхно В.Г. Автоволновые процессы в одномерных релаксационных процессах / Автоволновые процессы в системах с диффузией. Горький: Институт прикладной физики АН СССР, 1981. С. 46–76.
- 22. *Shibata A., Murakami T., Morito S., Furuhara T., Maki T.* The Originof Midribin LenticularMartensite // Materials Transactions. 2008. V. 49. № 6. P. 1242–1248.
- 23. *Кащенко М.П.*, *Чащина В.Г. Вихарев С.В.* Динамические модели формирования двойникованных кристаллов. II. Предпереходные состояния и соотношения объемов двойниковых компонент // ФММ. 2010. Т.110. № 4. С. 323—335.
- Кащенко М.П., Чащина В.Г. Влияние затухания коротковолновых смещений на формирование двойников превращения в кристаллах α-мартенсита // ФММ. 2017. Т. 118. № 4. С. 327—331.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.143.43

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ СИГНАЛА ЯМР В ФЕРРИТЕ ЛИТИЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НИЗКОЧАСТОТНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ

© 2021 г. Г. И. Мамниашвили^{*a*}, Т. О. Гегечкори^{*a*}, Ц. А. Гавашели^{*b*, *}

^а Институт Физики им. Э. Андроникашвили Тбилисского Государственного Университета им. И. Джавахишвили, ул. Тамарашвили, 6, Тбилиси, 0177 Грузия

 b Тбилисский Государственный Университет им. И. Джавахишвили, пр. Чавчавадзе, 1, Тбилиси, 0179 Грузия

*e-mail: tsismari.gavasheli@tsu.ge Поступила в редакцию 24.07.2019 г.

Поступила в редакцию 24.07.2019 г. После доработки 11.05.2021 г.

Принята к публикации 14.05.2021 г.

Экспериментально исследован эффект модуляции огибающей спада эхо-сигнала ядер ⁵⁷Fe в феррите лития, демонстрирующий его внутриграничное происхождение. В отличие от кобальта, характеризующегося большой модулирующей анизотропной составляющей сверхтонкого поля, действующей на ядра в доменных границах при смещении доменных границ, сильный эффект модуляции в низкоанизотропном феррите лития с относительно большой подвижностью доменных границ возможно обусловлен дополнительными динамическими модулирующими эффектами, связанными с большой подвижностью доменных стенок в этом материале.

Ключевые слова: ядерное спиновое эхо, низкочастотное поле, литий феррит, динамика доменных границ, пиннинг, релаксация

DOI: 10.31857/S0015323021090084

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к ЯМР-исследованиям феррита лития Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄ стимулируется рядом особенностей его кристаллической и магнитной структур, включая упорядоченное расположение ионов в октаэдрических узлах, сравнительно большой температурой Кюри ~670°C, обуславливающей его высокую термостабильность, большой намагниченностью насыщения и сравнительно малым значением магнитной анизотропии [1]. Кроме того, феррит лития перспективен в качестве рабочего вещества в радиочастотных (РЧ) импульсных процессорах на основе явления ядерного спинового эха ((RC3)) [2-5]. Интерес к этому объясняется тем обстоятельством, что из известных поликристаллических материалов данное вещество обладает наибольшими значениями времени поперечной релаксации T_2 как при низких, так и при комнатных температурах. В то же время имеются противоречивые литературные данные относительно природы сигналов ЯМР в чистом феррите лития. Так, в работе [6] на основании низкого значения коэффициента усиления РЧ-поля η (η = 150) и осциллирующего характера зависимости амплитуды эхо-сигнала от мощности РЧ-поля сделан вывод о том, что сигналы ЯМР в феррите лития обусловлены ядрами в доменах. С другой стороны, ЯМР-исследования других аналогичных ферритов (Ni-феррита и др. [7]) показывают, что ЯМР в феррит-шпинелях в основном обусловлен ядрами, расположенными в доменных границах (ДГ).

Следует отметить, что в магнитных кристаллах с большой подвижностью $Д\Gamma$ переменное магнитное поле практически не проникает в домены (по аналогии со скин-эффектом в металлах). Таким образом, мы наблюдаем практически сигнал ЯМР не от ядер доменов, а от ядер, расположенных в $Д\Gamma$.

В связи с этим в работе [8] максимальное значение η было измерено методом [9] для выяснения природы сигналов ЯМР в феррите лития, и был сделан вывод, что сигнал ЯМР в феррите лития обусловлен ядрами в ДГ. По-видимому, это обусловлено тем обстоятельством, что в условиях [8] и наших экспериментов были обеспечены оптимальные условия для наблюдения сигнала эха от ядер в ДГ, но не доменов. Это обусловлено сравнительно небольшой мощностью используемых РЧ импульсов \sim 1.5 Вт [10], а также тем обстоятельством, что коэффициент усиления РЧ-поля η в доменах на несколько порядков меньше его значения в ДГ [2].

Интересно отметить, что аналогичная неоднозначность в интерпретации спектра ЯМР была также указана для феррита марганца, другого рабочего вещества в процессорах ЯСЭ, который также является перспективным с точки зрения практических применений.

Известно, что спектр эха Хана в MnFe₂O₄ содержит два четко определенных максимума [11, 12]. В работе [11] предполагали, что низкочастотный максимум спектра ЯМР формируется ядрами, расположенными в ДГ, а высокочастотный – ядрами в доменах. С другой стороны, в работе [12] было показано, что оба составляющих спектра ЯМР обусловлены ядрами в доменах при оптимальной мощности возбуждающих импульсов. Однако в ферритах с большим обменным взаимодействием и малой магнитокристаллической анизотропией эхосигналы ядер, расположенных в домене и ДГ, могут незначительно различаться по частоте. В этом случае при малой мощности возбуждающих импульсов спектр эха может быть в основном сформирован ядрами в $Д\Gamma$, а при большой — ядрами в доменах [13].

Это позволяет исключить противоречие между результатами работ [11, 12].

Для исследования природы спектра эха Хана ядер 55 Mn MnFe₂O₄ в работе [14] впервые использовали эффект модуляции огибающей спинового эха при воздействии слабых (по сравнению с размагничивающим полем) низкочастотных (НЧ) магнитных полей, возникающий при смещении доменной стенки при перемагничивании образца. В этом случае значение эффекта модуляции можно использовать в качестве критерия величины вклада в эхосигнал ядер, расположенных в ДГ, поскольку при действии слабого НЧ-магнитного поля эффективное значение эффекта модуляции для ядер в доменах значительно меньше. Преимуществом этого метода является его эффективность при любой мощности возбуждающих импульсов.

Проведенные исследования показали, что при большой мощности РЧ-импульсов эффект модуляции для низкочастотной составляющей ЯМР-спектра эха Хана отсутствует, однако при уменьшении РЧ-мощности, начиная с некоторого порогового значения, возникает сильная модуляция огибающей затухания эхосигнала [14]. Это позволяет выделить сигнал ЯМР от ядер, расположенных в ДГ, что нашло далее подтверждение обычными методами ЯМР в [13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В настоящей работе методика работ [14, 15] применяется для исследования природы сигналов ЯМР в феррите лития.

НЧ-магнитное поле, создаваемое дополнительной катушкой, намотанной на тороидальный образец, было синхронизировано с импульсной РЧ последовательностью. Использованный в работе спектрометр ЯСЭ и образцы

описаны в [10]. В качестве модельного объекта, позволяющего проверить принципы методики, связанной с воздействием НЧ-магнитного поля на сигнал ЯМР через систему ДГ, использовали литий-цинковый феррит состава $Li_{0.5}Fe_{2.35}Zn_{0.15}O_4$. Он является типичным представителем материалов данного типа, широко применяемых в электронике, и хорошо исследован средствами радиоспектроскопии. Образцы представляли собой кольца, изготовленные по керамической технологии, диаметром 12-15 мм и весом 5-8 г, обогащенные изотопом 57 Fe (96.8%) с целью увеличения интенсивности эхосигнала [10]. Экспериментальные результаты были получены при отсутствии и наличии модулирующего НЧ поля с амплитудой $H_{\rm m}$, приложенном параллельно РЧ-полю $H_{\rm 1}$.

Как показано ранее [1], спектр ЯМР монокристалла феррита лития состоит из двух хорошо разрешенных линий, где низкочастотная линия относится к тетраэдрическим узлам A, а высокочастотная — к октаэдрическим узлам B. При $T=300~{\rm K}$ тонкая структура спектра не разрешается, в отличие от спектров при 4.2 и 77 K, где наблюдаются соответственно пять и четыре линии. Времена спин-спиновой T_2 и спин-решеточной релаксации T_1 измеряли при $T=77~{\rm K}$ и тех же параметрах РЧ импульсов, что и ЯМР спектры по двухимпульсной и трехимпульсной методикам соответственно [2].

Для иллюстрации применяемой методики НЧ-воздействия на сигнал эха ядер, расположенных в ДГ, и обуславливающей модуляцию огибающей спада сигнала эха вследствие их смещения, приведем рис. 1.

На рис. 1 огибающая спинового эхо-сигнала приведена без и в присутствии модулирующего НЧ магнитного поля с амплитудой $H_{\rm m}=0.6$ Э и частотой $v_{\rm m}=27$ кГц. Амплитуда спинового эха модулируется с периодом $1/v_{\rm m}$ и имеет максимум при $\tau_{12}=n/v_{\rm m}$, а минимум — при $\tau_{12}=(n+1/2)$ $v_{\rm m}$, где n — целое число, τ_{12} — интервал между импульсами. Спектр спинового эха исследуемого поликристаллического образца показан на рис. 2. Как и в [1], спектр также многокомпонентный.

На рис. З представлена зависимость глубины модуляции огибающей спада сигнала эха A_{\min} ($H_{\rm m}$)/ $A_{\rm o}$ от частоты, определяемой аналогично работе [15], где $A_{\min}(H_{\rm m})$ — минимум интенсивности модулированного эха, а $A_{\rm o}$ — немодулированная интенсивность, измеренные при одинаковом расстоянии τ_{12} между импульсами. Во всем частотном диапазоне $H_{\rm m}$ и $\nu_{\rm m}$ были постоянны и равны, соответственно, 0.6 Э и 27 кГц.

Максимальную модуляцию в феррите лития наблюдали при частоте ЯМР 73.5 МГц. В отличие от спектра модуляции гексагонального Со [15], спектр модуляции в феррите лития, как это видно

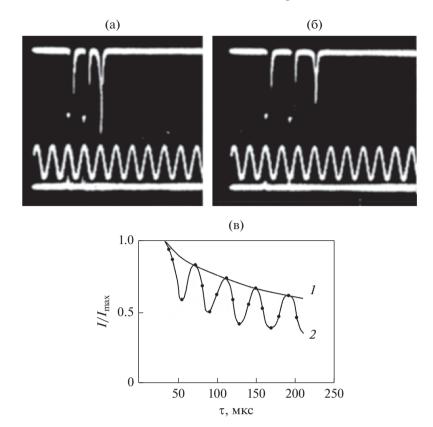


Рис. 1. Спин-эхосигналы синфазного (а) и противофазного (б) возбуждения слабым НЧ магнитным полем. Верхний луч показывает сигнал от приемника ЯМР. Средний луч представляет НЧ магнитное поле. Нижний луч показывает положение РЧ импульсов, $v_{\rm ЯМР} = 69.8~{\rm M}$ Гц, $v_{\rm m} = 70~{\rm к}$ Гц, $H_{\rm m} = 0.6$ Э, $T = 293~{\rm K}$. Огибающая спада сигнала спинового эха приведена без (кривая I) и в присутствии (кривая 2) возбуждения $H_{\rm m} = 0.6$ Э и частотой $v_{\rm m} = 27~{\rm k}$ Гц (в).

из рис. 3, показывает дополнительную структуру, связанную с наличием 4-х магнитно-неэквивалентных положений ядер ⁵⁷ Fe. Амплитудная модуляция сигнала эха, в отличие от работы [14],

1.0 0.5 0.70 72 74 76

Рис. 2. Спектр ЯМР ядер Fe⁵⁷ в поликристаллическом феррите при T=77 К. Параметры РЧ импульсов: $\tau_1=1$ мкс, $\tau_2=1.4$ мкс, $\tau_{12}=7$ мкс, частота повторения РЧ импульсов $f_n=50$ Гц.

ν, МГц

распространяется на весь экспериментально доступный диапазон мощностей РЧ во всем спектре ЯМР. Кроме того, легко получить 100%-ную модуляцию амплитуды эхосигнала при соответствующей $H_{\rm m}$.

Частотное распределение $H_{\rm m}$, соответствующее глубине модуляции ~0.1, показано на рис. 4.

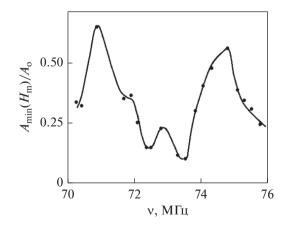


Рис. 3. Зависимость глубины модуляции при $H_{
m m}$ = 0.6 Э и ${
m v_m}$ = 27 кГц.

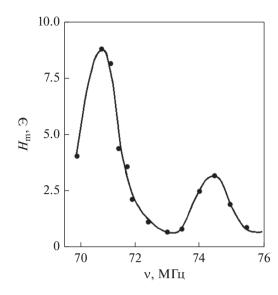


Рис. 4. Спектральное распределение $H_{\rm m}$, соответствующая глубине модуляции $\sim\!0.1$.

Наличие 100%-ной модуляции всего спектра ЯМР во всем экспериментально доступном диапазоне РЧ-мощности позволяет предположить, что эхосигнал формируется ядрами, расположенными в ДГ. Этот вывод совпадает с аналогичным работы [8], сделанном на основе исследований коэффициента усиления РЧ поля η в феррите лития, и подтверждается вариациями амплитуд эхосигналов при изменении статического магнитного поля (рис. 5), которые аналогичны соответствующим изменениям амплитуд эха от ядер в ДГ ферритов марганца и лития [13, 16].

В работе [17] изучена зависимость амплитуды двухимпульсного эхосигнала от амплитуды НЧ поля $H_{\rm m}$ при наличии симметричных и несимметричных воздействий (когда τ_{12} фиксировано и равно $\tau_{12}=n/\nu_{\rm m}$ и $\tau_{12}=(n+1/2)\nu_{\rm m}$ мкм соответственно). Наблюдали, что эффект уменьшения эхосигнала в феррите лития при наличии симметричного возбуждения был значительно сильнее, чем аналогичный для кобальта. Подобный результат ранее был получен для феррита марганца [14].

Кроме того, измерение эффективной постоянной спада эха в присутствии НЧ-поля показывает значительное уменьшение эффективного времени поперечной релаксации T_2 в феррите лития в отличие от кобальта. Так в феррите лития присутствие НЧ поля с амплитудой, превышающей 1 Э, привело к монотонному снижению T_2 при увеличении $H_{\rm m}$ (например, при $v_{\rm SMP}=74.4$ МГц значения T_2 уменьшаются от 450 до 200 мкс в диапазоне $H_{\rm m}$ от 1 до 20 Э.

По-видимому, наблюдаемые эффекты похожи на подобные в [18], где было обнаружено умень-

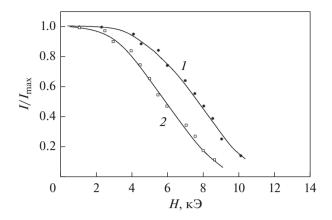


Рис. 5. Зависимость амплитуды эха от внешнего постоянного магнитного поля при $v_{\rm SMP}$ = 71.46 МГц (*I*) и $v_{\rm SMP}$ = 74.42 МГц (*2*).

шение эффективного времени поперечной релаксации с увеличением амплитуды НЧ-поля $H_{\rm m}$ в магнетиках. Показано, что этот эффект обусловлен движением микромагнитной структуры образца и неравномерным изменением частоты прецессии ядерного спина. В кобальте подобный эффект значительно меньше проявляется в используемом нами диапазоне амплитуд $H_{\rm m}$.

В связи с этим можно ожидать, что в феррите лития может быть важен дополнительный механизм модуляции огибающей спада сигнала эха, связанный с движением ДГ, в отличие от [15], где основной вклад в эффект модуляции был связан с эффектом усиления поля НЧ, вызванным анизотропной составляющей сверхтонкого поля (СТП) $H_{\rm a}$ при смещении стенки. Один из этих вкладов связан с ситуацией, когда некоторая часть ядер, возбуждаемых первым РЧ-импульсом, покидает доменную стенку за время $\tau_{\rm l}$, перед вторым РЧ-импульсом, а другая вызвана изменением коэффициента усиления РЧ поля η вдоль ДГ. В случае кобальта этот вклад оказывает гораздо меньшее влияние.

Чтобы проверить это соображение, оценим $H_{\rm a}$ в рамках модели [15], используя результаты, представленные на рис. 1, и следующие параметры модели: берем $\eta = 2 \times 10^5$ из [8]; средний размер зерна в поликристаллическом феррите лития ~20 мкм [19], что приблизительно соответствует радиусу ДГ в модели мембраны [20]; используя выражение из [21] для среднего расстояния между стенками W, получим значение $W \sim 4 \times 10^{-4}$ см; для остальных параметров мы используем типичные значения из [22]. В результате этой оценки получим $H_{\rm a} \sim 8$ к Θ , что соответствует неоднородному уширению спектра ЯМР $\Delta v \sim 1.7$ МГц.

Так как Fe^{3+} находится в *S*-состоянии, то H_a обусловлено дипольной составляющей сверхтон-

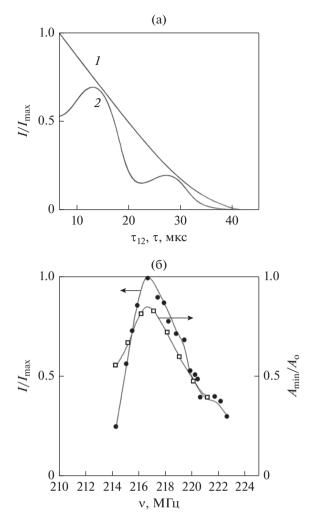


Рис. 6. (а) Изменение огибающей двухимпульсного (I,2) эхоспада в отсутствие (I) и при наличии (2) модулирующего низкочастотного магнитного поля в кобальте $(v_m=70~\mathrm{k}\Gamma_\mathrm{II},\,H_\mathrm{m}=4~\Im,\,v_\mathrm{SMP}=218.5~\mathrm{M}\Gamma_\mathrm{II},\,T=77~\mathrm{K})$. (б) Спектр ЯМР ядер $^{59}\mathrm{Co}$ в микропорошке кобальта и соответствующий спектр модуляции огибающей спада сигнала эха при воздействии НЧ поля: $v_\mathrm{m}=70~\mathrm{k}\Gamma_\mathrm{II},\,H_\mathrm{m}=4~\Im,\,T=77~\mathrm{K}$.

кого поля. Оценка дипольного вклада, полученная в [6], дает $\Delta v \sim 0.7~\mathrm{MF}$ ц, что значительно меньше полученной выше. Ввиду этого несоответствия, по-видимому, необходимо учесть вышеупомянутые вклады в эффект модуляции, вызванный движением ДГ, который не учитывают в [15].

Наконец, на основании результатов эксперимента можно сделать вывод, что наблюдаемые пики в спектре ЯМР феррита лития обусловлены ядрами, расположенными в доменных стенках и расположенными в разных магнитно-неэквивалентных позициях. Этот вывод коррелирует с зависимостью амплитуд спинового эха от внешнего статического магнитного поля, рис. 5. Для получения того же эффекта ослабления ЯСЭ для лево-

го пика требуется приложение более сильного магнитного поля, что, по-видимому, свидетельствует о меньшей мобильности и большей силе пиннинга для соответствующих ДГ [16]. При этом для правильной оценки эффекта модуляции огибающей спада сигнала эха необходимо учитывать дополнительные эффекты модуляции, вызванные движением ДГ.

Интересно сравнить полученные спектры модуляции с соответствующим спектром модуляции для ядер в ДГ гранецентрированной фазы кобальта с центром на частоте ЯМР 217 МГц, рис. 6. Как видно, центру ДГ также соответствует минимальный эффект модуляции.

Согласно [23—25], структурные изменения в магнитных материалах отражаются на спектре времен поперечной релаксации T_2 . В исследуемом случае частотам 71.3 и 74.22 МГц соответствуют значения времен поперечной релаксации T_2-1400 и 800 мкс соответственно.

выводы

- 1. Литиевый феррит использован в качестве модельного объекта для отработки методики, связанной с воздействием НЧ-магнитного поля на сигнал ЯМР-эха через систему ДГ. Он является типичным представителем материалов данного типа, широко применяемых в электронике.
- 2. Модуляция огибающей спада сигнала ЯМРспинового эхо возникает в результате колебаний ДГ при приложении небольшого перемагничивающего НЧ-магнитного поля к магнитному материалу и может использоваться для идентификации спектра спинового эха ядер ДГ.
- 3. Экспериментально исследован эффект модуляции огибающей спада эхосигнала ядер ⁵⁷Fe в феррите лития, демонстрирующий его внутриграничное происхождение.

В отличие от кобальта, характеризующегося большой модулирующей анизотропной составляющей СТП, действующей на ядра в ДГ при смещении ДГ, сильный эффект модуляции в низкоанизотропном феррите лития с относительно большой подвижностью ДГ возможно обусловлен дополнительными динамическими модулирующими эффектами, связанными с большой подвижностью доменных стенок.

Этот вывод находится в соответствии с зависимостью интенсивности эхосигнала от внешнего статического магнитного поля, которая аналогична зависимости сигнала эха от ядер в ДГ феррита марганца, и зависимостью эффективного времени поперечной релаксации ядер от амплитуды НЧ поля.

Работа выполнена при поддержке совместного гранта Грузинского Национального Научного

Фонда им. Шота Руставели (Соглашение #STCU-2017-31) и УНТЦ (№ 7081).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Дорошев В.Д., Ковтун Н.М., Селезнев В.Е. Спектры ядерного магнитного резонанса на ядрах Fe⁵⁷ в литиевом феррите // ФТТ. 1971. Т. 13. № 4. С. 1098—1100.
- 2. *Куркин М.И., Туров Е.А.* ЯМР в магнитоупорядоченных веществах и его применения. М.: Наука, 1990. 248 с.
- 3. Плешаков И.В., Попов П.С., Дудкин В.И., Кузьмин Ю.И. Спиновый эхо-процессор в устройствах функциональной электроники: управление откликами при обработке многоимпульсных последовательностей // Радиотехника и электроника. 2017. Т. 62. № 6. С. 561–565.
- 4. *Нестеров М.М., Плешаков И.В., Фофанов Я.А.* Информационно-физические свойства нестационарных откликов в системах обработки импульсных сигналов // Научное приборостроение. 2006. Т. 16. № 2. С. 3—21.
- Wurmehl S., Kohlhepp J.T. Nuclear magnetic resonance studies of materials for spintronic applications // J. Phys. D Appl. Phys. 2008. V. 41. P. 173002.
- Doroshev V.D., Klochan V.A., Kovtun N.M., Seleznev V.N.
 The effect of dipole and anisotropic hyperfine fields on NMR of ⁵⁷Fe in lithium ferrite Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄ // Phys. Stat. Sol. A. 1972. V. 9. P. 679–689.
- Куневич А.В., Павлов Г.Д. Обзоры по электронной технике, сер. 6. М.: ЦНИИ Электроника. 1983. № 2(948). 72 с.
- 8. *Гвалия Т.В.* Особенности сигнала распада свободной индукции в ЯМР многодоменных ферромагнетиков. Дис. ... к.ф.-м.н., Тбилиси ТГУ. 1989. 150 с.
- Kinnear R.W.N., Campbell S.J., Chaplin D.H., Wilson G.V.H. Origin of NMR spin echoes in ferromagnetic FeV // Phys. Stat. Sol. 1980. V. 58A. № 2. P. 507–515.
- Kiliptari I.G., Tsifrinovich V.I. Single-pulse nuclear spin echo in magnets // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. P. 11554– 11564.
- 11. *Davis J.H., Searle C.W.* Nuclear resonance and relaxation from domains and domain walls in manganese ferrite // Phys. Rev. B. 1976. V. 14. № 5. P. 2126–2136.

- 12. *Чекмарев В.П.*, *Петров М.П.*, *Петров А.А*. Динамический сдвиг частоты ЯМР ядер, расположенных в доменных границах // ФТТ. 1979. Т. 21. № 4. С. 1095—1101.
- 13. *Чекмарев В.П., Бараш И.С.* ЯМР ⁵⁵Мп в доменных границах MnFe₂O₄ // ФТТ. 1987. Т. 29. № 11. С. 3479—3481.
- 14. *Мамниашвили Г.И.*, *Чекмарев В.П*. Влияние низкочастотной накачки на спиновое эхо ядер ⁵⁵Мп в марганцевом феррите // Сообщения АН Грузинской ССР. 1980. Т. 100. № 3. С. 573—576.
- 15. Searle C.W., Kunkel H.P., Kupca S., Maartense I. NMR enchancement of a modulating field due to the anisotropic component of the hyperfine field in hcp Co and YCo₅ // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. № 7. P. 3305–3308.
- 16. Плешаков И.В., Попов П.С., Кузьмин Ю.И., Дудкин В.И. Изучение пиннинга доменных границ магнитоупорядоченного материала методом ядерного магнитного резонанса // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. № 2. С. 9—15.
- 17. *Ахалкаци А.М., Мамниашвили Г.И.* О роли фронтов импульсов в методике одноимпульсного эха // ФММ. 1996. Т. 81. № 6. С. 79–83.
- 18. Бакшеев Н.В., Логинов В.М., Мушаилов Э.С., Цифринович В.И. Ядерная поперечная релаксация в магнетиках, индуцированная низкочастотными полями // ЖЭТФ. 1983. Т. 85. № 3. С. 962—966.
- 19. *Мишин Д.Д.* Магнитные материалы: М.: Высшая школа, 1991. 384 с.
- 20. Stearns M.B. Spin-echo and free-induction-decay measurements in pure Fe and Fe-rich ferromagnetic alloys: domain-wall dynamics // Phys. Rev. 1967. V. 162. № 2. P. 496–509.
- 21. *Kaczer J.* On the Domain Structure of Uniaxial Ferromagnets // Sov. Phys. JETP. 1964. V. 46. № 5. P. 1787—1792.
- Кикоин И.К. Таблицы физических величин. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.
- 23. *Смоленский Г.А*. Физика магнитных диэлектриков. Ленинград: Наука, 1974. 454 с.
- Wieldraaijer H. Ultrathin Co films for magnetoresistive devices: an NMR study, Doctoral thesis, Technische Universiteit Eindhoven, Department of Applied Physics, 2006. C. 122.
- 25. Худяков А.В., Плешаков И.В., Фофанов Я.А., Кузьмин Ю.И. Поперечная релаксация ядерной спиновой системы в литий цинковом феррите при разных мощностях возбуждения // Научное приборостроение. 2020. Т. 30. № 1. С. 22—26.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УЛК 538.945:537.622.4

НАМАГНИЧЕННОСТЬ В БИСЛОЯХ СВЕРХПРОВОДНИК-ФЕРРОМАГНИТНЫЙ МЕТАЛЛ, ВЫЗВАННАЯ ОБРАТНЫМ ЭФФЕКТОМ БЛИЗОСТИ

© 2021 г. В. О. Яговцев^{a, e, \star, \star}, Н. Г. Пугач^{a, b, \star, \star}, Е. Г. Екомасов^{c, d, \star, \star}

^аНациональный Исследовательский Университет Высшая Школа Экономики, Москва, 101000 Россия ^bНаучно-Исследовательский Институт Ядерной Физики им. Д.В. Скобельцына, Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские Горы, 1(2), ГСП-2, Москва, 119991 Россия

^cБашкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, ул. Октябрьской революции, 3-а, Уфа, Республика Башкортостан, 450008 Россия ^dТюменский государственный университет, ул. Володарского, 6, Тюмень, 625003 Россия

^eКрымский Федеральный Университет им. В.И. Вернадского, просп. ак. Вернадского, 4, Симферополь, 295007 Россия *e-mail: vyagovtsev@hse.ru

Поступила в редакцию 25.11.2020 г. После доработки 15.04.2021 г. Принята к публикации 22.04.2021 г.

В рамках формализма функций Грина исследуется намагниченность, вызванная обратным эффектом близости в бислоях, содержащих сверхпроводник и сильно спин-поляризованный ферромагнитный металл. Записанные для модели "грязного сверхпроводника" уравнения Узаделя решаются с граничными условиями, подходящими для сильно спин-поляризованных ферромагнитных материалов. Рассмотрены случаи температуры, близкой к критической, и слабого эффекта близости. Исследованы зависимости наведенной намагниченности от толщины сверхпроводника, температуры, прозрачности границы между слоями сверхпроводника и ферромагнетика, а также от угла спинового смешивания. Показано, что чем сильнее эффект близости, тем слабее обратный эффект близости.

Ключевые слова: сверхпроводящая спинтроника, эффект близости, наведенная намагниченность, бислои, обратный эффект близости, ферромагнетики, сверхпроводники, прозрачность границы

DOI: 10.31857/S001532302109014X

ВВЕДЕНИЕ

Если в классической электронике для передачи информации используются зарядовые токи, то в спинтронике для этой цели используются спин-поляризованные токи [1]. Тепло, генерируемое в процессе использования спин-поляризованных токов, может быть нежелательным побочным эффектом. Сверхпроводящая спинтроника базируется на идее использования сверхпроводников в магнитных наноструктурах. Это может значительно уменьшить нагрев, увеличивая энергоэффективность спинтронных устройств.

Взаимодействие сверхпроводящего (С) и ферромагнитного (Ф) дальних порядков в гибридных структурах через эффект близости приводит к ряду необычных физических явлений [2, 3]. Например, проникая в ферромагнетик в результате эффекта близости, куперовская пара приобретает ненулевой импульс, что приводит к простран-

ственным осцилляциям коррелляционной функции [4, 5].

Теоретически было показано, что неколлинеарная намагниченность в гетероструктурах сверхпроводник-ферромагнетик (СФ) может привести к созданию спин-триплетных сверхпроводящих корреляций с ненулевой проекцией полного спина на ось квантования [2, 3]. Магнитный эффект, создаваемый триплетными сверхпроводящими корреляциями, представляется весьма привлекательным для различных физических приложений, в том числе для создания чувствительных датчиков и элементной базы для квантовых вычислений [3, 6–11]. Сложность состоит в том, что при разработке новых сверхпроводящих спинтронных устройств с высокой энергоэффективностью нужно контролировать магнитный момент дальнодействующей триплетной корреляции [7].

Магнитный момент, индуцированный в сверхпроводнике СФ бислоя, был зарегистрирован экспериментально [12, 13] в соответствии с предсказаниями, сделанными ранее в работе [14]. К сожалению, эксперименты, проведенные в [13, 15, 16], не позволяют оценить величину наведенной намагниченности с достаточной точностью, в отличие от экспериментов с ферромагнитными диэлектриками [17—19]. Точные эксперименты требуют использования сложной техники, например, на основе рассеяния нейтронов или мюонов [20]. Если новые данные будут получены, это позволит лучше оценить феноменологические параметры модели [21].

Ранее было показано, что обратный эффект близости между ферромагнетиком и сверхпроводником приводит к индуцированию намагниченности в слое сверхпроводника [14]. Данная индуцированная намагниченность влияет на плотность состояний в С-слое. Это является одной из причин зависимости критической температуры и Джозефсоновского тока от взаимной ориентации Φ -слоев в многослойных структурах. В недавнем теоретическом исследовании [22] было показано, что система Φ 1/С1/ Φ 2/С2 может выступать в роли управляемого джозефсоновского 0— π -контакта или инвертированного спинового клапана.

Индуцированная намагниченность была обнаружена в экспериментах с использованием ядерного магнитного резонанса [12], нейтронного рассеяния [16] и полярного эффекта Керра [13]. Кроме того, недавно в структуре СФ с изолятором в качестве Ф-слоя было экспериментально исследовано изменение вида температурной зависимости сопротивления сверхпроводника, на которое влияла взаимная ориентация тока в сверхпроводнике и плоскостной намагниченности в диэлектрике [23]. Весьма вероятно, что индуцированная намагниченность в данной структуре вносила свой вклад в наблюдаемые эффекты.

В работе исследуется намагниченность, наведенная в С-слое в структурах с сильно поляризованными ферромагнитными металлами. Рассматриваемая модель основана на квазиклассическом приближении с использованием уравнений Узаделя с граничными условиями, подходящими для случая сильно спин-поляризованного ферромагнетика [24, 25]. Эти уравнения применимы в грязном пределе сверхпроводника, в котором длина свободного пробега электрона намного меньше длины когерентности куперовской пары.

МОДЕЛЬ

Рассмотрим модель бислоя, состоящего из сверхпроводящего слоя и слоя из ферромагнитного металла в качестве магнитного элемента (см. рис. 1). Рассматривается случай сильно спин-поляризованного ферромагнетика, когда обменная магнитная энергия сравнима с энергией Ферми, здесь имеется в виду стонеровское расщепление

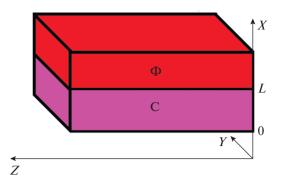


Рис. 1. Структура бислоя, состоящего из сверхпроводящего слоя (C) и слоя из ферромагнитного металла (Ф).

энергетических подзон по спину. Это означает, что период пространственных колебаний параметра порядка в Ф-слое и его длина затухания мала в масштабах толщины слоя. Аномальная функция Грина описывает сверхпроводящие корреляции, которые также проникают в слой Ф благодаря эффекту близости. Среднее значение короткодействующих компонент аномальной функции Грина пренебрежимо мало из-за колебаний функции около нуля при быстром затухании в сильном ферромагнетике, где период колебаний и коэффициент затухания соразмерны ферромагнитной

длине когерентности $\xi_H = \sqrt{\frac{\hbar D_{\rm f}}{H}},$ здесь H- стонеровское расщепление, $D_{\rm f}-$ коэффициент диффузии электронов в ферромагнетике, $\hbar-$ приведенная постоянная Планка.

Таким образом, в рамках используемой модели можно предположить, что короткодействующие компоненты аномальной функции Грина равны нулю, а значение нормальной функции Грина в ферромагнетике не зависит от координаты. В этом случае мы можем считать ферромагнетик полубесконечным и сосредоточить наше внимание на С-слое с соответствующими граничными условиями на границе раздела СФ.

Пусть ферромагнетик занимает полупространство x > L (см. рис. 1). Предположим, что для исследуемой структуры можно пренебречь эффектом Мейснера, который разворачивается на длинах порядка глубины проникновения Лондона λ [26], т.е. толщина С-слоя $L \sim \xi \ll \lambda$. В пределе сильного рассеяния длина свободного пробега в сверхпро-

воднике $l \ll \xi$, длина когерентности $\xi = \sqrt{\frac{\hbar D_{\rm s}}{2\pi k_{\rm B} T_{\rm c}}}$, где $D_{\rm s}$ — коэффициент диффузии электронов в сверхпроводнике, $T_{\rm c}$ — критическая температура. Мы также рассматриваем температурный предел, при котором температура С-слоя близка к крити-

 $n_{\uparrow} \neq n_{\downarrow}$.

ческой температуре, что допускает использование линеаризованных уравнений Узаделя:

$$\left(2\hbar D_{\rm s}g\frac{d^2}{dx^2} + 2i\omega_n\right)(f_{\rm s} \pm f_{\rm tz}) = -2\Delta g,\tag{1}$$

где g — нормальная функция Грина, $\omega_n = \pi k_B T (2n+1)$ — мацубаровские частоты в энергетических единицах, n — целое число, T — температура, f_s и \mathbf{f}_t — синглетная и триплетная компоненты аномальной функции Грина соответственно, \mathbf{f}_t = $= (f_{tx}, f_{ty}, f_{tz})$ является вектором, Δ — скалярный параметр порядка сверхпроводника, который считаем действительным и пропорциональным энергетической щели в сверхпроводнике.

Для ферромагнитного металла граничное условие [24] на границе раздела (x = L) в линейном приближении можно записать в простой форме:

$$\frac{\hbar A \sigma_{\rm S}}{e^2} \frac{\pi \omega_n}{\sqrt{\omega_n^2 + \Delta^2}} \frac{\partial (f_{\rm s} \pm f_{\rm tz})}{\partial x} = (t \mp i \varphi) (f_{\rm s} \pm f_{\rm tz}), \quad (2)$$

где e- заряд электрона, A- площадь контакта между слоями, $\sigma_{\rm S}-$ проводимость материала сверхпроводника в несверхпроводящем состоянии, $t=t_{\uparrow}+t_{\downarrow}-$ вероятность проникнуть через границу раздела слоев для электронов с магнитным моментом вдоль (\uparrow) или против (\downarrow) направления намагниченности в Φ -слое, $\phi-$ угол спинового смешивания, о котором подробнее будет сказано ниже. Элементы матрицы вероятности перехода для каждого спинового канала n_{\uparrow} или n_{\downarrow} имеют вид $t_{\uparrow}=\sum_{n\uparrow}|t_{\uparrow\uparrow n}|^2,\ t_{\downarrow}=\sum_{n\downarrow}|t_{\downarrow\downarrow n}|^2$ [27]. Мы предполагаем, что на поверхности раздела слоев не происходит рассеяние с переворотом спина, поэтому матрица рассеяния имеет диагональную форму. В ферромагнетике имеется разное количество ка-

налов для частиц со спином вверх и вниз, поэтому

Мнимое слагаемое і ф в уравнении (2) возникает за счет спинового расщепления в ферромагнетике. Угол спинового смешивания ф характеризует разность фаз, приобретаемую электронами со спином вверх и вниз при отражении от границы раздела сверхпроводник-ферромагнетик. В данной работе он полагается малым, $\phi \ll 1$ [24]. Угол спинового смешивания количественно определяет, насколько большим становится относительный фазовый сдвиг между электронами куперовской пары после отражения от поверхности СФ. Такое различие фаз электронов со спином вверх и со спином вниз в куперовской паре приводит к спиновой асимметрии сверхпроводящего конденсата вблизи границы слоев, а значит, к возникновению триплетной сверхпроводящей компоненты. Также это приводит к расщеплению плотности состояний электронов с разными спинами, что

ведет к появлению наведенной намагниченности. Фазовый сдвиг связан с величиной обменной энергии в Φ -слое неоднозначным образом. Можно только сказать, что в отсутствие ферромагнетизма $\phi = 0$. При малых ϕ можно предположить, что рост обменной энергии приводит к росту угла спинового смешивания.

Для структуры без токовых состояний, когда параметр Δ можно считать действительным, $(f_s - f_{tz}) = (f_s + f_{tz})^*$. Ранее расчеты эффекта близости сверхпроводника и сильного ферромагнетика [28, 29] были выполнены только для очень тонкого Ф-слоя, $L \sim \xi_H$. В этом случае граничные условия на границе раздела слоев [29] имели вид, похожий на условия из работы [24] с комплексным коэффициентом между функциями $(f_s \pm f_{tz})$ и их производными, причем эти коэффициенты осциллировали с толщиной ферромагнетика.

На свободной границе (x = 0) граничное условие имеет вид:

$$\frac{\partial f_s}{\partial x} = \frac{\partial f_{tz}}{\partial x} = 0. {3}$$

Отметим, что природа изучаемой здесь наведенной намагниченности связяна с появлением сверхпроводимости и является следствием обратного эффекта близости. Наведенная намагниченность в сверхпроводнике появляется благодаря тому, что синглетные куперовские пары на границе слоев преобразуются в триплетные. В отсутствие сверхпроводящих куперовских пар данный механизм не может реализовываться. При температуре, большей критической, обратный эффект близости не будет возникать и $\delta M = 0$.

Рассмотрим далее проекцию вектора наведенной намагниченности на ось намагниченности в ферромагнетике, предполагая, что она имеет нулевые компоненты вдоль осей x, y, и только z-компонента не равна нулю. Тогда величину вектора наведенной намагниченности δM можно найти по формуле [30]:

$$\delta M(x) = 2\pi \mu_{\rm B} N_0 k_{\rm B} T \sum_n g_{\rm tz}(x, \omega_n), \tag{4}$$

где $\mu_{\rm B}$ — магнетон Бора, N_0 — плотность состояний на уровне Ферми, $g_{\rm tz}(x,\omega_n)$ — компонента нормальной функции Грина вдоль оси z.

В качестве сверхпроводника возьмем ниобий. Дальнейшие расчеты будем проводить, используя следующие параметры: количество каналов проводимости на единицу площади СФ границы $N/A=1.238\times10^{19}~{\rm Mkm}^{-2},\,T_{\rm c}=9.2~{\rm K},\,$ проводимость $\sigma=6.25\times10^6~{\rm Cm}^{-1}~{\rm m}^{-1},\,D_{\rm s}=9.48\times10^{-4}~{\rm c}^{-1}~{\rm m}^2,\,$ $\xi=1.12\times10^{-8}~{\rm m}$ [31].

Далее рассматриваем модели для двух случаев, допускающих аналитическое решение уравнений Узаделя: случай слабого эффекта близости и случай температуры, близкой к критической. Получены выражения для функций Грина, параметра порядка и намагниченности, представлены зависимости этих величин от координаты, толщины С-слоя и температуры. При этом каждая из этих моделей имеет свои преимущества и недостатки. Например, случай температуры, близкой к критической, позволяет нам найти величину наведенной намагниченности при больших значениях прозрачности, чего нельзя делать в пределе слабого эффекта близости. Однако недостатоком этого предельного случая является весьма узкий диапазон допустимых температур. Модель слабого эффекта близости лишена данного недостатка.

ПРЕДЕЛ СЛАБОГО ЭФФЕКТА БЛИЗОСТИ

Предположим, что прозрачность границы между слоями мала и поэтому функции Грина слабо отличаются от своих объемных значений

$$g = g_{\rm s} = \frac{-i\omega_n}{\sqrt{\omega_n^2 + \Delta^2}}, \; {\bf g}_{\rm t} = 0, \; f_{\rm s} = \frac{\Delta}{\sqrt{\omega_n^2 + \Delta^2}}. \;$$
 Конверсия синглетных пар в триплетные на СФ границе,

а именно, возникновение f_{tz} из f_s определяется граничным условием (2). В этом случае можно рассматривать температуры во всем диапазоне ниже T_c , а линеаризация уравнений Узаделя (1) обеспечивается постоянством нормальной функтими σ

Поправки к объемным значениям функций Грина g_s и f_s появляются только во втором порядке по f_{tz} и ими можно пренебречь. Решение уравнения Узаделя (1), удовлетворяющее граничному условию на свободной границе, имеет вид $f_{tz} = C \operatorname{ch} k_{\mathrm{S}}(x-L)$, где $k_{\mathrm{S}}^2 = 2\sqrt{\omega_n^2 + \Delta^2} / \hbar D_{\mathrm{s}}$. Константа C может быть найдена из граничного условия на интерфейсе сверхпроводник—ферромагнетик (2):

$$C = i\pi\varphi f_{s} \operatorname{sign}(\omega_{n}) \times \left(\frac{\pi A \sigma_{s}}{e^{2}} \frac{2|\omega_{n}|}{D_{s}k_{s}} \operatorname{sh} k_{s}L - t \operatorname{ch} k_{s}L\right)^{-1}.$$

Как и ожидали, амплитуда *С* триплетной составляющей пропорциональна фазовому сдвигу ф, который аномальная функция Грина испытывает на границе с ферромагнетиком в результате конверсии синглетной коррелляции в триплетную.

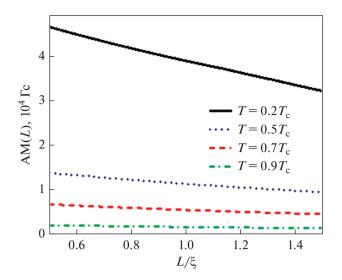


Рис. 2. Зависимость средней наведенной намагниченности AM от нормированной толщины C слоя L при разных T для C Φ бислоя в пределе слабого эффекта близости при t=0.1; $\varphi=0.3$.

Подставив гриновские функции в выражение для индуцированной намагниченности (4), его можно записать в виде:

$$\delta M(x) = -4\mu_{\rm B}N_0\pi k_{\rm B}T \times \\ \times \sum_{\omega_n>0} \frac{\Delta^2}{\omega_n\sqrt{\omega_n^2 + \Delta^2}} \frac{\varphi \operatorname{ch}\left[k_{\rm S}\left(x - L\right)\right]}{\frac{\pi A\sigma_{\rm S}}{e^2} \frac{2\omega_n}{D_{\rm s}k_{\rm S}} \operatorname{sh}k_{\rm S}L - t\operatorname{ch}k_{\rm S}L}.$$

Для толстого сверхпроводника при $L \gg \xi$ мы можем записать это выражение в виде

$$\delta M(x) = -4\mu_{\rm B}N_0\pi k_{\rm B}T \times \times \sum_{\omega_n>0} \frac{\Delta^2}{\omega_n\sqrt{\omega_n^2 + \Delta^2}} \frac{\exp(-k_{\rm S}x)}{\frac{\pi A\sigma_{\rm S}}{e^2} \frac{2\omega_n}{D_{\rm s}k_{\rm S}} - t}.$$

Средняя наведенная намагниченность

$$AM = \frac{1}{L} \int_{0}^{L} \delta M(x) dx$$

с ростом толщины сверхпроводящего слоя убывает (рис. 2). Если данное уменьшение величины средней наведенной намагниченности будет наблюдаться и на аналогичном графике, построенном для случая температуры, близкой к критической, то можно будет сделать вывод о том, что этот результат не зависит от используемого предельного случая. В данном случае это может быть связано с тем, что большая часть наведенной намагниченности сосредоточена у границы сверхпроводника и ферромагнитного металла. Тогда чем больше толщина С-слоя, тем больший вклад будут давать области сверхпроводящего слоя, намагниченность которых меньше намагниченно

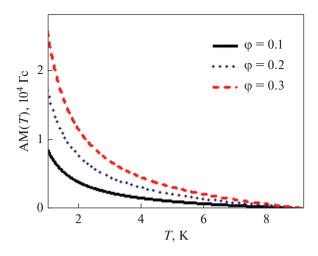


Рис. 3. Зависимость средней наведенной намагниченности AM от T при разных ϕ в пределе слабого эффекта близости при t=0.1.

сти приграничной области. Подобное поведение наблюдали и в эксперименте с ферродиэлектриками [18]. Для обоснования этого предположения рассмотрим далее зависимость наведенной намагниченности от координаты.

Как и следовало ожидать, средняя наведенная намагниченность падает с увеличением температуры во всем диапазоне температур, вместе с подавлением сверхпроводимости (рис. 3). Она растет с увеличением параметра ϕ , который обеспечивает спиновую асимметрию и конверсию синглетных куперовских пар в триплетные. При этом в пределе слабого эффекта близости не учитывается уменьшение числа синглетных пар в приграничной области во втором порядке по f_{tz} .

Из рис. 4 можно видеть, что наведенная намагниченность также растет с увеличением прозрачности границы, обеспечивающей как прямой, так и обратный эффект близости, вызванный синглетно-триплетной конверсией Однако, как будет показано в дальнейшем, такая корелляция выполняется не всегда.

СЛУЧАЙ ТЕМПЕРАТУРЫ, БЛИЗКОЙ К КРИТИЧЕСКОЙ

Обратный эффект близости приводит к подавлению сверхпроводящего параметра порядка вблизи границы раздела СФ. Если толщина слоя $L \sim \xi$, то параметр порядка и аномальная функция Грина могут быть определены анзацем [29]:

$$f_{s} + f_{tz} = \frac{\pi \Delta(x)}{|\omega_{n}| + hD_{s}k^{2}/2};$$

$$\Delta(x) = \Delta_{0} \cos[kx].$$
(5)

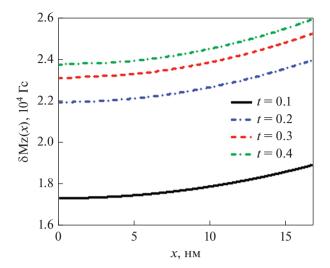


Рис. 4. Зависимость наведенной намагниченности δM от координаты при разных значениях прозрачности t пределе слабого эффекта близости, $T=0.5T_{\rm c}$; $\phi=0.3$.

Здесь Δ_0 — амплитуда параметра порядка сверхпроводника. Этот анзац удовлетворяет уравнению Узаделя (1) с граничным условием на свободной границе (3). Для этого случая зависимости всех интересующих нас величин мы будем строить только при толщинах порядка длины когерентности, поскольку параметр порядка в этом пределе аппроксимируется косинусом, а при больших толщинах такое приближение работать не будет. Анзац (5) работает и для малых толщин из-за подавления параметра порядка на границе.

Значение k находится из граничного условия (2), которое приводит к уравнению

$$k \operatorname{tg}(kL) = \frac{e^2}{2\pi^2 h A \sigma_{\rm s}} (t - i\varphi). \tag{6}$$

Отметим, что здесь k зависит от значений L, t и ϕ и не зависит от ω . Используя полученное значение k, можно рассчитать свойства исследуемой структуры как функции параметров прозрачности границы t и угла спинового смешивания ϕ .

Зависимость сверхпроводящего параметра порядка на границе слоев при температуре, близкой к критической, от толщины сверхпроводника представлена на рис. 5.

Из уравнения (6) видно, что при росте толщины С-слоя параметр k уменьшается, поэтому параметр порядка на границе тоже уменьшается до определенного предела, в котором работает анзац (5). При одинаковой толщине параметр порядка уменьшается с ростом граничного параметра φ . Т.е. конверсия синглетных куперовских пар

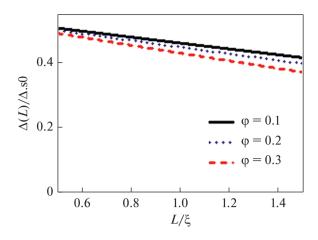


Рис. 5. Зависимость сверхпроводящего параметра порядка на границе СФ от нормированной толщины сверхпроводника при температуре, близкой к критической при t=0.3.

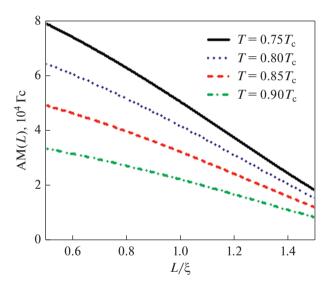


Рис. 7. Зависимость средней наведенной намагниченности AM от нормированной толщины C слоя L при разных T в пределе температуры, близкой к критической, при $t=0.4; \, \phi=0.3.$

в триплетные подавляет параметр сверхпроводящего упорядочения, обеспечиваемый синглетным спариванием.

Выражения, связывающие различные компоненты аномальной функции Грина, имеют вид: $f_{\rm s}=\frac{f_{\uparrow\downarrow}-f_{\downarrow\uparrow}}{2},\ f_{\rm tz}=\frac{f_{\uparrow\downarrow}+f_{\downarrow\uparrow}}{2}.$ В расчетах использованы именно компоненты $f_{\uparrow\downarrow},\ f_{\downarrow\uparrow},$ но для удобства изложения теории в работе используются компоненты $f_{\rm s},\ f_{\rm tz}.$ Графики зависимости компонент аномальных функций Грина от координаты приведены на рис. 6.

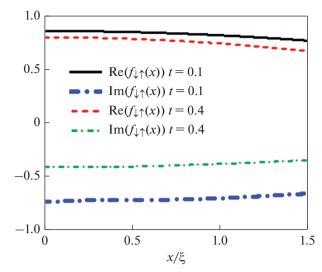


Рис. 6. Зависимость компонент аномальных функций Грина С-слоя от координаты в пределе температуры, близкой к критической $T=0.8\,T_{\rm c}$, при $\phi=0.3$.

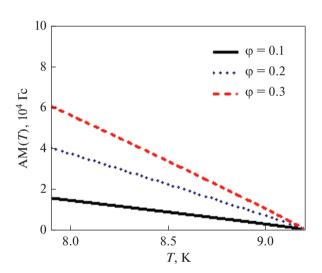


Рис. 8. Зависимость средней наведенной намагниченности AM от T при разных φ в пределе температуры, близкой к критической, при t = 0.4.

Используя выражение (4), мы рассчитали среднюю наведенную намагниченность в зависимости от толщины сверхпроводника L. Как мы и предполагали выше, она уменьшается с ростом толщины сверхпроводника (рис. 7). Аналогично получили и ожидаемое подавление средней наведенной намагниченности в слое сверхпроводника с ростом температуры (рис. 8).

Средняя наведенная намагниченность в зависимости от толщины уменьшается, так как высокая наведенная намагниченность по большей части сосредоточена на небольшом расстоянии от границы сверхпроводника и ферромагнитного

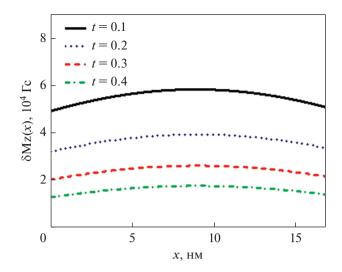


Рис. 9. Зависимость наведенной намагниченности δM от координаты при разных значениях прозрачности t для C- ΦM пределе температуры, близкой к критической $\phi = 0.3$, $T = 0.8 T_c$.

металла (рис. 9), как и в случае слабого эффекта близости (см. рис. 4).

Причина подавления средней наведенной намагниченности в слое сверхпроводника с ростом температуры заключается в том, что наведенная намагниченность напрямую связана со сверхпроводимостью и является следствием обратного эффекта близости. Чем выше температура, тем меньше куперовских пар в сверхпроводнике, и, следовательно, тем меньше наведенная намагниченность данной природы в слое сверхпроводника.

Следует отметить, что рост прозрачности приводит к уменьшению намагниченности по причине того, что увеличивается подавление сверхпроводимости ферромагнетиком и количество куперовских пар, учавствующих в создании намагниченности, снижается. С точки зрения модели это происходит из-за того, что прозрачность границы входит в выражение (2) для граничного условия, причем прозрачность влияет на коэффициент между функцией Грина и ее производной. Это приводит к уменьшению как синглетной, так и происходящей от нее триплетной функции (см. рис. 6). Поэтому при больших значениях прозрачности намагниченность снижается. Т.е. чем сильнее эффект близости, (выше прозрачность границы, обеспечивающая утечку куперовских пар из С), тем слабее обратный эффект близости и связанная с ним наведенная намагниченность.

Из сравнения рис. 4 и 9 можно сделать вывод о том, что зависимость наведенной намагниченности от прозрачности границы $C-\Phi t$ для двух приведенных предельных случаев различна. В модели слабого эффекта близости наведенная намагни-

ченность не спадает с ростом параметра порядка, так как мы не учитываем здесь подавление синглетной компоненты аномальной функции Грина. Можно предположить, что если бы мы учли данное подавление, наведенная намагниченность демонстрировала бы иное поведение при достаточной прозрачности границы. Т.е. прозрачность границы является важным параметром, приводящим к неоднозначным следствиям при обратном эффекте близости, как и в эффекте Джозефсона через ферромагнитную прослойку [8].

Случай, когда t равно нулю, рассматривали в [32]. Он соответствует бислою, в котором вместо ферромагнитного металла со сверхпроводником граничит ферромагнитный изолятор. По-видимому, именно в таких структурах можно ожидать наиболее сильный обратный эффект близости. Было проведено сравнение наведенной намагниченности для сверхпроводников из ниобия и алюминия при толщинах, равных двум длинам когерентности. Для ниобия показаны большие значения наведенной намагниченности. Из анализа формул (5) и (4) видно, что наведенная намагниченность возникает в результате сверхпроводящих корреляций и ее величина прямо пропорциональна сверхпроводящему параметру порядка. А значит, для материалов с более высокой T_c величина наведенной намагниченности будет больше при том же значении T/T_c .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены зависимости параметра порядка сверхпроводника, функции Грина и наведенной намагниченности от координаты, толщины Сслоя, температуры и угла спинового смешивания в двух случаях, допускающих аналитическое решение: слабого эффекта близости и вблизи T_c . Средняя навеленная намагниченность в обоих случаях убывает с ростом толщины С-слоя в диапазоне толщин, порядка длины когерентности. Основной вклад в намагниченность дает слой сверхпроводника, близкий к границе раздела. С ростом толщины этого слоя становится больше размер областей, слабо намагниченных из-за обратного эффекта близости. Наведенная намагниченность убывает с ростом температуры, так как пропорциональна параметру сверхпроводящего порядка. Она растет с ростом угла спинового смешивания, отвечающего за спиновую асимметрию и конверсию синглетных куперовких пар в триплетные.

Показано, что зависимость наведенной намагниченности от прозрачности может быть как убывающей, так и немонотонной. Вблизи $T_{\rm c}$ при учете подавления параметра порядка, рост эффекта близости приводит к подавлению обратного эффекта близости.

Расчет в пределе, близком к $T_{\rm c}$, был поддержан Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, Мегагрант № 075-15-2019-1934. Расчет для случая малой прозрачности границы выполнен при поддержке гранта РФФИ проект N 19-02-00316-а. Расчет сверхпроводящего параметра порядка выполнен в рамках проекта "Зеркальные лаборатории" НИУ ВШЭ и БГПУ им. М. Акмуллы г. Уфа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Žutić I., Fabian J., Das Sarma S.* Spintronics: Fundamentals and Applications // Reviews of Modern Physics. 2004. V. 76. № 2. P. 323–410.
- 2. Eschrig M. Spin-Polarized Supercurrents for Spintronics // Physics Today. 2011. V. 64. № 1. P. 43–49.
- 3. Eschrig M. Spin-Polarized Supercurrents for Spintronics: A Review of Current Progress // Reports on Progress in Physics. 2015. V. 78. № 10. P. 104501.
- 4. Ryazanov V.V., Oboznov V.A., Rusanov A.Y., Veretennikov A.V., Golubov A.A., Aarts J. Coupling of Two Superconductors through a Ferromagnet: Evidence for a π Junction // Physical Review Letters. 2001. V. 86. № 11. P. 2427–2430.
- 5. *Vedyayev A.V., Ryzhanova N.V., Pugach N.G.* Critical Current Oscillations in S/F Heterostructures in the Presence of *s*−*d* Scattering // J. Magn. Magn. Mater. 2006. V. 305. № 1. P. 53–56.
- 6. *Klenov N., Kornev V., Vedyayev A., Ryzhanova N., Pugach N., Rumyantseva T.* Examination of Logic Operations with Silent Phase Qubit // J. Phy. Conference Series. 2008. V. 97. P. 012037.
- 7. *Pugach N.G.*, *Buzdin A.I.* Magnetic Moment Manipulation by Triplet Josephson Current // Appl. Phys. Letters. 2012. V. 101. № 24. P. 242602.
- 8. Heim D.M., Pugach N.G., Kupriyanov M.Y., Goldobin E., Koelle D., Kleiner R., Ruppelt N., Weides M., Kohlstedt H. The Effect of Normal and Insulating Layers on 0−π Transitions in Josephson Junctions with a Ferromagnetic Barrier // New J. Physics. 2015. V. 17. № 11. P. 113022.
- 9. Vedyayev A., Lacroix C., Pugach N., Ryzhanova N. Spin-Valve Magnetic Sandwich in a Josephson Junction // Europhysics Letters (EPL). 2005. V. 71. № 4. P. 679–685.
- 10. Heim D.M., Pugach N.G., Kupriyanov M.Y., Goldobin E., Koelle D., Kleiner R. Ferromagnetic Planar Josephson Junction with Transparent Interfaces: A φ Junction Proposal // J. Phys. Condensed Matter. 2013. V. 25. № 21. P. 215701.
- 11. Ozaeta A., Vasenko A.S., Hekking F.W. J., Bergeret F.S. Andreev Current Enhancement and Subgap Conductance of Superconducting SFN Hybrid Structures in the Presence of a Small Spin-Splitting Magnetic Field // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. № 6. P. 060509.
- 12. Salikhov R.I., Garif'yanov N.N., Garifullin I.A., Tagirov L.R., Westerholt K., Zabel H. Spin Screening Effect in Superconductor/Ferromagnet Thin Film Hetero-

- structures Studied Using Nuclear Magnetic Resonance // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. № 21. P. 214523.
- 13. Xia J., Shelukhin V., Karpovski M., Kapitulnik A., Palevski A. Inverse Proximity Effect in Superconductor-Ferromagnet Bilayer Structures // Phys. Rev. Letters. 2009. V. 102. № 8. P. 087004.
- Bergeret F.S., Volkov A.F., Efetov K.B. Induced Ferromagnetism Due to Superconductivity in Superconductor-Ferromagnet Structures // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. № 17. P. 174504.
- 15. Salikhov R.I., Garifullin I.A., Garif'yanov N.N., Tagirov L.R., Theis-Broehl K., Westerholt K., Zabel H. Experimental Observation of the Inverse Proximity Effect in Superconductor/Ferromagnet Layered Structures // 2008. V. 087003. № February. P. 1–4.
- 16. Khaydukov Y.N., Aksenov V.L., Nikitenko Y.V., Zhernen-kov K.N., Nagy B., Teichert A., Steitz R., Rühm A., Bottyán L. Magnetic Proximity Effects in V/Fe Superconductor/Ferromagnet Single Bilayer Revealed by Waveguide-Enhanced Polarized Neutron Reflectometry // J. Supercond. and Novel Magnetism. 2011. V. 24. № 1–2. P. 961–968.
- 17. Wolf M.J., Sürgers C., Fischer G., Beckmann D. Spin-Polarized Quasiparticle Transport in Exchange-Split Superconducting Aluminum on Europium Sulfide // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. № 14. P. 144509.
- 18. *Hao X., Moodera J. S., Meservey R.* Thin-Film Superconductor in an Exchange Field // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. P. 1342–1345.
- 19. *Kolenda S., Sürgers C., Fische, G., Beckmann D.* Thermoelectric Effects in Superconductor-Ferromagnet Tunnel Junctions on Europium Sulfide // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. № 22. P. 224505.
- 20. Flokstra M. G., Satchell N., Kim J., Burnell G., Curran P. J., Bending S. J., Cooper J.F.K., Kinane C.J., Langridge S., Isidori A., Pugach N., Eschrig M., Luetkens H., Suter A., Prokscha T., Lee S. L. Remotely Induced Magnetism in a Normal Metal Using a Superconducting Spin-Valve // Nature Physics. 2016. V. 12. № 1. P. 57–61.
- Linder J., Sudbø A., Yokoyama T., Grein R., Eschrig M. Signature of Odd-Frequency Pairing Correlations Induced by a Magnetic Interface // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. № 21. P. 214504.
- 22. Борисова О.Н., Туманов В.А., Прошин Ю.Н. управляемый джозефсоновский 0— π -контакт на базе четырехслойной системы ферромагнетик—сверхпроводник (FSFS) // ФММ. 2020. V. 121. № 5. P. 482—486.
- 23. Успенская Л.С., Львов Д.С., Пензяков Г.А., Скрябина О.В. Эффект невзаимности в структурах железо-иттриевый гранат—сверхпроводник // ФММ. 2020. V. 121. № 5. Р. 469—475.
- 24. Eschrig M., Cottet A., Belzig W., Linder J. General Boundary Conditions for Quasiclassical Theory of Superconductivity in the Diffusive Limit: Application to Strongly Spin-Polarized Systems // New J. Physics. 2015. V. 17. № 8. P. 083037.
- 25. *Ouassou J.A., Pal A., Blamire M., Eschrig M., Linder, J.*Triplet Cooper Pairs Induced in Diffusive S-Wave Superconductors Interfaced with Strongly Spin-Polarized

- Magnetic Insulators or Half-Metallic Ferromagnets // Scientific Reports. 2017. V. 7. № 1. P. 1932.
- 26. *Mironov S., Mel'nikov A.S., Buzdin, A.* Electromagnetic Proximity Effect in Planar Superconductor-Ferromagnet Structures // Appl. Phys. Letters. 2018. V. 113. № 2. P. 022601.
- 27. Eschrig M. Scattering Problem in Nonequilibrium Quasiclassical Theory of Metals and Superconductors: General Boundary Conditions and Applications // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. № 13. P. 134511.
- 28. *Vodopyanov B.P., Tagirov L.R.* Andreev Conductance of a Ferromagnet-Superconductor Point Contact // J. of Experimental and Theoret. Phys. Letters. 2003. V. 77. № 3. P. 126–131.
- Vodopyanov B.P., Tagirov L.R. Oscillations of Superconducting Transition Temperature in Strong Ferromagnet-

- Superconductor Bilayers // J. Experimental and Theoret. Phys. Letters. 2003. V. 78. № 9. P. 555–559.
- 30. Champel T., Eschrig M. Effect of an Inhomogeneous Exchange Field on the Proximity Effect in Disordered Superconductor-Ferromagnet Hybrid Structures // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. № 5. P. 054523.
- 31. Flokstra M.G., Cunningham T.C., Kim J., Satchell, N., Burnell G., Curran P.J., Bending S.J., Kinane C.J., Cooper J.F.K., Langridge S., Isidori A., Pugach N., Eschrig M., Lee S.L. Controlled Suppression of Superconductivity by the Generation of Polarized Cooper Pairs in Spin-Valve Structures // Phys. Rev. B Condensed Matter and Mater. Phys. 2015. V. 91. № 6. P. 060501.
- 32. *Yagovtsev V.O.*, *Pugach N.G.* Magnetization Induced in a Superconductor Due to the Effect of Proximity with a Ferromagnetic Dielectric // Phys. of Metals and Metall. 2020. V. 121. № 3. P. 242–247.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УЛК 539.216.2:537.622

МИКРОМАГНИТНЫЙ АНАЛИЗ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ГИСТЕРЕЗИСНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК С ОБМЕННЫМ СМЕШЕНИЕМ

© 2021 г. Н. А. Кулеш^{а, *}, М. Е. Москалев^а, В. О. Васьковский^а, Е. А. Степанова^а, В. Н. Лепаловский^а

^аУральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия
*e-mail: nikita.kulesh@urfu.ru
Поступила в редакцию 08.05.2021 г.
После доработки 17.05.2021 г.
Принята к публикации 18.05.2021 г.

На примере системы $Fe_{19}Ni_{81}/Fe_{50}Mn_{50}$ построена феноменологическая модель формирования поля обменного смещения и коэрцитивной силы в поликристаллических композитах типа ферромагнетик/антиферромагнетик. На основе экспериментальных данных по температурному изменению гистерезисных свойств проведена оценка распределения кристаллитов антиферромагнитного слоя по температуре блокировки и по величине константы магнитной анизотропии. С использованием полученных результатов выполнено микромагнитное компьютерное моделирование температурных зависимостей коэрцитивной силы и поля обменного смещения ферромагнитного слоя. Показано, что микромагнитная модель может быть успешно использована для анализа и прогнозирования гистерезисных свойств пленочных сред с обменным смещением.

Ключевые слова: обменное смещение, микромагнитное моделирование, температура, гистерезисные свойства

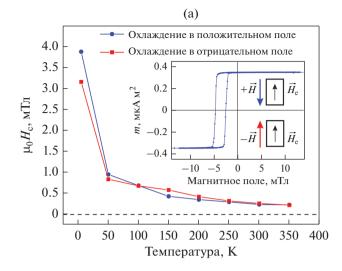
DOI: 10.31857/S0015323021090060

ВВЕДЕНИЕ

Эффект обменного смещения был открыт более 60 лет назад [1] и в настоящее время нашел широкое применение в системах магнитной записи информации, сенсорике и разнообразных устройствах спинтроники [2, 3]. Обменное смещение возникает благодаря наличию обменной связи в интерфейсной области между двумя магнитоупорядоченными материалами (чаше всего ферромагнетиком (ФМ) и антиферромагнетиком (АФ)), приводя к появлению однонаправленной магнитной анизотропии. Наличие последней выражается в возникновении выделенного направления легкого намагничивания и, как следствие, сдвига петли гистерезиса "закрепленного" слоя вдоль оси магнитных полей, благодаря которому явление и называется обменным смещением. Наличие однонаправленной магнитной анизотропии и специфической магнитной структуры, формируемой в околоинтерфейсной области, приводит к возникновению других менее очевидных эффектов, таких как асимметрия формы петли гистерезиса [4] или изменение коэрцитивной силы [5].

Модель, позволяющая определить величину поля обменного смещения в системах типа $\Phi M/A\Phi$ с

идеальным интерфейсом, появилась уже в первых работах, однако существенное несоответствие предсказанных значений экспериментальным выявило нетривиальный характер явления [6]. В дальнейшем был предложен ряд усложнений, в том числе учет наличия интерфейсной доменной стенки [7], дефектов в АФ-слое [8], шероховатости интерфейса [9], что позволило существенно улучшить предсказательную силу модели [10]. Одним из важнейших этапов стал подробный анализ магнитного поведения интересных с точки зрения технических приложений поликристаллических пленочных систем типа ФМ/АФ [11]. Ключевой проблемой было устранение неоднозначности и учет предыстории такой системы при анализе температурных зависимостей гистерезисных свойств [12]. В результате была предложена модель, учитывающая распределение кристаллитов АФ-слоя по объему и, как следствие, неоднородность их магнитных характеристик [13]. Так мелкие кристаллиты обладают сниженным значением константы магнитной анизотропии и при конечных температурах могут вносить вклад либо в величину поля обменного смещения, либо в величину коэрцитивной силы [14]. Для того что-



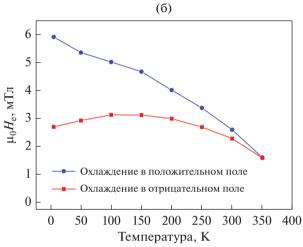


Рис. 1. Температурные зависимости коэрцитивной силы (а) и поля обменного смещения (б), полученные на образце $Ta(5)/Fe_{19}Ni_{81}(40)/Fe_{50}Mn_{50}(20)/Ta(5)$. На вставке рисунка (а) показана типичная петля гистерезиса, измеренная при температуре 300 K, стрелками и обозначениями +H и -H показаны направление и знак "положительного" и "отрицательного" поля, в котором выполнено охлаждение образца.

бы характеризовать распределение кристаллитов по размерам и извлечь некоторые характеристики пленочной системы, был предложен специальный протокол измерений (Йоркский протокол), призванный минимизировать неоднозначность влияния предыстории [15]. Для анализа поликристаллических систем оправдано использование микромагнитного [16] или атомистического [17] подхода, в рамках которых возможен учет неоднородности магнитных свойств кристаллитов и наличия дефектной структуры. Это позволяет естественным образом описывать эффект тренировки, угловые зависимости коэрцитивной силы

и поля обменного смещения, асимметрию петли гистерезиса и т.д. [18].

В рамках настоящей работы на примере популярной поликристаллической системы с обменным смещением типа $Fe_{19}Ni_{81}/Fe_{50}Mn_{50}$ выполнен анализ экспериментальных температурных зависимостей гистерезисных свойств ΦM слоя $Fe_{19}Ni_{81}$ и получены оценки для распределения зерен $A\Phi$ слоя по величине константы магнитной анизотропии. Анализ температурных зависимостей коэрцитивной силы и поля обменного смещения, полученных с использованием упрощенного подхода и Йоркского протокола, выполнен в рамках микромагнитного подхода.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ

Пленки $SiO_2/Ta(5)/Fe_{19}Ni_{81}(40)/Fe_{50}Mn_{50}(20)/$ Та(5) (здесь и далее в скобках указана толшина слоев в нанометрах) были получены методом магнетронного распыления. В качестве подложек использованы стеклянные покровные стекла (подложка указана в приведенной выше формуле как SiO_2). Базовое давление в камере составляло 3 × $\times 10^{-7}$ мбар, давление рабочего газа Ar составляло 2×10^{-3} мбар. Осажление происходило в присутствии магнитного поля напряженностью 250 Э, которого было достаточно для намагничивания ΦM слоя $Fe_{19}Ni_{81}$ до насыщения. Таким образом, образец имел ярко выраженную однонаправленную магнитную анизотропию сразу после осаждения, и процедура нагрева выше температуры Нееля с последующим охлаждением в поле не требовалась. Нижний слой Та использовали для формирования ГЦК-кристаллической решетки в слоях $Fe_{19}Ni_{81}$ и $Fe_{50}Mn_{50}$ (антиферромагнитная γ -фаза) с сильной текстурой типа (111) [19]. Структурное состояние слоев было подтверждено методом рентгеноструктурного анализа.

Для аттестации магнитных свойств использован вибрационный магнитометр с температурной приставкой (Йоркский протокол) или система измерения магнитных свойств MPMS-XL7 (температурные зависимости).

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ГИСТЕРЕЗИСНЫХ СВОЙСТВ

Температурные зависимости коэрцитивной силы $H_{\rm c}$ и поля обменного смещения $H_{\rm e}$ были получены в двух вариантах, начиная с наименьшей температуры: после охлаждения от 350 K в "положительном" поле и в "отрицательном" поле напряженностью 0.5 Тл (рис. 1). В первом случае знак приложенного поля был противоположен знаку поля обменного смещения, во втором — совпадал с ним (см. вставку со схематичной ориента-

цией внешнего поля и петлей гистерезиса на рис. 1). Существенная разница в поведении $H_{\rm e}$ обусловлена изменением ориентации нескомпенсированных магнитных моментов некоторых ${\bf A}\Phi$ -зерен при повышенной температуре и их закреплением при охлаждении образца.

Такое поведение объясняется изменением вклада мелких АФ-кристаллитов с меньшей энергией анизотропии в величину обменного смещения, который может совпадать по знаку (охлаждение в "положительном" поле) или не совпадать (охлаждением в "отрицательном" поле) с вкладом от более крупных кристаллитов с большей энергией анизотропии. При этом коэрцитивная сила для разных режимов имеет практически одинаковое поведение, что указывает на механизм, независящий от ориентации нескомпенсированных магнитных моментов в АФ-слое. Резкий рост коэрцитивной силы при понижении температуры до 5 К может быть связан с появлением спин-стекольного состояния в околоинтерфейсной области АФ слоя [20].

Более информативным но ресурсозатратным методом является протокол измерений, предложенный в работе [21]. Измерения проходили после охлаждения образца от максимальной температуры 439 К в "положительном" магнитном поле 0.5 Тл до 100 К. Выбор температуры 100 К был обусловлен стабильностью гистерезисных свойств пленки вследствие малого воздействия температурных флуктуаций.

На каждом последующем шаге образец нагревали в обратном поле $0.5~\mathrm{Tn}$ до температуры T_{act} , при которой выдерживали $20~\mathrm{muh}$, затем снова охлаждали до $100~\mathrm{K}$, после чего измеряли петлю гистерезиса с учетом эффекта тренировки. Полученные зависимости коэрцитивной силы и поля обменного смещения от T_{act} представлены на рис. 2.

Точка, в которой $H_{\rm e}(T_{\rm act})=0$, соответствует одинаковому вкладу зерен с температурой блокировки ниже и выше медианного значения $\langle T_{\rm b} \rangle$, которое в нашем случае составило 415 К. Благодаря тому, что все измерения проводятся при фиксированной температуре, данная методика позволяет проводить оценку доли АФ-зерен с заданным значением температуры блокировки. Если предположить, что переключение нескомпенсированных магнитных моментов АФ-зерна вслед за ФМ слоем происходит в первую очередь при условии сильных термических флуктуаций, можно пренебречь интерфейсной энергией связи и записать условие равенства энергии магнитной анизотропии и энергии тепловых колебаний $K_{AF}V = k_BT_b$, где $K_{
m AF}$ — константа магнитной анизотропии А Φ слоя, V — объем зерна, $k_{\rm B}$ — постоянная Больцмана, $T_{\rm b}$ — температура блокировки. С учетом времени релаксации из теории Нееля-Аррениуса

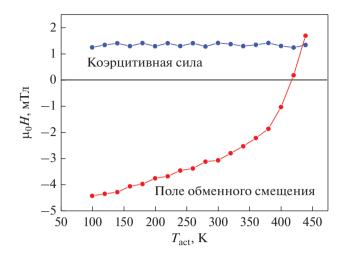


Рис. 2. Зависимости коэрцитивной силы $H_{\rm c}$ и поля обменного смещения $H_{\rm e}$ от температуры $T_{\rm act}$, до которой производится нагрев образца в обратном поле. На каждом шаге измерения $H_{\rm c}$ и $H_{\rm e}$ выполнялись при температуре $100~{\rm K}.$

для среднего значения константы магнитной анизотропии можно записать [11]:

$$K_{\rm AF}\left(\left\langle T_{\rm b}\right\rangle\right) = \frac{\ln\left(tf_{0}\right)}{V_{\rm m}}k_{\rm B}\left\langle T_{\rm b}\right\rangle,$$
 (1)

где t — время релаксации, f_0 — характеристическая частота переключения спина, оценка которой $f_0 = 2.1 \times 10^{12}$ Гц была дана в работе [22], V_{m} медианный объем зерен. Последний может быть оценен в приближении цилиндрических АФ частиц с помощью среднего латерального размера D_{m} и толщины слоя $t_{\rm AF}$ как $V_{\rm m} = \pi D_{\rm m}^{2} t_{\rm AF}/4$. С учетом того, что рост зерен FeMn происходит на слое пермаллоя, их средний латеральный размер будет приблизительно равен размеру, характерному для пленки пермаллоя. Наши предыдущие данные, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии, позволяют оценить $D_{\scriptscriptstyle
m m}=8$ нм [23]. Таким образом, подставляя численные значения параметров в выражение (1), можно получить величину среднего значения $K_{\mathrm{AF}}\left(\left\langle T_{\mathrm{b}}\right\rangle \right)=1.3$ × \times 10⁵ Дж/м³. Оценка вида распределения А Φ зерен по температуре блокировки может быть сделана на основе экспериментальной зависимости поля обменного смещения, показанной на рис. 2. Высокое для системы FeNi/FeMn значение $\langle T_b \rangle$ [24] обусловлено значительной толщиной АФ слоя, которая соответствует среднему объему зерен, обладающему $K_{\rm AF}$ приближенной к значению характерному для объемного материала.

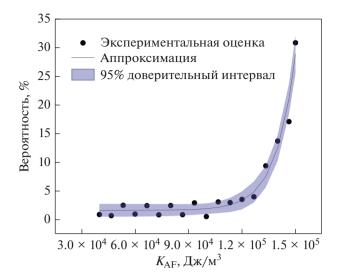


Рис. 3. Распределение вероятности обнаружения кристаллита с заданным значением константы магнитной анизотропии в АФ слое. Экспериментальные точки взяты из данных, представленных на рис. 2.

МИКРОМАГНИТНАЯ МОДЕЛЬ

Моделирование выполнено в пакете MuMax³ методом конечных разниц [25]. Поскольку в рамках микромагнитного подхода задание истинного АФ состояния затруднительно, нами был использован подход, предложенный в работе [26]. А именно, была задана двухслойная ФМ пленка со спонтанной намагниченностью $M_s = 8 \times 10^5 \,\text{A/M}$, один слой которой был использован в качестве псевдоантиферромагнетика. Для него было "отключено" действие внешнего и размагничивающего магнитных полей, но сохранено обменное взаимодействие с ФМ слоем на интерфейсе. Учитывая низкую магнитную анизотропию и сильное обменное взаимодействие между кристаллитами пермаллоя, поликристаллическая структура была задана только в АФ слое путем построения многогранников Воронова со средним размером 8 нм. В каждом кристаллите была задана одноосная магнитная анизотропия с осью ориентированной случайным образом вдоль плоскости пленки. Обменное взаимодействие между кристаллитами было отключено для имитации независимого переключения нескомпенсированных магнитных моментов в отдельных зернах АФ. Константа обменного взаимодействия $A_{\rm FM}$ в Φ Мслое была выбрана равной $1\times 10^{-11}\,\mathrm{Дж/m}$, в "антиферромагнитном" $A_{\mathrm{AF}}=0.7\times 10^{-11}\,\mathrm{Дж/m}$. Чтобы учесть, что нескомпенсированные магнитные моменты в АФ-слое на интерфейсе составляют лишь малую часть от их общего числа, эффективная константа обменного взаимодействия между ФМ- и АФ-слоем была уменьшена приблизительно на 90% (см. формулу (4) и пояснение ниже).

Эволюция состояния системы с течением времени описана с помощью динамического уравнения Ландау—Лифшица—Гильберта. Крутящий момент действующий на магнитный момент \mathbf{m} , находящийся в эффективном внешнем магнитном поле \mathbf{B}_{eff} :

$$\tau_{LL} = \gamma_{LL} \frac{1}{1 + \alpha^2} (\mathbf{m} \times \mathbf{B}_{\text{eff}} + \alpha (\mathbf{m} \times (\mathbf{m} \times \mathbf{B}_{\text{eff}}))), \quad (2)$$

где γ_{LL} — гиромагнитное отношение, α — безразмерный параметр диссипации Гильберта. Учет температуры был выполнен путем включения флуктуирующего вклада \vec{B}_{therm} в эффективное магнитное поле \vec{B}_{eff} [25, 27]:

$$\mathbf{B}_{\text{therm}} = \eta \sqrt{\frac{2\mu_0 \alpha k_B T}{B_{\text{ret}} \gamma_{IJ} \Delta V \Delta t}},\tag{3}$$

где $k_{\rm B}$ — константа Больцмана, T — температура, $B_{\rm sat}$ — магнитная индукция насыщения, ΔV — объем ячейки дискретизации, Δt — временной шаг, η — вектор со случайной ориентацией и величиной, изменяющейся в соответствии со стандартным нормальным распределением на каждом шаге.

В рамках данной модели распределение АФ-зерен по объему было заменено распределением по величине константы одноосной магнитной анизотропии $K_{\rm AF}$. Для этого был использован приблизительный вид распределения АФ-зерен по температуре блокировки в соответствии с экспериментальным результатами, представленными на рис. 2. Значение $K_{\rm AF}=1.3\times10^5\,{\rm Дж/м^3}$, оцененное в соответствии с формулой (1), было использовано в качестве медианного. Общий вид распределения АФ-зерен по величине константы магнитной анизотропии показан на рис. 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Описанная микромагнитная модель была использована для получения температурных зависимостей поля обменного смещения и коэрцитивной силы в условиях охлаждения в "положительном" и "отрицательном" поле (см. рис. 1), а также для анализа данных в рамках Йоркского протокола. На рис. 4 приведены расчетные температурные зависимости коэрцитивной силы и поля обменного смещения. В целом можно отметить качественное согласие хода зависимостей поля обменного смещения для разных режимов охлаждения пленки.

Для температурных зависимостей коэрцитивной силы общий вид расчетных кривых существенно отличается от экспериментальных. Такой результат является типичным для микромагнитных моделей и требует отдельного рассмотрения [16]. Одной из главных причин является отсутствие в

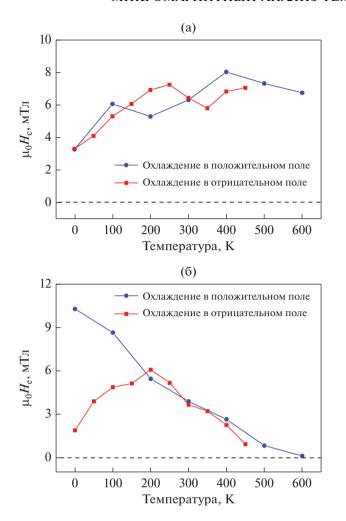
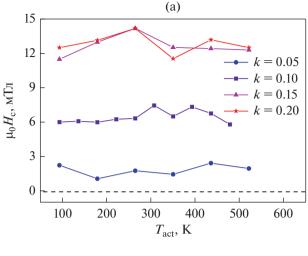


Рис. 4. Расчетные температурные зависимости коэрцитивной силы (а) и поля однонаправленной анизотропии (б), полученные в результате микромагнитного моделирования. Точки соединены прямыми линиями для удобства восприятия. В модели использовано значение параметра ослабления межслойной обменной связи k=0.1.

микромагнитной модели АФ-зерен, ответственных за особенности низкотемпературного поведения системы. Как было обозначено выше, это может быть вклад как спин-стекольного состояния, так и существенного количества зерен малого объема. Содержание последних может быть существенно недооценено, поскольку при задании распределения АФ-зерен по величине константы магнитной анизотропии мы руководствовались данными измерений по Йоркскому протоколу (температура измерений 100 K).

На рис. 5 показаны зависимости гистерезисных свойств ФМ-слоя от температуры активации, полученные при 100 К для описанного выше распределения констант магнитной анизотропии АФ-зерен и различных значениях коэффициента



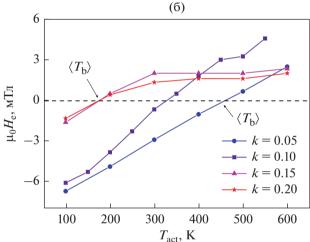


Рис. 5. Расчетные зависимости коэрцитивной силы $H_{\rm c}$ (a) и поля обменного смещения $H_{\rm e}$ (б) от температуры активации $T_{\rm act}$, полученные при различных значениях коэффициента ослабления межслойной обменной связи k.

ослабления межслойной обменной связи k. Последний оказывает непосредственное влияние на эффективное поле обменной связи между ΦM - и $A\Phi$ -слоями согласно выражению [25]:

$$\mathbf{B}_{exch} = 4k \frac{A_{\text{FM}} A_{\text{AF}}}{A_{\text{FM}} + A_{\text{AF}}} \sum_{i} \frac{(\mathbf{m}_{i} + \mathbf{m})}{\Delta_{i}^{2}}, \tag{4}$$

где \mathbf{m} — магнитный момент ячейки, \mathbf{m}_i — магнитный момент соседней ячейки (у каждой ячейки 6 соседей), Δ_i — размер ячейки (в нашем случае 2 нм).

Усиление обменной связи между слоями приводит к резкому росту коэрцитивной силы (рис. 5а) с одновременным уменьшением среднего значения температуры блокировки (рис. 5б) вплоть до k=0.15. Такой эффект связан с тем, что при высоких k происходит "переключение" $A\Phi$ -зерен вслед за Φ M-слоем [28] и энергией обменной связи

при рассмотрении тепловых колебаний пренебречь уже нельзя. Менее резкий рост $H_{\rm e}$ в области высоких температур на рис. 5б по сравнению с экспериментом можно связать с тем, что учет температурной зависимости $K_{\rm AF}$ происходит не полностью. В частности, не учитывается вклад от изменения постоянной кристаллической решетки и зависимости $A_{\rm AF}(T)$, что может обуславливать более резкий спад при приближении к температуре блокировки. Учитывая экспериментальное значение $\langle T_{\rm b} \rangle = 415~{\rm K}$, можно заключить, что коэффициент ослабления межслойной обменной связи должен быть выбран $k \sim 0.06$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере системы $Fe_{19}Ni_{81}/Fe_{50}Mn_{50}$ с обменным смещением был продемонстрирован алгоритм анализа температурных зависимостей гистерезисных свойств ферромагнитного слоя, включающий получение экспериментальных данных о системе и их использование для построения микромагнитной модели.

В рамках указанного подхода предложена замена распределения АФ-кристаллитов по объему на распределение по величине константы магнитной анизотропии, что позволяет контролировать свойства АФ-слоя более удобным образом. Сравнивая расчетные зависимости гистерезисных свойств с экспериментальными, можно заключить, что в целом микромагнитная модель адекватно описывает свойства реальной системы при условии корректного выбора параметров, некоторые из которых могут выступать в качестве подгоночных.

Выбранный подход позволяет выполнить проверку гипотезы о характере распределения зерен по величине константы магнитной анизотропии и может представлять особый интерес для анализа сложных многофазных АФ-материалов, например, сплавов системы NiMn.

Одним из перспективных направлений использования описанного подхода представляется анализ температурных зависимостей гистерезисных свойств систем, содержащих ферромагнитный и антиферромагнитный слои, разделенные магнитными и немагнитными прослойками, которые оказывают непосредственное влияние на интенсивность межслойной обменной связи.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 19-72-00141).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Meiklejohn W.H., Bean C.P. New magnetic anisotropy // Phys. Rev. 1956. V. 102. P. 904–913.
- Peng S., Zhu D., Li W., Wu H., Grutter A.J., Gilbert D.A., Lu J., Xiong D., Cai W., Shafer P., Wang K.L., Zhao W. Exchange bias switching in an antiferromagnet/ferro-

- magnet bilayer driven by spin—orbit torque // Nat. Electron. 2020. V. 3. P. 757—764.
- Baltz V., Manchon A., Tsoi M., Moriyama T., Ono T., Tserkovnyak Y. Antiferromagnetic spintronics // Rev. Mod. Phys. 2018. V. 90. P. 15005.
- 4. *Camarero J., Sort J., Hoffmann A., García-Martín M.J., Dieny B., Miranda R., Nogués J.* Origin of the asymmetric magnetization reversal behavior in exchange-biased systems: Competing anisotropies // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. P. 1–4.
- 5. *Blachowicz T., Ehrmann A.* Exchange bias in thin films—an update // Coatings. 2021. V. 11. P. 1–21.
- Nogués J., Lederman D., Moran T.J., Schuller I.K., Rao K.V. Large exchange bias and its connection to interface structure in FeF₂—Fe bilayers // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 68. P. 3186.
- 7. *Mauri D., Siegmann H.C., Bagus P.S., Kay E.* Simple model for thin ferromagnetic films exchange coupled to an antiferromagnetic substrate // J. Appl. Phys. 1987. V. 62. P. 3047–3049.
- 8. Schuller I.K., Morales R., Batlle X., Nowak U., Güntherodt G. Role of the antiferromagnetic bulk spins in exchange bias // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 416. P. 2–9.
- Malozemoff A.P. Random-field model of exchange anisotropy at rough ferromagnetic- antiferromagnetic interfaces // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. P. 3679—3682.
- Stamps R.L. Mechanisms for exchange bias // J. Phys. D. Appl. Phys. 2001. V. 33. P. R247.
- Fulcomer E., Charap S.H. Thermal fluctuation aftereffect model for some systems with ferromagnetic-antiferromagnetic coupling // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. P. 4190–4199.
- 12. *Polisetty S., Sahoo S., Binek C.* Scaling behavior of the exchange-bias training effect // Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys. 2007. V. 76. P. 1–9.
- 13. *Nishioka K., Hou C., Fujiwara H., Metzger R.D.* Grain size effect on ferro-antiferromagnetic coupling of NiFe/FeMn systems // J. Appl. Phys. 1996. V. 80. P. 4528–4533.
- Stiles M.D., McMichael R.D. Coercivity in exchangebias bilayers // Phys. Rev. B – Condens. Matter Mater. Phys. 2001 V. 63. P. 1–10.
- O'Grady K., Fernandez-Outon L.E., Vallejo-Fernandez G. A new paradigm for exchange bias in polycrystalline thin films // J. Magn. Magn. Mater. 2009. V. 322. P. 883–899.
- Saha J., Victora R.H. Large scale micromagnetic simulation for the exchange interaction between a polycrystalline antiferromagnet and a ferromagnet // Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys. 2006. V. 73. P. 1–9.
- Evans R.F.L., Fan W.J., Chureemart P., Ostler T.A., Ellis M.O.A., Chantrell R.W. Atomistic spin model simulations of magnetic nanomaterials // J. Phys. Condens. Matter. 2014. V. 26. P. 103202.
- Craig B., Lamberton R., Johnston A., Nowak U., Chantrell R.W., O'Grady K. A model of the temperature dependence of exchange bias in coupled ferromagneticantiferromagnetic bilayers // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. P. 7–10.

- 19. Vas'kovskiy V.O., Adanakova O.A., Gorkovenko A.N., Lepalovskij V.N., Svalov A.V., Stepanova E.A. Exchange Bias in FeMn/M (M = FeNi, Gd, Tb) Films // Phys. Procedia. 2016. V. 82. P. 56–62.
- Nayak S., Manna P.K., Vijayabaskaran T., Singh B.B., Chelvane J.A., Bedanta S. Exchange bias in Fe/Ir20Mn80 bilayers: Role of spin-glass like interface and 'bulk' antiferromagnet spins // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 499. P. 166267.
- Fernández-Outón L.E., O'Grady K., Carey M.J. Thermal phenomena in IrMn exchange biased systems // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. P. 6852–6854.
- 22. Vallejo-Fernandez G., Aley N.P., Chapman J.N., O'Grady K. Measurement of the attempt frequency in antiferromagnets // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. P. 1–4.
- 23. Васьковский В.О., Лепаловский В.Н., Горьковенко А.Н., Кулеш Н.А., Савин П.А., Свалов А.В., Степанова Е.А., Щёголева Н.Н., Ювченко А.А. Магниторезистивная Среда На Основе Пленочной Структуры

- $Fe_{20}Ni_{80}/Fe_{50}Mn_{50}$ // Журн. Технической Физики. 2014. Т. 85. С. 118—125.
- Fernandez-Outon L.E., Vallejo-Fernandez G., Manzoor S., Hillebrands B., O'Grady K. Interfacial spin order in exchange biased systems // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. P. 093907.
- Vansteenkiste A., Leliaert J., Dvornik M., Helsen M., Garcia-Sanchez F., Van Waeyenberge B. The design and verification of MuMax3 // AIP Adv. 2014. V. 4. P. 107133.
- De Clercq J., Vansteenkiste A., Abes M., Temst K., Van Waeyenberge B. Modelling exchange bias with Mu-Max3 // J. Phys. D. Appl. Phys. 2016. V. 49. P. 1–7.
- 27. Brown W. Thermal fluctuations of a single-domain particle // Phys. Rev. 1963. V. 130. P. 1677–1686.
- Daeng-Am W., Chureemart P., Rittidech A., Atkinson L.J., Chantrell R.W., Chureemart J. Micromagnetic model of exchange bias: Effects of structure and AF easy axis dispersion for IrMn/CoFe bilayers // J. Phys. D. Appl. Phys. 2020. V. 53. P. 045002.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАШЕНИЯ И ЛИФФУЗИЯ

УДК 621.039.53

ПЕРЕОРИЕНТАЦИЯ ГИДРИДОВ В НЕОБЛУЧЕННЫХ ОБОЛОЧЕЧНЫХ ТРУБАХ ИЗ СПЛАВА Э110 В УСЛОВИЯХ, ИМИТИРУЮЩИХ ДЛИТЕЛЬНОЕ СУХОЕ ХРАНЕНИЕ ОТРАБОТАВШЕГО ЯЛЕРНОГО ТОПЛИВА

© 2021 г. Р. А. Курский^{а, *}, Д. В. Сафонов^а, А. В. Рожков^а, О. О. Забусов^{а, b}, А. С. Фролов^а, Е. А. Кулешова^а, Е. В. Алексеева^a, А. С. Брагин^а, Е. А. Васильева^a, А. Б. Гайдученко^a, Д. А. Мальцев^a, М. А. Скундин^a

^аНИЦ Курчатовский институт, пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия ^bНИЯУ МИФИ, Каширское ш., 31, Москва, 115409 Россия

*e-mail: ruslan.kurskiy@rambler.ru Поступила в редакцию 11.08.2020 г. После доработки 13.04.2021 г. Принята к публикации 22.04.2021 г.

Переориентация гидридов в процессе сухого хранения отработавшего ядерного топлива является одним из возможных механизмов деградации свойств оболочек твэлов реакторов ВВЭР, изготовленных из сплава Э110 (Zr—1% Nb) на основе губчатого циркония. Для определения степени переориентации гидридов в оболочках твэлов в условиях, имитирующих условия сухого хранения, были проведены серии испытаний необлученных образцов с содержанием водорода 100 и 200 wppm при различном уровне окружных напряжений до 100 МПа длительностью 40 сут. Ориентацию гидридов определяли с помощью металлографических исследований. Для оценки механических характеристик были проведены испытания кольцевых образцов на статическое одноосное растяжение. Анализ гидридов проводили с помощью просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Было показано, что при условиях испытаний наблюдается частичная переориентация гидридов, которая, в свою очередь, способствует снижению пластичности.

Ключевые слова: Э110, цирконий, гидриды, тепловыделяющие элементы, сухое хранение

DOI: 10.31857/S0015323021090072

ВВЕДЕНИЕ

Одним из главных критериев обеспечения ядерной безопасности при длительном хранении отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) реакторов ВВЭР-1000 является гарантия целостности топливной оболочки и сохранности топлива в хранилише. В процессе эксплуатации в результате взаимодействия теплоносителя с оболочками твэлов, изготовленными из сплава Э110 на основе электролитического или губчатого циркония, внутрь оболочки проникает атомарный водород [1]. При снижении температуры ОЯТ вследствие уменьшения остаточного тепловыделения при длительном хранении возможно образование хрупких гидридных фаз, приводящих к деградации механических свойств материала оболочек [2]. При эксплуатации, когда внутреннее давление в твэле компенсируется внешним давлением теплоносителя, гидриды обычно имеют окружную ориентацию, что обусловлено текстурой материала, созданной в процессе термомеханической обработки при изготовлении оболочек твэлов. Однако при транспортировке и в процессе сухого хранения может произойти перерастворение водорода с последующим выделением гидридов в радиальном направлении под действием внутреннего давления при охлаждении. Радиально ориентированные гидриды могут служить путем распространения трещины и вызывать охрупчивание материала оболочки [3].

В ранее проделанных работах [4—8] было исследовано влияние различных факторов (состав сплава, содержание водорода, окружных напряжений, а также штатных и нештатных условий хранения, таких как максимальная температура и время выдержки при ней, скорость охлаждения) на переориентацию гидридов в материалах оболочек твэлов. Показано, что наибольшее значение имеют максимальная температура и уровень окружных напряжений. В связи с этим существу-

 Материал
 Внешний диаметр трубки, мм
 Внутренний диаметр трубки, мм
 $\sigma_{0.2}$, МПа
 σ_{m} , МПа
 δ_{m} , %*
 δ , %**

 Э110
 9.10
 7.93
 372
 452
 4.9
 28.8

Таблица 1. Значения механических характеристик исследуемых материалов при комнатной температуре

ет ряд ограничений при обращении с ОЯТ. Так, максимальная допустимая температура оболочки твэла при стандартных условиях сухого хранения ОЯТ легководных реакторов, в частности для ВВЭР-440, составляет 350°С, а при переходных и аварийных режимах допустимо ее повышение до 450°С в течение 8 ч [9]. Эксплуатация реакторов ВВЭР-1000 предполагает более высокую степень выгорания топлива и более высокое давление газообразных продуктов деления под конец топливной кампании. Таким образом, необходимо пересмотреть использование уже существующих параметров сухого хранения ОЯТ для реакторов ВВЭР-1000.

Для обоснования безопасности длительного сухого хранения ОЯТ ВВЭР-1000 необходимо иметь модель, прогнозирующую поведение материала оболочек на всех этапах хранения, включая транспортировку и вакуумную сушку. При этом, в основе модели должны лежать экспериментальные данные, полученные в ходе термомеханических испытаний, имитирующих условия сухого хранения. На данный момент исследований по переориентации гидридов в материале Э110 проведено недостаточно для того, чтобы обосновать модель и определить критические параметры хранения. К тому же, в некоторых работах [10, 11] наблюдается расхождение результатов, полученных при схожих условиях испытаний. Целью исследований в данной работе является получение экспериментальных данных по формированию структуры гидридов, по их переориентации в необлученных образцах в условиях, имитирующих условия сухого хранения, определение структурно-фазового состава гидридов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования материалов оболочек твэлов в исходном состоянии использовали образцы длиной 100 мм, вырезанные из бесшовных холоднокатаных труб, изготовленных из сплава Э110 на основе губчатого циркония. Химический состав сплава Э110 по данным завода-изготовителя (ТУ 001.437—2014) в мас. %: Zr—98.8; Nb—0.99; Fe—

0.05; O-0.086; N < 0.002; H-0.0004; Hf-0.004, Cu < 0.001, C-0.005. Размеры и механические характеристики исследуемого материала в исходном состоянии, определенные при испытаниях кольцевых образцов на статическое растяжение, представлены в табл. 1.

Наводороживание оболочек из сплава Э110 производили методом катодной зарядки. Для создания гидридных фаз, характерных для сплавов на основе циркония (в первую очередь, δ-гидридов [12]), из которых изготовлены оболочки твэлов водо-водяных реакторов, после окончания процесса катодной зарядки проводили диффузионный отжиг в течение 7 ч при температуре 450°C с последующим охлаждением с печью со скоростью 1°С/мин. Отжиг проводили в герметичной ампуле в атмосфере аргона. В результате были получены образцы с содержанием водорода 100 и 200 wppm. Содержание водорода контролировали на газоанализаторе JUWE-STROHLEIN Hmat 225 (Германия).

Детальный анализ фазового состава гидридов проводили при помощи просвечивающего электронного микроскопа Titan 80-300 (FEI, США) и высокоразрешающего растрового электронного микроскопа (РЭМ) Merlin (Zeiss, Германия). Для получения изображения гидридов в высоком разрешении использовали метод просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ).

Для определения типа гидридных фаз использовали два независимых метода: метод микродифракции (SAED — Selected Area Electron Diffraction) в совокупности с анализом Фурье-преобразований HRTEM-изображений [13], а также спектроскопия энергетических потерь электронов (EELS — Electron Energy Loss Spectroscopy). Последний метод позволяет производить идентификацию гидридов по фрагменту спектра энергетических потерь электронов в области плазмонного пика [14, 15]. Расшифровку дифракционных картин проводили с использованием рентгеновской базы данных порошковой дифракции PDF-4 [15] и программного пакета DiffraCalc [16].

Для дополнительной верификации использовали метод дифракции обратно рассеянных элек-

^{* –} равномерное удлинение; ** – общее удлинение.

Серия испытаний	Содержание водорода, wppm	Температура, °С	Время выдержки, ч	Окружные напряжения, МПа
1	200	340 + термопик (380)	960	0; 40; 50; 60; 70; 80; 90; 100
2	200	340	960	0; 40; 50; 60; 70; 80; 90; 100
3	100	340	960	0; 40; 50; 60; 70; 80; 90; 100

Таблица 2. Режимы термических испытаний

тронов EBSD (Electron Back Scattered Diffraction) с помощью приставки для EBSD-анализа (Oxford Instruments) на растровом электронном микроскопе.

Для того чтобы в исследованных образцах вызвать переориентацию гидридов за счет внутренних окружных напряжений при повышенных температурах, внутреннюю полость образцов заполняли аргоном под высоким давлением. Температура испытаний и внутренние напряжения были близки к условиям послереакторного хранения [9]. Окружные напряжения в образцах с содержанием водорода 100 и 200 wppm варьировали от 0 до 100 МПа при температуре выдержки 340°C, с дополнительным подъемом температуры до 380°C в течение 1 ч, со скоростями нагрева и охлаждения 6°С/ч. В табл. 2 приведены параметры термических испытаний различных серий образцов. Образец для описанных ранее микроскопических исследований методами ПЭМ и РЭМ был выбран из серии испытаний 1 с окружным напряжением 100 МПа.

Для количественной оценки переориентации гидридов из каждого образца, прошедшего термические испытания, вырезали три кольцевых образца: из центра трубки и на расстояниях ± 2.5 см от центра.

В качестве параметра оценки использовали коэффициент K_L — отношение суммы длин переориентировавшихся (>45°) гидридов к сумме длин всех гидридов [4].

Для выявления зависимости механических свойств от переориентации гидридов после термомеханических испытаний производили испытания кольцевых образцов на одноосное растяжение. Кольцевые образцы шириной 3 мм вырезали из наводороженных трубок после термоиспытаний и испытывали при комнатной температуре на статическое растяжение на универсальной испытательной машине ZWICK/ROELL Z030 со скоростью перемещения траверсы 1 мм/мин в соответствии с методикой, описанной в [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Растворимость водорода в цирконии и в сплавах на его основе при температурах, соответствующих условиям эксплуатации оболочек твэлов и начальным условиям сухого хранения твэлов (300—400°С), зависит от многих факторов. Для диапазона температур 300—400°С предел растворимости водорода в сплаве Zr—1% Nb находится в области 100—200 wppm [18, 19]. Снижение температуры способствует уменьшению предела растворимости водорода в циркониевых сплавах, что ведет к выделению гидридных фаз.

Тип гидридов, образующихся в изделиях из сплавов на основе Zr, и их морфология определяется многими факторами, включая чистоту Zr, режимы термической обработки, внешнюю нагрузку, скорость деформации и концентрацию водорода. Согласно данным [20—22], в сплавах циркония может наблюдаться 4 типа гидридов.

Методами SAED в исследованных образцах выявлено наличие гидридов двух типов:

- γ -гидриды (ZrH), имеющие ГЦТ-решетку с параметрами $a \sim 4.586$ Å и $c \sim 4.948$ Å [23];
- δ -гидриды (ZrH_{1.6}), имеющие ГЦК-решетку с параметром $a \sim 4.777$ Å [24].

Типичные изображения гидридов и соответствующие им картины микродифракции приведены на рис. 1, 2.

С целью дополнительной верификации полученных данных проводили определение типа гидридов методами EELS, путем определения положения пика плазмонных потерь для идентифицируемых фаз. По данным [20, 25] δ -гидридам должно соответствовать положение пика на 19.2 эВ, а γ -гидридам — 18.3 эВ. Типичные спектры энергетических потерь электронов для δ - и γ -гидридов, а также для Zг-матрицы сплава Э110 (пик плазмонных потерь соответствует энергии 16.8 эВ) приведены на рис. 3.

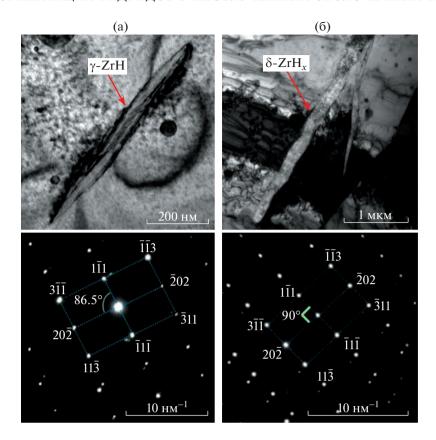


Рис. 1. ПЭМ-изображения гидридов в сплаве Э110 и соответствующие им картины микродифракции с осью зоны $\langle 121 \rangle$: а $-\gamma$ -гидрид; б $-\delta$ -гидрид.

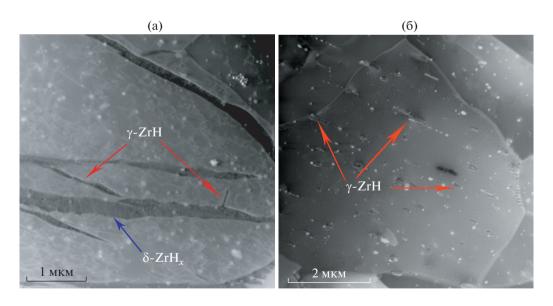


Рис. 2. ПРЭМ-изображения областей, содержащих δ -гидриды с расположенными по периферии γ -гидридами (а) и дисперсные частицы γ -гидридов (б).

Исследования образцов оболочек твэлов из сплава Э110 после наводороживания до 100 и 200 wppm методами РЭМ, в том числе методом

EBSD (см. рис. 4, 5) показали, что в структуре присутствуют стеки гидридов, представленные, главным образом, δ -гидридами. δ -гидриды име-

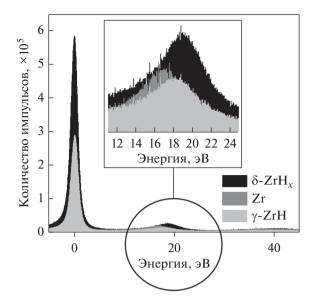


Рис. 3. Изображение EELS-спектров в области энергий пика плазмонных потерь.

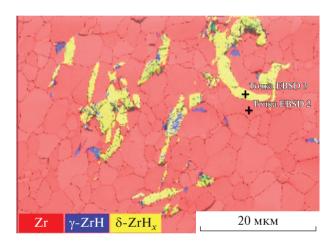


Рис. 4. Многослойная EBSD-карта фаз с участка, содержащего гидриды, в образцах сплава Э110 после наводороживания до 200 wppm.

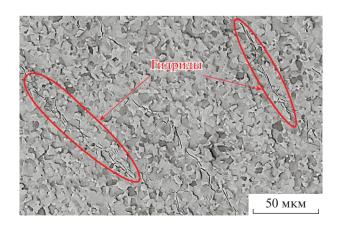
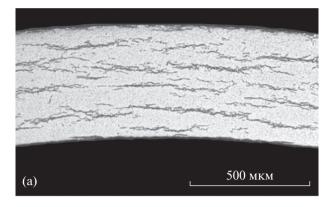


Рис. 5. РЭМ-изображение участка кольцевого образца, содержащего гидридные фазы.



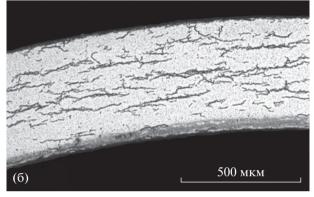


Рис. 6. Микроструктура гидридов в образцах с содержанием водорода 200 wppm до (а) и после термических испытаний в течение 40 сут при внутреннем давлении 80 МПа (б).

ют форму пластин, ориентированных вдоль оси твэла и располагаются в теле зерна, но иногда могут пересекать межзеренную границу. γ -гидриды, имеющие существенно меньшие размеры и игольчатую форму, расположены, преимущественно, по периферии стеков δ -гидридов. Иногда также встречаются дисперсные частицы γ -гидридов вне связи с δ -гидридами.

В исходном состоянии стеки гидридов преимущественно ориентированы тангенциально (коэффициент K_L не превышает 0.1), что может быть связано с текстурой прокатки [26]. Как отмечалось ранее, перепад температур в ходе сухого хранения, вызванный как штатными [8], так и нештатными ситуациями [27], может оказать дополнительное влияние на ориентацию гидридов. В рамках данной работы производили термомеханические испытания образцов с длительной выдержкой 40 сут (серия испытаний 2). На рис. 6 представлены фотографии образцов до (рис. 6а) и после термических испытаний (рис. 6б). Анализ показал, что после термических испытаний наблюдается частичная переориентация гидридов в радиальном направлении. На рис. 7 представлена зависимость коэффициента переориентации от внутренних окружных напряжений для образцов с различным содержанием водорода (серия испытаний 2 и 3). Видно, что наблюдается монотонное увеличение коэффициента переориентации с ростом напряжений, при этом для образцов с содержанием водорода 100 wppm такое поведение начинается с определенного уровня напряжений (70 МПа).

Чтобы оценить вклад кратковременного повышения температуры, была проведена серия испытаний 1 с дополнительным термопиком. На рис. 8 показан график зависимости коэффициента переориентации от окружных напряжений для образцов серий испытаний 1 и 2. Для обоих видов образцов наблюдался практически линейный рост коэффициента переориентации с увеличением окружных напряжений ($R^2 = 0.9$ и 0.83). Видно, что дополнительный кратковременный подъем температуры до 380° С не оказывает заметного влияния на переориентацию гидридов.

Несмотря на то, что термическая выдержка под напряжением в различных условиях привела к переориентации гидридов в радиальном направлении (что видно на рис. 6 и 7), значительная доля гидридов сохранила исходную тангенциальную ориентацию, а абсолютные значения коэффициента переориентации K_L не превышали 0.18. Одной из причин такого эффекта может быть неполное растворение первичных гидридов тангенциальной ориентации при максимальной температуре (до 380°C) [5] или недостаточный уровень напряжений (до 100 МПа) во время испытаний.

На рис. 9 представлены результаты измерений механических характеристик в зависимости от коэффициента переориентации K_L для всех испытанных на статическое растяжение кольцевых образцов. Видно, что равномерное удлинение снижается с 5.9 до 3.5% и наблюдается умеренная корреляция с коэффициентом переориентации (коэффициент корреляции равен 0.62 и 0.57 для образцов с содержанием водорода 100 и 200 wppm соответственно). При этом значение равномерного удлинения непосредственно после наводороживания немного повышается по сравнению с исходным состоянием, а прочностные характеристики (предел прочности и условный предел текучести) несколько снижаются, что может быть вызвано диффузионным отжигом после наводороживания, приводящим к отжигу дефектов и внутренних напряжений, возникающих в процессе изготовления твэльных труб. Прочностные характеристики на рис. 9 приведены для всех типов образцов.

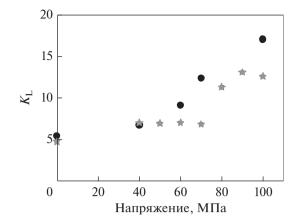


Рис. 7. Зависимость коэффициента переориентации от окружных напряжений для образцов: \star — серия испытаний 2.

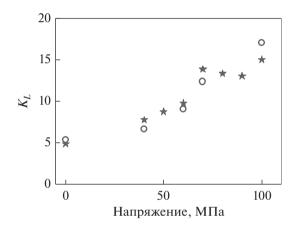


Рис. 8. Зависимость коэффициента переориентации от окружных напряжений для образцов серии испытаний: -1, -2.

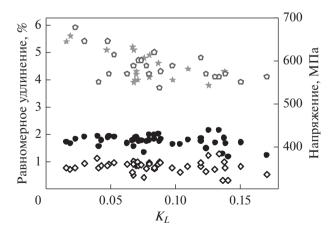


Рис. 9. Зависимость механических характеристик от коэффициента переориентации гидридов: равномерное удлинение для образцов с содержанием водорода ★ - 100 wppm и $\bigcirc - 200$ wppm, \bullet – предел прочности, \diamondsuit – условный предел текучести.

Интенсивная диффузия водорода, проходящая в процессе термических испытаний, может привести к изменениям в матричной фазе α-Zr, в частности за счет микроискажений, возникающих, например, при образовании трехмерных нанокластеров в тетраэдрических порах в кристаллической решетке Zr, а также дислокационных петель вакансионного типа в базисных плоскостях [28].

Однако в литературе нет указаний на существенное влияние этих эффектов на характеристики прочности и пластичности сплавов данного типа, а основные изменения механических характеристик считаются обусловленными образованием гидридов и их неблагоприятной ориентацией [1, 2]. При достижении определенных напряжений гидриды являются местом зарождения микротрещин и служат путем их распространения. Движение трещин вдоль гидридов приводит к хрупкому разрушению, а при переходе трещины в циркониевую матрицу, механизм разрушения сменяется на вязкий. При наличии достаточного количества связанных радиальных гидридов механизм разрушения может полностью смениться на хрупкий и наблюдается резкая деградация механических свойств с опасностью разрушения трубки при внешних механических воздействиях или под действием напряжений, вызванных внутренним давлением на оболочку газов и топливных таблеток [6].

Считается, что предельным критерием сохранения пластических свойств является способность к полной деформации (упругая и пластическая) не менее 1% [29]. Стоит отметить, что в большинстве исследований проводят механические испытания на сжатие кольцевых образцов, в то время как в данной работе проводились испытания на растяжение. Испытания на сжатие в некоторых случаях позволяют измерить пластичность хрупких материалов, тогда как испытания на одноосное растяжение, являясь более жесткими, не всегда позволяют определить характеристики пластичности. Тем не менее способность оболочки твэла пластически деформироваться под действием внутренних растягивающих напряжений в большей степени имитируется при испытаниях на растяжение, чем сжатие. По этой причине в данной работе использовался этот метод.

Таким образом, термомеханические испытания, имитирующие условия сухого хранения, показали, что частичная переориентация гидридов при значениях коэффициента $K_L < 0.18$ практически линейно зависит от внутренних окружных напряжений, при этом вклад других факторов является незначительным.

По результатам механических испытаний кольцевых образцов была выявлена умеренная корреляция между равномерным удлинением и коэффициентом переориентации при постоянном уровне прочностных свойств. Наблюдаемое снижение равномерного удлинения при испытаниях на статическое растяжение может быть обусловлено увеличением степени переориентации гидридов, которая, однако, была явно ниже, чем во многих работах по изучению пороговых напряжений [4, 6, 10]. Поэтому в дальнейшем планируется провести дополнительные испытания при повышенных напряжениях, чтобы определить значения пороговых напряжений, вызывающих значимую переориентацию гидридов в оболочках из сплава Э110. Общий уровень величины равномерного удлинения сохранился выше предельного (>1%), что говорит об отсутствии резкого снижения пластичности при данных режимах испытаний. При этом выявленная частичная переориентация гидридов не привела к изменениям характеристик прочности сплава. Таким образом, рассмотренные в данной работе условия термоиспытаний не привели к изменению ориентации гидридов, способным вызвать критическую деградацию эксплуатационных характеристик твэльных труб, изготовленных из сплава Э110, в необлученном состоянии.

Работа была проведена по заказу АО "ТВЭЛ" с использованием экспериментальной базы Исследовательского комплекса материаловедческих защитных камер НИЦ "Курчатовский институт". Результаты данной работы будут использованы в разработке модели для обоснования безопасности длительного сухого хранения ОЯТ реакторов ВВЭР-1000.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам термомеханических испытаний необлученных оболочечных образцов из сплава Э110 на основе губчатого циркония с целью определения степени переориентации гидридов в условиях, имитирующих сухое хранение, последующих механических испытаний и микроструктурных исследований было установлено, что:

- 1. В исследуемых наводороженных образцах стеки гидридов, главным образом, представлены δ-гидридами. γ-гидриды имеют существенно меньшие размеры и расположены, преимущественно, по периферии δ-гидридов, а также в виде отдельных выделений в теле зерна.
- 2. Под действием внутренних окружных напряжений произошла частичная переориентация гидридов в радиальном направлении. Дополнительный термопик по окончании выдержки не

оказал заметного влияния на переориентацию гидридов.

3. При испытаниях кольцевых образцов на статическое растяжение выявлено снижение равномерного удлинения с 5.9 до 3.5% с увеличением доли радиальных гидридов, что может быть связано, в первую очередь, с переориентацией гидридов. Для всех образцов прочностные характеристики несколько снизились по сравнению с характеристиками в исходном состоянии, что может быть связано с предшествующей термической обработкой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Шмаков А.А., Калин Б.А., Смирнов Е.А. Водород в сплавах циркония. Saarbrucken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014. 188 с.
- 2. Шмаков А.А., Калин Б.А., Смирнов Е.А. О возможности гидридного растрескивания оболочек твэлов легководных реакторов // Инженерная физика. 1999. Т. 1. С. 60–62.
- Motta A.T., Capolungo L., Chen L.Q., Cinbiz M.N., Daymond M.R., Koss D.A., Lacroix E., Pastore G., Simon P.C.A., Tonks M.R., Wirth B.D., Zikry M.A. Hydrogen in zirconium alloys: a review // J. Nucl. Mater. 2019. V. 518. P. 440–460.
- Aomi M., Baba T., Miyashita T., Kamimura K., Yasuda T., Shinohara Y., Takeda T. Evaluation of hydride reorientation behavior and mechanical properties for high-burnup fuel-cladding tubes in interim dry storage // J. ASTM Int. 2008, V. 5. № 9. P. 651–673.
- 5. *Lee J.M., Kim H.A., Kook D.H., Kim Y.S.* A study on the effects of hydrogen content and peak temperature on threshold stress for hydride reorientation in Zircaloy-4 cladding // J. Nucl. Mater. 2018. V. 509. P. 285–294.
- Auzoux Q., Bouffioux P., Machiels A., Yagnik S., Bourdiliau B., Mallet C., Mozzani N., Colas K. Hydride reorientation and its impact on ambient temperature mechanical properties of high burn-up irradiated and unirradiated recrystallized Zircaloy-2 nuclear fuel cladding with an inner liner // J. Nucl. Mater. 2017. V. 494. P. 114–126.
- Cha H.J., Won J.J., Jang K.N., An J.H., Kim K.T. Tensile hoop stress-, hydrogen content- and cooling rate-dependent hydride reorientation behaviors of Zr alloy cladding tubes // J. Nucl. Mater. 2015. V. 464. P. 53–60.
- 8. Desquines J., Drouan D., Billone M., Puls M.P., March P., Fourgeaud S., Getrey C., Elbaz V., Philippe M. Influence of temperature and hydrogen content on stress-induced radial hydride precipitation in Zircaloy-4 cladding // J. Nucl. Mater. 2014. V. 453. № 1–3. P. 131–150.
- 9. WWER-440 fuel rod experiments under simulated dry storage conditions. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2004. 74 p. IAEA-TECDOC-1385.
- 10. Черняева Т.П., Грицина В.М., Красноруцкий В.С., Редкина А.П., Петельгузов И.А., Слабоспицкая Е.А. Влияние температурного режима и напряженного

- состояния на переориентацию гидридов в оболочках твэлов из Zr-1% Nb // BAHT. 2018. Т. 113. № 1. С. 189-202.
- 11. Кулаков Г.В., Ватулин А.В., Коновалов Ю.В., Косауров А.А., Перегуд М.М., Коротченко Е.А., Шишин В.Ю., Шельдяков А.А. Анализ влияния напряженно-деформированного состояния облученных оболочек твэлов из циркониевых сплавов на ориентацию гидридов // Атомная энергия. 2017. Т. 122. № 2. С. 73—77.
- 12. *Min S.J., Won J.J., Kim K.T.* Terminal cool-down temperature-dependent hydride reorientations in Zr–Nb alloy claddings under dry storage conditions // J. Nucl. Mater. 2014. V. 448. № 1–3. P. 172–183.
- 13. Williams D.B., Carter C.B. Transmission electron microscopy: a textbook for materials science. N.Y.: Springer, 2009. 760 p.
- 14. *Kurata H., Isoda S., Kobayashi T.* Chemical mapping by energy-filtering transmission electron microscopy // J. Electron Microsc. (Tokyo). 1996. V. 45. № 4. P. 317—320.
- 15. http://www.icdd.com/translation/rus/pdf2.htm
- 16. Frolov A.S., Krikun E.V., Prikhodko K.E., Kuleshova E.A. Development of the DIFFRACALC program for analyzing the phase composition of alloys // Crystallogr. Reports. 2017. V. 62. № 5. P. 809–815.
- 17. Yegorova L., Asmolov V., Abyshov G., Molofeev V., Avvakumov A., Kaplar E., Lioutov K., Shestopalov A., Bortash A., Maiorov L., Mikitiouk K., Polvanov V., Smirnov V., Goryachev A., Prokhorov V., Pakhnitz V., Vurim A. Database on the behavior of high burnup fuel rods with Zr-1% Nb cladding and UO₂ fuel (VVER type) under reactivity accident conditions. Description of test procedures and analytical methods. NUREG/IA-0156. V. 2. 1999.
- Khatamian D., Ling V.C. Hydrogen solubility limits in α- and β-zirconium // J. Alloys Compd. 1997. V. 253– 254. P. 162–166.
- 19. *Khatamian D.* Solubility and partitioning of hydrogen in metastable Zr-based alloys used in the nuclear industry // J. Alloys Compd. 1999. V. 293. P. 893–899.
- 20. Zhao Z., Blat-Yrieix M., Morniroli J.P., Legris A., Thuinet L., Kihn Y., Ambard A., Legras L. Characterization of zirconium hydrides and phase field approach to a mesoscopic-scale modeling of their precipitation // J. ASTM Int. 2008. V. 5. № 3. JAI101161. 21 p.
- 21. Daum R.S., Chu Y.S., Motta A.T. Identification and quantification of hydride phases in Zircaloy-4 cladding using synchrotron X-ray diffraction // J. Nucl. Mater. 2009. V. 392. P. 453–463.
- 22. Zhao Z., Morniroli J.P., Legris A., Ambard A., Kihn Y., Legras L., Blat-Yrieix M. Identification and characterization of a new zirconium hydride // J. Microsc. 2008. V. 232. № 3. P. 410–421.
- Sidhu S.S., Satya Murthy N.S., Campos F.P., Zauberis D. Neutron and X-ray diffraction studies of nonstoichiometric metal hydrides. ANL-FGF-332. 1962.

- Bowman R.C. Jr., Craft B.D., Cantrell J.S., Venturini E.L.
 Effects of thermal treatments on the lattice properties and electronic structure of ZrH_x // Phys. Rev. B. 1985.

 V. 31, P. 5604–5615.
- 25. *Woo O.T., Carpenter G.J.C.* EELS characterization of zirconium hydrides // Microsc. Microanal. Microstruct. 1992. V. 3. P. 35–44.
- 26. *Kearns J.J., Woods C.R.* Effect of texture, grain size, and cold work on the precipitation of oriented hydrides in Zircaloy tubing and plate // J. Nucl. Mater. 1966. V. 20. № 3. P. 241–261.
- 27. *Alyokhina S*. Thermal analysis of certain accident conditions of dry spent nuclear fuel storage // Nucl. Eng. Technol. 2018. V. 50. № 5. P. 717–723.
- Christensen M., Wolf W., Freeman C., Wimmer E., Adamson R.B., Hallstadius L., Cantonwine P.E., Mader E.V. Diffusion of point defects, nucleation of dislocation loops, and effect of hydrogen in hcp-Zr: Ab initio and classical simulations // J. Nucl. Mater. 2015. V. 460. P. 82–96.
- 29. *Pazdera F., Belac J.* Safety criteria and their comparison between WWER and PWR // 5th Int. Conf. on WWER Fuel Peformance, Modelling and Experimental Support, Albena, 2003.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАШЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УЛК 539.143.43

ИССЛЕДОВАНИЕ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ НАНОПРОВОЛОК РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ МЕТОДОМ ЯМР

© 2021 г. С. А. Чупраков^{а, *}, И. В. Блинов^а, Д. Л. Загорский^b, Д. А. Черкасов^{b, c}

^аИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия ^bФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Ленинский просп., 59, Москва, 119333 Россия ^cМФТИ, Институтский переулок, 9, Долгопрудный, Московская область, 141701 Россия *e-mail: chuprakov@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 05.02.2021 г. После доработки 21.04.2021 г. Принята к публикации 27.04.2021 г.

Методом матричного синтеза получены нанопроволоки (НП) различных типов: из чистого кобальта, из сплава кобальта с медью и слоевые структуры, состоящие из чередующихся слоев кобальта различной толщины и медных прослоек. Методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ⁵⁹Со исследованы структурные особенности массивов. Установлено, что в однокомпонентных НП присутствуют фазы ГЦК и ГПУ Со, при добавлении ионов меди в электролит происходит практически полное исчезновение ГПУ-фазы Со в НП. Определены параметры, характеризующие структуру межслойных границ слоевых НП при различных толщинах слоев.

Ключевые слова: нанопроволоки, межслойные границы, ядерный магнитный резонанс

DOI: 10.31857/S0015323021090035

ВВЕДЕНИЕ

Одномерные наноматериалы — металлические нанопроволоки (НП) различных типов привлекают большое внимание исследователей. Одним из способов получения таких структур является т.н. матричный (темплатный) синтез [1]. Используют два типа матриц — пористый оксид алюминия и трековые мембраны. Заполнение пор в таких матрицах металлом проводится гальваническим методом — производится электроосаждение металла из раствора соответствующих солей. Преимуществом метода является возможность получение структур с чередующимися слоями различных составов, например, НП из различных металлов или сплавов разного состава [2].

Известно, что последовательное гальваническое осаждение различных металлов может быть получено разными способами — существуют т.н. "двухванновый" и "однованновый" методы (названия соответствуют терминам "double-bath" и "single-bath" в англоязычной литературе). В первом случае чередование составов достигается сменой электролита, во втором — рост проводится в двухкомпонентном электролите, а изменение состава осадка достигается за счет изменения потенциала. Отметим, что существуют различные типы слоевых НП: с чередованием составов двух или нескольких магнитных металлов и с чередо-

ванием магнитного и немагнитного металлов. В последнем случае часто в качестве немагнитной прослойки используется медь.

Получаемые структуры (массивы слоевых НП) интересны для магнитной записи, для генерации электромагнитного излучения, как элементы спинтроники, различного рода сенсоры и т.п. [3]. Ряд работ был посвящен исследованию эффекта гигантского магнитосопротивления (ГМС) в слоевых НП, который проявляется в наноструктурах с чередованием магнитных и немагнитных слоев. Первоначально эффект ГМС был обнаружен в двумерных структурах — многослойных пленках, а затем и в НП. Чаще всего используется чередование слоев кобальта, железа, никеля (или их сплавов) со слоями меди [4-10]. В большинстве случаев наибольшие значения ГМС были достигнуты при чередовании слоев меди и кобальта. Также показано, что значительный эффект возможен только в НП с тонкими слоями, а величина эффекта зависит также от качества интерфейсов [11].

Другим интереснейшим направлением использования слоевых НП является их применение для магнитной записи. Современная идея состоит в использовании единичной НП для записи нескольких бит информации. Для этого доменные стенки в НП должны не только перемещаться за счет импульсов спин-поляризованного тока,

но сами домены должны менять свою ориентацию. Подход может быть успешно реализован в проволоках с фиксированными местами для пиннинга доменной стенки — таковыми могут являться искусственные границы — интерфейсы между магнитными и немагнитными слоями [12].

Еще одним потенциальным направлением применения слоевых НП является их использование в качестве сенсоров — в большинстве работ рассматривают НП из оксидов металлов [13, 14]. Отмечено, что слоевые НП наиболее перспективны для такой цели ввиду наличия "дополнительных" поверхностей раздела — межслоевых границ. Значительную роль границы играют и в НП со структурой "стержень—оболочка" [15].

Очевидно, что во всех вышеперечисленных случаях характер слоев и границ между слоями, (между наностержнями и матрицей, между стержнем и оболочкой) и толщина этих границ играют важную (или даже определяющую) роль в формировании свойств таких структур. В ряде работ структурные особенности отлельных слоев исслеловали методом ПЭМ. Так, авторы первых работ утверждали, что получили регулярные чередующиеся слои с толщиной 5-10 нм и даже менее. Однако эти значения обосновываются лишь расчетами времени и/или протекшего заряда. Реально слои удалось увидеть уже в более поздних работах — используя метод ПЭМ [16]. НП с чередованием слоев Со/Си были изучены комплексом методов в работе [17]. При этом декларировали получение слоев уже заметно большей толщины. Отметим, что во многих работах говорилось о важности исследования не только слоев, но и интерфейсов, однако реально межслоевые границы (их характер и толщина) практически нигде детально не исследовали. Отсутствие таких данных может быть связано с отсутствием инструментария для изучения интерфейсов. И здесь, на наш взгляд, огромные возможности для изучения межслоевых границ может дать метод ЯМР.

Исследования методом ЯМР способны дать информацию о кристаллической структуре Со (ГЦК, ГПУ, наличие дефектов упаковки), обнаружить напряженное состояние в слоях и получить данные о структуре интерфейсов. Основная идея использования метода ЯМР при исследовании структур на основе Со заключается в том, что в результате сверхтонкого взаимодействия, в месте расположения ядер ⁵⁹Co магнитные моменты соседних атомов кобальта создают локальные магнитные поля. Величина и направление последних существенно зависят от магнитных и структурных особенностей всего ближайшего окружения ядразонда. ЯМР позволяет исследовать распределение этих локальных полей в образце, а потому является мощным методом изучения структурных характеристик наноструктур. Так, например, метод ЯМР ранее был успешно применен для исследования структурных особенностей сверхрешеток Co/Cu, приготовленных методом магнетронного распыления, было исследовано влияние состояния интерфейсов Co/Cu на их магниторезистивные характеристики [18—23].

Известно, что слоевые НП Со/Си обладают наибольшим эффектом ГМС [3, 24] и перспективны для магнитной записи (кобальт — один из наиболее магнитожестких металлов). Отметим также, что кобальт может иметь две кристаллических структуры — гексагональную и кубическую.

В настоящей работе поставлена задача методом ЯМР исследовать структурные особенности массивов гомогенных и гетерогенных НП. К гомогенным (однородным) наноструктурам относятся однокомпонентные НП из Со и НП из сплава Со—Си. К гетерогенным (слоевым) относятся НП Со/Си, состоящие из чередующихся слоев кобальта и меди.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Получение нанопроволок различных типов. В качестве темплатных матриц (ТМ) использовали полимерные ТМ из полиэтилентерефталатной пленки, полученные в ОИЯИ, г. Дубна. Толщина пленки составляла 10 мкм, диаметр пор 100 нм и поверхностная плотность пор -1.2×10^9 пор/см². Роль как токоподвода, так и подложки-основы для формирования НП выполнял слой меди, нанесенный на поверхность мембраны. Нанесение проводили в две стадии: термическое распыление тонкого слоя меди в вакууме с последующим осаждением толстого слоя меди гальваническим методом. Полученные матрицы с контактным слоем помещали в гальваническую ячейку, в которой по двухэлектродной схеме проводили осаждение НП.

Для получения НП из чистого кобальта применяли электролит следующего состава: $CoSO_4 \cdot 7H_2O - 1.25$ моль/л, $H_3BO_3 - 0.5$ моль/л, напряжение осаждения составляло 0.8 B.

Для осаждения сплава Co—Cu рост проводили в электролите, содержащем ионы обоих металлов — состав: $CoSO_4\cdot 7H_2O - 0.7$ моль/л, $CuSO_4\cdot 5H_2O - 0.03$ моль/л, $H_3BO_3 - 0.5$ моль/л. Напряжение на протяжении всего времени осаждения составляло 1.5 В. (концентрация меди в приготовленном сплаве составляла около 20% по данным последующего элементного анализа).

Для осаждения гетероструктурных НП (слоевых) Со/Си использовали тот же электролит, однако напряжение осаждения периодически изменяли. Известно, что медь и кобальт имеют разные равновесные потенциалы осаждения, поэтому периодическое изменение потенциала позволяет получать соответственно слои разного состава. Потенциалы для слоев кобальта и меди задавали

1.5 и 0.5 В соответственно. Отметим, что концентрация меди в растворе была значительно меньше концентрации кобальта — это обусловлено особенностями использования бинарного электролита. Переключение напряжения задавали по достижении заранее заданного заряда. Отметим, что в силу особенностей осаждения в однованновом режиме (когда электролит содержит ионы нескольких металлов), слой кобальта получается не "чистым", а содержащим какое-то количество меди. Были приготовлены образцы с толщиной слоев кобальта 5, 10, 20, 30 и 50 нм. Толщину медных слоев специально не контролировали, в различных образцах она составляла от 70 до 130 нм.

Микроскопия. Для проведения микроскопических исследований полимерную ростовую матрицу удаляли, для чего образцы помещали в раствор гидроксида натрия (6 моль/л) при температуре 60°С на 4 ч. Электронно-микроскопические исследования проводили на СЭМ Jeol JSM 6000+при ускоряющем напряжении 15 кВ, во вторичных электронах, при увеличениях 300—4000.

Методом ядерного магнитного резонанса на ядрах ⁵⁹Со были получены спектры исследуемых образцов в диапазоне частот 140-250 МГц. Съемки спектров были выполнены на импульсном спектрометре ЯМР при температуре жидкого гелия (4.2 К) в локальном магнитном поле — внешнее магнитное поле отсутствовало. Сигнал спинового эха формируется последовательностью двух когерентных радиочастотных импульсов $(\tau_p)_x$ $t_{\rm del}$ — $(\tau_p)_y$ — $t_{\rm del}$ —echo, создающих в резонансной катушке с образцом переменное магнитное поле с амплитудой круговой компоненты $H_1 \approx 10$ Э. Длительность импульсов τ_p составляла 0.5 мкс, временной промежуток между импульсами t_{del} — 11 мкс. Шаг изменения частоты составлял 1 МГи. Сигнал ЯМР в магнитных материалах обусловлен ядерным откликом на радиочастотное поле возбуждения и коэффициентом усиления. Интенсивности скорректированы на $t_{\rm del} \approx 0$ путем определения скорости затухания сигнала спинового эха при различных частотах спектра. Добротность катушки ЯМР, импеданс резонансного контура и насыщение усилителя мощности контролировали посредством постоянства переднего фронта волны и амплитуды радиочастотного импульса в каждой точке всего спектра. Коэффициент усиления ЯМР η был определен для каждой линии спектра. Установлено, что коэффициент усиления η изменяется не более чем на 15% во всем рабочем диапазоне частот. Соответствующие поправки ΔQ (добротность резонансного контура), T_2 (время спин-решеточной релаксации) были использованы при расчете интенсивности линий спектра. Таким образом, прямо получена доля кобальта, участвующего в формировании сигнала при заданной частоте. По описанной ранее мето-

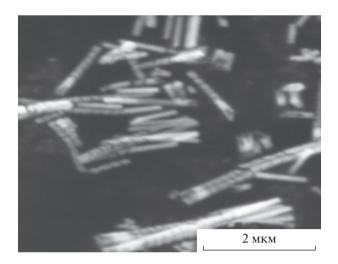


Рис. 1. Микрофотография слоевых НП Co/Cu (толщины слоев кобальта (темные перемычки) — 30 нм, слои меди (светлые прослойки) — около 100 нм).

дике и использованной модели ЯМР спектр раскладывали на несколько гауссианов, каждый из которых соответствует ядру-зонду ⁵⁹Со с определенным типом ближайшего окружения [19].

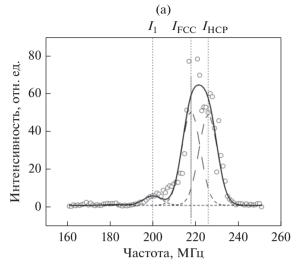
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Микроскопия. Пример СЭМ-изображения полученных массивов НП приведен на рис. 1.

На приведенном СЭМ-изображении отчетливо видна слоевая структура НП. Отметим, что наблюдаемый при этом контраст возникает из-за различной эмиссионной способности слоев, связанной с различием атомных номеров. Видно, что все структурные единицы имеют сходные геометрические размеры — диаметр НП (100 нм) и толщины слоев (около 30 нм), что соответствуют заявленным параметрам роста.

ЯМР-спектроскопия — **гомогенные** НП. На рис. 2 показаны ЯМР-спектры массивов нанопроволок из чистого Со (а) и массивов НП из сплава Со—Си (б).

НП из чистого кобальта. Сплошной линией (рис. 2a) показан результат моделирования экспериментальных данных ЯМР (символ "окружность" на графике). Моделирование выполнено разложением на три Гауссиана, (пунктирные линии). При поиске аппроксимации варьировали ширину линий (одинаковая для всех линий), положение пиков, а также их интенсивности. Резонансная линия $I_{\rm fcc}$ на рис. 2a имеет центр при 218 МГц, что совпадает со значением, полученным для объемного Со (218 МГц [25]). Следовательно, эта линия формируется атомами Со, расположенными в объеме НП, которые находятся в ГЦК-решетке. Резонансная линия $I_{\rm hcp}$ на частоте 226 МГц также соответствует кобальту, располо-



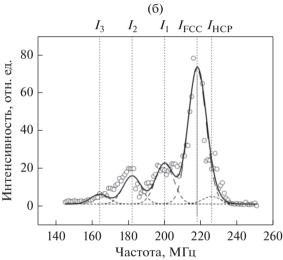


Рис. 2. Спектры ЯМР нанопроволок из чистого Co (a) и сплава Co—Cu (б).

женному в объеме НП – фазе с гексагональной структурой (ГПУ) и с намагниченностью, направленной перпендикулярно оси с [26]. Ось с может быть направлена как параллельно, так и перпендикулярно длинной оси нанопроволоки в зависимости, например, от условий приготовления и диаметра $H\Pi$ [27, 28]. Интенсивность резонансных линий I_{fcc} составляет 48%, I_{hcp} – 47%. Наличие фазы ГЦК-Со вероятно связано с тем, что при быстром росте НП возникают значительные растягивающие напряжения [29]. Другой причиной может быть изменение кислотности раствора, которая также может влиять на формирование определенного типа решетки (ГЦК или ГПУ) [30]. Наименее интенсивный пик на частоте 200 МГц соответствует ГЦК фазе Со с одним немагнитным атомом меди в ближайшем окружении ядра-зонда ⁵⁹Co [31]. По-видимому, возникновение этого пика обусловлено вкладом от атомов Co, находящихся на границе HП со слоем меди, который был нанесен на поверхность для создания электрического контакта.

НП из сплава Со-Си. На рис. 26 показан ЯМРспектр НП из сплава с концентрацией меди 20%. Вид спектра значительно отличается от вида спектра НП из чистого кобальта. Так, характер пика I_{hcp} на частоте 226 МГц свидетельствует о значительном уменьшении доли фазы ГПУ – до 4%. Помимо резонансных линий на частотах I_{fcc} = = 218 МГц и $I_{\rm hcp}$ = 226 МГц возникают резонансные линии I_1 , I_2 , I_3 на частотах 200, 182 и 164 МГц соответственно. Две первых относятся к атомам Со, расположенным в ГЦК- или ГПУ-решетках и не имеющих атомов меди в окружении (находятся "в объеме"). Последние три определяются атомами Со в ГЦК-решетке, в которых соответственно один, два или три ближайших атома замещены атомами Си. Отметим, что количество атомов в гексагональной фазе при переходе к сплаву значительно сокращается. Можно предположить, что при совместном осаждении кобальта с медью последняя (имеющая структуру ГЦК) будет способствовать осаждению кобальта с преимущественно кубической структурой, что согласуется с данными работы [32].

Интенсивность пиков $I_{\rm fcc}$, I_1 , I_2 и I_3 пропорциональна количеству атомов кобальта с различной координацией — без атомов меди в окружении, с одним или более атомами меди в окружении, соответственно. Тогда отношение $I_{\rm fcc}/(I_1+I_2+I_3)\approx 1.84$ характеризует фактическую долю атомов кобальта без атомов меди в ближайшем окружении.

Для теоретической оценки характера взаимного расположения атомов предположим, что в объеме матрицы (нанопроволоки) атомы меди распределены равномерно среди атомов кобальта. Исходя из этого будем считать, что число N(k) атомов Со, имеющих соседями k атомов Сu, можно оценить из закона биномиального распределения [33]. Так как число ближайших соседей в первой координационной сфере Γ ЦК-структуры равно 12, то

$$N(k) = \left(\frac{12!}{(12-k)!k!}\right) x^k (1-x)^{12-k}, \qquad (1)$$

где x — объемная концентрация меди в $H\Pi$.

Учитывая, что в исследованных НП x=0.20, получим отношение $N(0)/(N(1)+N(2))\approx 0.14$. Это значительно меньше полученного из эксперимента отношения $I_{\rm fcc}/(I_1+I_2)$, равного 1.84. Такое различие может свидетельствовать об ином распределении атомов меди — неравномерном: повидимому, в исследованных НП медь осаждается преимущественно в виде кластеров. Для оценки среднего размера такого кластера (со стороной L

и объемом L^3) была использована модель, предложенная авторами работы [32]. Предполагается, что медные кластеры являются кубическими и состоят из L^3 -атомов, и для каждого кластера существуют n(k) атомов кобальта, имеющих k-соседей -атомов меди, тогда:

$$N(k) = \frac{x}{1-x} \frac{n(k)}{L^3}, \ k = 1, 2, 4,$$
 (2)

$$N(0) = 1 - [N(1) + N(2) + N(4)], \tag{3}$$

где x — концентрация меди в НП. Используя x = =20% и соотношение $I_{\text{fcc}}/(I_1+I_2)\approx 1.84$, получим, что средний кластера меди объемом L^3 включает приблизительно 30 атомов.

Отметим, что образование кластеров меди в двухкомпонентных НП отмечали и ранее. Так, в работе [16] при изучении НП медь—никель и методом ПЭМ было обнаружено образование отдельных фаз (кластеров) меди или оксида меди размером 5-20 нм.

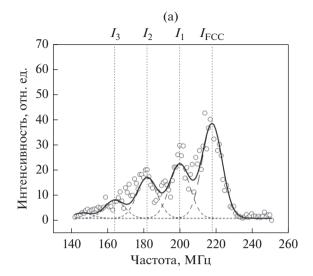
ЯМР-спектроскопия — **гетерогенные** НП. На рис. 3 показаны спектры ЯМР двух типов слоевых НП Со/Си с толщиной слоев кобальта d = 5 (a) и d = 30 нм (б).

Здесь также проведено разложение ЯМР-спектра на несколько Гауссианов, результаты которого представлены на графиках пунктирными линиями.

Пик на частоте 226 МГц, который соответствует гексагональному кобальту, отсутствует, показывая, что в исследуемых слоевых НП ГПУ-модификации Со нет. В многослойных нанопроволоках переход Со из ГПУ в ГЦК может определяться следующими факторами. Во-первых, это присутствие медных примесей, влияние которых наблюдали и в НП из сплава Со-Си. Во-вторых, это наличие множества интерфейсов Со/Си, в которых несоответствие параметров кристаллической решетки меди и гексагонального кобальта приводит к преимущественному образованию кобальта со структурой ГЦК. Подобный эффект наблюдается в многослойных обменно-связанных сверхрешетках Со/Си, приготовленных магнетронным напылением [21].

В слоевых НП Со/Си самый интенсивный пик на частоте 218 МГц формируется атомами Со, расположенными в объеме слоев, которые имеют ГЦК-структуру. В исследуемых многослойных НП положение пиков не изменяется в зависимости от толщины слоя НП, среднее расстояние между пиками составляет 18 МГц, что соответствует литературным данным [25]. Таким образом, пунктирные линии I_1 , I_2 , I_3 на рис. 3 соответствуют атомам Со, имеющим 1, 2, 3, атомов Си в ближайшем окружении соответственно.

Интенсивность низкочастотной части ЯМР спектра (пики на частотах 164, 182 и 200 МГц) по



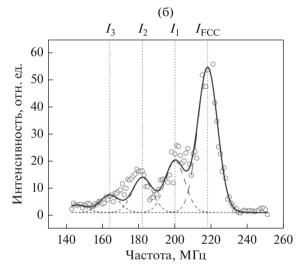


Рис. 3. Спектры ЯМР слоевых нанопроволок Co/Cu с толщиной слоя Co (a) 5 нм (б) 30 нм.

отношению к ГЦК пику (I_{fcc}) на частоте 218 МГц в многослойных нанопроволоках выше по сравнению с гомогенными НП (рис. 2). Очевидно, что такое изменение обусловлено вкладом от атомов Со, находящихся в межслойных границах.

Состояние межслойных границ слоевых НП можно характеризовать долей атомов Со, локализованных в интерфейсах. Ее можно определить как отношение суммарной интенсивности пиков, сформированных атомами в интерфейсах, к суммарной интенсивности всех пиков, т.е.

 $\sum_{i=1}^{4} I_i / \sum_{i=0}^{4} I_i$. Этот параметр характеризует относительную ширину межслойных границ.

Доля атомов Со, локализованных в межслойных границах, при различных толщинах слоев Со показана на рис. 4. Из графика видно, что при увеличении толщины слоя НП доля атомов ко-

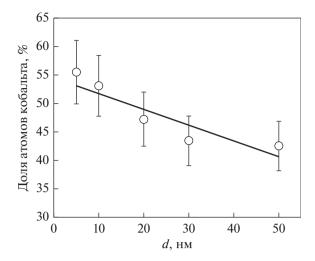


Рис. 4. Зависимость доли атомов Co, находящихся в межслойных границах при изменении толщины слоя Co слоевых HП Co/Cu.

бальта, находящихся в интерфейсной области, уменьшается от 56% при толщине слоя 5 нм, до 46% при толщине 50 нм. Т.е. при увеличении толщины слоя d происходит увеличение абсолютного значения толщины межслойных границ. Согласно соотношению $\sum_{i=1}^4 I_i / \sum_{i=0}^4 I_i$, доля атомов кобальта, локализованных в интерфейсах, относительно толщины слоя d, уменьшается. Такое распределение атомов кобальта свидетельствует о наличии в образцах интерфейсов диффузного типа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами электронной микроскопии, ядерного магнитного резонанса исследованы структурные особенности нанопроволок на основе Со, приготовленных методом матричного синтеза на основе трековых мембран. Показано, что Со в однокомпонентных НП (чистый кобальт) образует ГЦК- и ГПУ-решетки. Наличие и преобладание ГЦК-фазы Со может быть обусловлено как соответствующим рН раствора, так и тем, что при быстром росте нанопроволок возникают значительные растягивающие напряжения. При добавлении ионов меди в электролит в синтезированных "гомогенных" НП происходит практически полное исчезновение ГПУ-фазы Со. При этом медь осаждается (по крайней мере частично) в виде наноразмерных кластеров со средним размером 30 атомов. В слоевых НП наблюдается значительная доля ядер кобальта с одним, двумя или более атомами меди в ближайшем окружении по сравнению с гомогенными НП. При увеличении толщины слоя кобальта в НП относительная ширина межслойных границ уменьшается.

Авторы благодарят П.Ю. Апеля (ОИЯИ, г. Дубна) за предоставление образцов трековых мембран и И.М. Долуденко (ИК РАН, г. Москва) за получение СЭМ-изображения.

Результаты ЯМР-исследований получены в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема "Функция", № АААА-А19-119012990095-0). Синтез и микроскопия НП проведены в рамках Госзадания ФНИЦ "Кристаллография и фотоника".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Martin C.R. Nanomaterials: A Membrane-Based Synthetic Approach // Science. 1994. V. 266. P. 1961–1966.
- Prida V.M., Garcí a J., Hernando B., Bran C., Vivas L.G., Va 'zquez M. Electrochemical synthesis of magnetic nanowires with controlled geometry and magnetic anisotropy / In Magnetic Nano- and Microwires. 1st Edition. Design, Synthesis and Applications. Ed. by M. Vazquez. Elsevier. 2015. 847 p.
- 3. *Борисенко В.Е., Данилюк А.Л., Мигас Д.Б.* Спинтроника. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2017. 229 с.
- 4. Piraux L., George J.M., Despres J.F., Leroy C., Ferain E., Legras R., Ounadjela K., Fert A. Giant magnetoresistance in magnetic multilayered nanowires // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. P. 2484.
- Blondel A., Meier J., Doudin B., Ansermet J. Giant magnetoresistance of nanowires of multilayers. // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. P. 3019.
- Liu K., Nagodawithana K., Searson P., Chien C. Perpendicular giant magnetoresistance of multilayered Co/Cu nanowires // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. P. 7381–7385.
- Blondel A., Doudin B., Ansermet J.Ph. Comparative study of the magnetoresistance of electrodeposited Co/Cu multilayered nanowires made by single and dual bath techniques // J. Magn. Magn. Mater. 1997. V. 165. P. 34–37.
- Blondel A., Meier J., Doudin B., Ansermet J.Ph., Attenborough K., Evans P., Hart R., Nabiyouni G., Schwarzacher W. Wireshaped magnetic multilayers for 'current perpendicular to plane' magnetoresistance measurements // J. Magn. Magn. Mater. 1995. V. 148. P. 317-318.
- 9. Dubois S., Chassaing E., Duvail J.L., Piraux L., Waals M.G. Preparation and characterization of electrodeposited Fe and Fe/Cu nanowires // J. Chimie Physique. 1999. V. 96. P. 1316–1331.
- 10. Evans P.R., Yi G., Schwarzacher W. Current perpendicular to plane giant magnetoresistance of multilayered nanowires electrodeposited in anodic aluminum oxide membranes // Appl. Phys. Letters. 2000. V. 76. № 4. P. 481–483.
- 11. *Diez Herrera L., Ravelosona D.* Controlling magnetism by interface engineering. / In Magnetic Nano- and Microwires. 2nd Edition. Design, Synthesis and Applications. Ed. by M. Vazquez. Elsevier. 2020. 997 p.
- 12. Ivanov Yu.P., Chuvilin A., Lopatin S., Kosel J. Modulated Magnetic Nanowires for Controlling Domain Wall

- Motion: Toward 3D Magnetic Memories // ACS Nano. 2016. V. 10. № 5. P. 5326–5332.
- Zhang B., Gao P.-X. Metal Oxide Nanoarrays for Chemical Sensing: A Review of Fabrication Methods, Sensing Modes, and Their Inter-correlations // Front. Mater. 12 April 2019. https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00055
- 14. *Lupan O., Postica V., Cretu V., Wolff N., Duppel V., Kienle L., Adelung R.* Single and networked CuO nanowires for highly sensitive p-type semiconductor gas sensor applications // Phys. Stat. Sol. (RRL). 2016. V. 10. № 3. P. 260–266.
- Zhang K., Wu F., Jiao Y., Sun M., Xia Y., Xie A. The synthesis of core—shell nanowires with intense dielectric and magnetic resonance properties at microwave frequency // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. P. 3590—3597.
- 16. Жигалина О.М., Долуденко И.М., Хмеленин Д.Н., Загорский Д.Л., Бедин С.А., Иванов И.М. Структура нанопроволок Cu/Ni полученных методом матричного синтеза // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 3. С. 463—470.
- 17. Загорский Д.Л., Долуденко И.М., Черкасов Д.А., Жиеалина О.М., Хмеленин Д.Н., Иванов И.М., Бухараев А.А., Бизяев Д.А., Хайбуллин Р.И., Шаталов С.А. Слоевые нанопроволоки — матричный синтез, структура и магнитные свойства // ФММ. 2019. Т. 61. Вып. 9. С. 1682—1693.
- Chuprakov S.A., Krinitsina T.P., Bannikova N.S., Blinov I.V., Verkhovskii S.V., Milyaev M.A, Popov V.V., Ustinov V.V. Interface Structure and Magnetoresistance Studies of [Co/C]_n Superlattices by Means of NMR and TEM // Solid State Phenomena. 2014. V. 215. P. 358–364.
- 19. Chuprakov S.A., Bannikova N.S., Blinov I.V., Krinitsina T.P., Milyaev M.A., Popov V.V., Ustinov V.V. Investigation of interfaces of multilayer Co/Cu structures using the method of nuclear magnetic resonance // Phys. Met. Metal. 2015. V. 116. P. 136–140.
- Chuprakov S.A., Bannikova N.S., Blinov I.V., Krinitsina T.P., Milyaev M.A., Popov V.V., Ustinov V.V. Study of the structure of interlayer boundaries in [Co/Cu]₁₀ superlattices by methods of NMR and X-ray reflectometry // Phys. Met. Metal. 2016. V. 117. P. 1192–1197.
- Chuprakov S.A., Bannikova N.S., Blinov I.V., Krinitsina T.P., Milyaev M.A., Popov V.V., Ryabukhina M.V., Ustinov V.V. Influence of the Interface State on the Magnetoresistive Properties of Co/Cu Superlattices // Phys. Met. Metal. 2018. V. 119. P. 309–315.
- 22. *Popov V.V., Bannikova N.S., Blinov I.V., Chuprakov S.A., Krinitsina T.P., Milyaev M.A., Ustinov V.V.* NMR studies of interlayer boundaries in Co/Cu superlattices // J. Phys: Conf. Ser. 2019. V. 1389. P. 12159–12165.

- Chuprakov S.A., Krinitsina T.P., Bannikova N.S., Blinov I.V., Milyaev M.A., Popov V.V., Ustinov V.V. Nuclear Magnetic Resonance and X-ray Reflectometry of Co/Cu Superlattices // Appl. Magn. Resonance. 2019. V. 50. P. 415–423.
- 24. Ivanov Y.P., Leliaert J., Crespo A., Pancaldi M., Tollan C., Kosel J., Chuvilin A., Vavassori P. Design of intense nanoscale stray fields and gradients at magnetic nanorod interfaces // ACS Appl. Mater. & Interfaces. 2019. V. 11. № 4. P. 4678–4685.
- 25. Gronckel H.A.M., Kopinga K., Jonge W.J.M., Panissod P., Schille J.P., Broeder F.J.A. Nanostructure of Co/Cu multilayers // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. № 16. P. 9100—9103
- 26. Panissod P. Structural and Magnetic Investigations of Ferromagnets by NMR. Application to Magnetic Metallic Multilayers. / In: Bar'yakthar V.G., Wigen P.E., Lesnik N.A. (eds) Frontiers in Magnetism of Reduced Dimension Systems. NATO ASI Series (3. High Technology), vol. 49. Springer, Dordrecht. 1998. https://doi.org/10.1007/978-94-011-5004-0 10
- Xianghua Han, Qingfang Liu, Jianbo Wang, Shiliang Li, Yong Ren, Ronglin Liu, Fashen Li. Influence of crystal orientation on magnetic properties of hcp Co nanowire arrays // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. P. 095005–095010. https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/9/095005
- 28. Vila L., George J.M, Faini G., Popa A., Ebels U., Ounadjela K., Piraux L. Transport and Magnetic Properties of Isolated Cobalt Nanowires // IEEE Trans. Magn. 2002. V. 38. № 16. P. 2577—2579. https://doi.org/10.1109/TMAG.2002.801957
- 29. Roos J.R., Celis J.-P., De Bonte M. Electrodeposition of Metals and Alloys / In Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment, R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, Eds., VCH, N.Y., V. 15, Processing of Metals and Alloys, R.W. Cahn, Eds. 1991. P. 481.
- 30. *Li F, Wang T., Ren L., Sun J.* Structure and magnetic properties of Co nanowires inself-assembled arrays // J. Phys.: Cond. Mat. 2004. V. 16. P. 8053–8060.
- 31. Thomson T., Riedi P.C., Morawe C., Zabel H. ⁵⁹Co NMR investigations of sputtered Co/Cu (100) and (111) multilayers // J. Magn. Magn. Mater. 1996. V. 156. № 1–3. P. 89–90.
- 32. Scarani V., Doudin B., Ansermet J-P. The microstructure of electrodeposited cobalt-based nanowires and its effect on their magnetic and transport properties // Magn. Magn. Mater. 1999. V. 205. P. 241–248.
- 33. *Chojcan J*. Interactions between impurity atoms of 3*d* transition metals dissolved in iron // J. Alloys and Comp. 1998. V. 205. № 1–2. P. 50–53.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАШЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УЛК 669.24'74'871:620.181

СТРУКТУРА И КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МАРТЕНСИТА В СПЛАВЕ Ni-Co-Mn-In

© 2021 г. Ю. В. Калетина^{а, *}, И. Г. Кабанова^а, А. Ю. Калетин^b

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

> *e-mail: kaletina@imp.uran.ru Поступила в редакцию 19.03.2021 г. После доработки 27.04.2021 г. Принята к публикации 29.04.2021 г.

Исследована структура сплава Гейслера $Ni_{43}Co_4Mn_{42}In_{11}$ после отжига. Показано, что при охлаждении в сплаве $Ni_{43}Co_4Mn_{42}In_{11}$ формируется морфологически сложная структура мартенсита, состоящая из тонкопластинчатого модулированного и внутренне двойникованного мартенсита. Проведен кристаллографический анализ структуры мартенсита с использованием расчетных схем электронограмм и построения стереографических проекций. Для двойникованного мартенсита определены индексы общего полюса (близкого к габитусной плоскости) в координатах двух фаз – аустенита $L2_1$ и мартенсита 14M, которые характеризуют новое соотношение из параллельных плоскостей.

Ключевые слова: мартенситное превращение, ферромагнитные сплавы, структура, кристаллографический анализ

DOI: 10.31857/S0015323021090047

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большой интерес ученых вызывает исследование нового класса интеллектуальных материалов, сочетающих в себе свойства ферромагнетиков и сплавов, обладающих бездиффузионным мартенситным превращением, которые демонстрируют эффекты влияния внешних магнитных полей на их структуру и физические свойства [1—10].

В сплавах Гейслера на основе Ni-Mn-In под воздействием индуцированного магнитного поля наблюдается термоупругий структурный переход первого рода из высокотемпературной ферромагнитной фазы — аустенита в низкосимметричную структурную фазу — парамагнитный или антиферромагнитный мартенсит [9]. Данный переход, получивший название метамагнитоструктурного, может сопровождаться очень резким падением намагниченности в довольно широкой области составов [10]. Интерес к исследованию материалов с функциональными свойствами связан с перспективами их использования в таких актуальных областях, как медицина, альтернативная энергетика, рефрижераторная техника.

Структурные исследования фаз, образующихся в результате прямых или обратных превращений,

должны сопровождаться изучением кристаллографических особенностей этих фаз и специфики решеточного взаимодействия между ними. Однако работы по исследованию тонкой структуры мартенсита, кристаллографических связей между мартенситом и аустенитом в нестехиометрических сплавах Гейслера на основе системы Ni-Mn-X (где X = In, Sn, Sb), достаточно малочисленны. В наших предыдущих работах по изучению особенностей структуры мартенсита тройного сплава $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ [11, 12] определены ориентационные соотношения между высокотемпературной $L2_1$ -фазой и мартенситом 14M, и показано, что мартенситные кристаллы с разными осями зон могут быть связаны между собой двойникованием по плоскостям $\{\overline{1}07\}_{14M}$.

Объектом исследования данной работы является магнитоупорядоченный сплав Гейслера на основе Ni—Mn—In, дополнительно легированный кобальтом. Выбор в качестве легирующего элемента кобальта неслучаен. Добавка кобальта приводит к изменению температур магнитного и структурного переходов, увеличению намагниченности насыщения аустенитной фазы, улучшению термомеханических свойств, повышению прочности [13]. Экспериментальные исследова-

ния влияния кобальта в сплавах Ni–Mn–In на магнитные и структурные свойства, а также на температуры магнитного и структурного переходов были выполнены в работах [14–24].

В настоящей работе проведено исследование кристаллографической структуры сплава Гейслера $Ni_{43}Co_4Mn_{42}In_{11}$ после отжига, и ее целью является определение типа и особенностей мартенсита, габитусных плоскостей, ориентационных соотношений между высокотемпературной фазой и мартенситом, а также механизма мартенситного превращения, когда в процессе структурного превращения могут иметь место магнитные эффекты.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

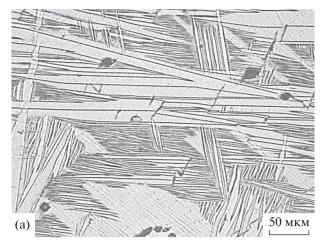
Сплав $Ni_{43}Co_4Mn_{42}In_{11}$ был получен методом индукционной плавки в атмосфере аргона. Слиток был подвергнут гомогенизирующему отжигу в вакууме при температуре 1173 К в течение 216 ч с последующей закалкой в воду, а затем из слитка вырезаны образцы для структурных исследований и магнитных измерений.

Структурные исследования выполнены на оптическом микроскопе "Neophot-30". Электронно-микроскопические исследования выполняли на сканирующем электронном микроскопе "Quanta-200" с локальным микрорентгеноспектральным анализом и на просвечивающем электронном микроскопе JEM-200CX. Электронно-микроскопические исследования проводили на фольгах, приготовленных по стандартной методике. Для идентификации фаз использовали метод микродифракции от выбранного участка. Кристаллографический анализ структуры проводили с использованием рассчитанных в программе "CaRine" схем электронограмм и стереографических проекций, соответствующих конкретным ориентировкам кристаллов мартенсита и аустенита.

Электронно-микроскопические исследования структуры выполнены в отделе электронной микроскопии ЦКП Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов ИФМ УрО РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Мартенситная структура в виде пакетов из параллельных пластин является наиболее характерной для сплавов Гейслера с памятью формы. На рис. 1 представлено изображение микроструктуры исследуемого сплава $Ni_{43}Co_4Mn_{42}In_{11}$. Сплав имеет крупнозернистую поликристаллическую структуру. Размер зерна изменяется от 500 мкм до 1-2 мм. Структура сплава двухфазная, на фоне



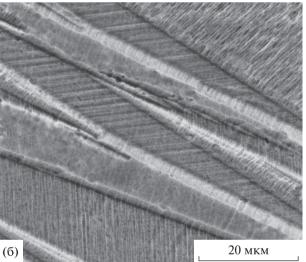
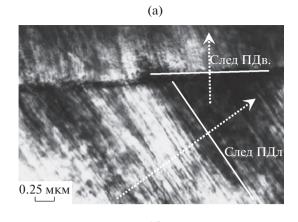
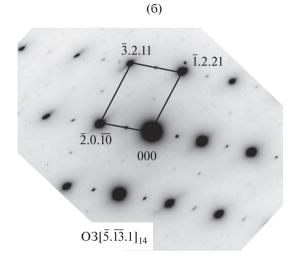


Рис. 1. Микроструктура сплава $Ni_{43}Co_4Mn_{42}In_{11}$ после отжига: а — оптическая металлография; б — внутреннее двойникованное строение мартенситных кристаллов.

аустенитной $L2_1$ -фазы (матрицы) хорошо видны мартенситные кристаллы. На поверхности шлифов отчетливо выявляется рельеф. Мартенситный рельеф представляет полосы, сформированные из тонких мартенситных кристаллов с параллельными гранями, а также из кристаллов мартенсита клиновидной формы.

Морфология мартенситных кристаллов различна (рис. 1а). В структуре 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. 1б), а также отдельные кристаллы линзовидной формы. На рис. 1б хорошо видна





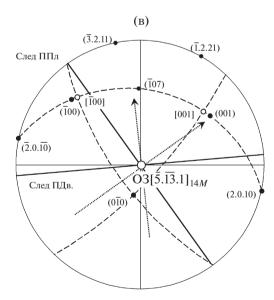


Рис. 2. Структура мартенсита в сплаве $Ni_{43}Co_4Mn_{42}In_{11}$ после отжига: а — светлопольное изображение; б — микродифракционная картина с расшифровкой; в — стереографическая проекция мартенсита с осью зоны $\overline{[5.13.1]14M}$.

внутренняя структура мартенсита, состоящая из двойников.

Ранее [11, 12] нами было установлено, что в сплаве $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ после отжига в процессе охлаждения из аустенита с решеткой $L2_1$ образуется многослойный 14М-мартенсит с моноклинной решеткой. С использованием расчетных схем электронограмм и стереографических проекций по уточненному базису ячейки кристаллической решетки, с учетом экспериментально определенных параметров и максимального приближения к стехиометрическому составу сплава был проведен кристаллографический анализ структуры мартенсита после отжига [11]. Экспериментально были определены ориентационные соотношения между высокотемпературной $L2_1$ -фазой и мартенситом 14M: $(001)_{14M} \parallel \left(110\right)_{L2_{\rm l}}$, $[100]_{14M} \parallel \left[\overline{1}10\right]_{L2_{\rm l}}$, а также габитусные плоскости мартенситных пластин $\{1.0.10\}_{L_2}$. Показано [11], что наблюдаемый внутри мартенситных пластин полосчатый контраст отвечает плоскостям залегания дефектов упаковки: $(001)_{14M} \| \{110\}_{12}$.

В настоящей работе расчет электронограмм, а также построение стереографических проекций, выполнены с помощью программы "CaRine" с использованием параметров ячеек мартенсита 14M и аустенита $L2_1$. Параметры ячейки мартенсита 14M: $a=(0.4053\pm0.0001)$ нм, $b=(0.5601\pm0.0001)$ нм, $c=(0.4342\pm0.0001)$ нм, $\beta=93.51^{\circ}\pm0.01^{\circ}$ (первоначально были использованы для тройного сплава Ni-Mn-In) [25]. Параметры ячейки аустенита $L2_1$ (ромбическая решетка): a=0.626 нм, b=0.594 нм, c=0.571 нм взяты из работы [23].

На рис. 2а приведено электронно-микроскопическое изображение тонкой структуры сплава $Ni_{43}Co_4Mn_{42}In_{11}$. Видны два мартенситных кристалла (верхний и нижний), вероятно, двойниковых, граничащих между собой по некоторой плоскости двойникования. В каждом кристалле наблюдается внутренняя полосчатая структура, состоящая из тонких двойниковых пластин мартенсита 14M по плоскости (001). Расшифровка микродифракции (рис. 2б) позволила определить ось зоны нижнего кристалла мартенсита -[5.13.1]_{14М}. Расчетная схема электронограммы для найденной оси зоны полностью совпадает с наблюдаемой микродифракционной картиной, что подтверждает прямое сравнение параметров ячеек двух сеток по расстояниям до рефлексов и углу между ними.

Чтобы определить плоскость тонких пластин в мартенситном кристалле, была построена стереографическая проекция с найденной осью зоны

 $[5.13.1]_{14M}$ (рис. 2в). Жирными линиями на проекции показаны следы плоскости пластин (ППл) и плоскости двойникования (ПДв) между мартенситными кристаллами. Они параллельно перенесены на проекцию со светлопольного снимка (рис. 2а). След плоскости пластин своей нормалью (длинная пунктирная стрелка, являющаяся проекцией нормали к ППл) достаточно точно указывает на полюс $(001)_{14M}$, что подтверждает известную плоскость пластин модулированного мартенсита 14М. Таким же путем, но по следу ПДв, удалось определить и плоскость двойникования между двумя мартенситными кристаллами. На рис. 2в видно, что пунктирная стрелка-нормаль к следу ПДв с небольшим отклонением указывает на полюс $(\overline{1}07)$, что совпадает с нашим ранним определением подобных плоскостей двойникования [11].

Большими дугами (штриховыми) на проекции выделены три взаимно перпендикулярные плоскости, в узлах пересечения которых лежат полюсы, определяющие главные оси ячейки мартенсита 14M. Два полюса из них — (001) и [100], как известно, входят в стандартные мартенситные ориентационные соотношения (OC) для превращения $L2_1 \rightarrow 14M$: $(110)_{L2_1} \parallel (001)_{14M}$, $[\overline{1}10]_{L2_1} \parallel [100]_{14M}$. Зная ось зоны (O3) мартенсита и расположение входящих в мартенситные OC полюсов аустенита $L2_1$ (исходной фазы превращения), можно предположительно определить его возможную кристаллографическую ориентацию.

На рис. 3 представлены светлопольное и темнопольное изображения с соседнего участка мартенсита 14M по отношению к примеру на рис. 2. Видна более четкая полосчатая структура, состоящая, в отличие от предыдущего примера, не только из тонких пластин и прослоек, но также из несколько утолщенных пластин, внутри которых можно заметить внутреннюю структуру. Плоскость пластин предположительно может отвечать (001) мартенсита 14M, как и в предыдущем примере. Следует отметить, что на микродифракционной картине практически все рефлексы имеют тяжи в одном общем направлении. Или рядом с ними часто наблюдаются сателлиты, имеющие одинаковое смещение в том же общем направлении. Это направление практически совпадает с проекцией нормали к пластинам. Тяжи свидетельствуют об упруго-напряженном состоянии после сдвиговой деформации в процессе мартенситного превращения.

В структуре сплава $Ni_{43}Co_4Mn_{42}In_{11}$ после отжига кроме модулированного мартенсита 14M с тонкопластинчатой структурой наблюдали мартенсит другой морфологии — внутренне двойникованный (рис. 4). На темнопольном изображе-

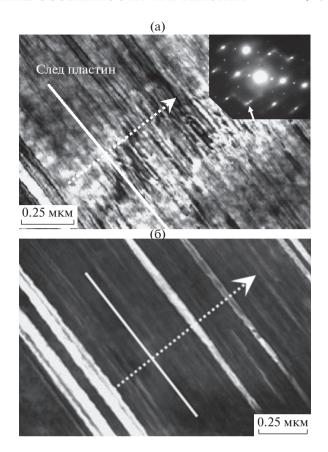


Рис. 3. Структура мартенсита в сплаве $Ni_{43}Co_4Mn_{42}In_{11}$: а — светлопольное изображение, сплошной линией показан след пластин мартенсита, пунктирной стрелкой — проекция нормали к плоскости пластин; б — темнопольное изображение в рефлексе (указан малой стрелкой) мартенсита, сплошной линией показан след плоскости габитуса тонких пластин мартенсита, пунктирной стрелкой — проекция нормали к плоскости пластин.

нии в рефлексе аустенита (рис. 4б) хорошо видны следы плоскости внутреннего двойникования (ПВД) мартенсита, а также ступенчатой габитусной плоскости (ГП) — межфазной границы мартенсита. Они показаны сплошными линиями с нормальными к ним пунктирными стрелками, которые являются проекциями нормалей к соответствующим плоскостям. На рис. 4 представлены наблюдаемая микродифракционная картина (рис. 4в) и две расчетные схемы электронограмм к ней (рис. 4г, 4д) для аустенита и мартенсита соответственно. Отклонение расчетных схем от соответствующих наблюдаемых сеток рефлексов невелико.

Чтобы определить ориентационные соотношения между кристаллами аустенита и мартенсита, а также характерные плоскости наблюдаемого мартенситного превращения, были построены стереографические проекции с найденными ося-

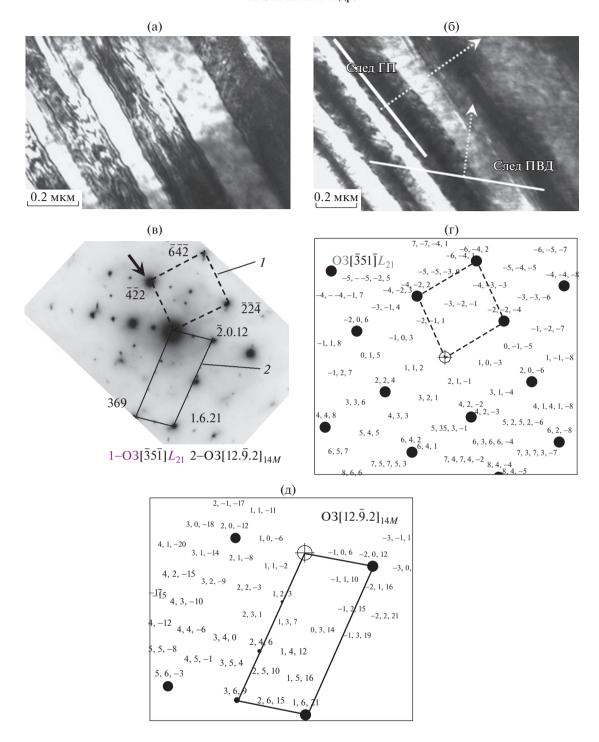


Рис. 4. Структура мартенсита в сплаве $Ni_{43}Co_4Mn_{42}In_{11}$ после отжига: а — светлопольное изображение; б — темнопольное изображение в рефлексе аустенита (указан стрелкой на рис. в); в — микродифракционная картина с расшифровкой; г, д — расчетные схемы соответственно для аустенита — $O3[\overline{35}\overline{1}]L2_1$ и мартенсита — $O3[12.\overline{9}.2]14M$.

ми зон для двух фаз. На построенные проекции (рис. 5) с темнопольного изображения (см. рис. 4б) были параллельно перенесены следы габитусной плоскости и плоскости внутреннего двойникования с пунктирными стрелками нормалей. Боль-

шими дугами показаны плоскости, входящие в предполагаемые ориентационные соотношения, на пересечениях которых (или вблизи) находятся полюсы плоскостей (или направлений), входящие в ОС.

Из сравнения двух проекций (см. рис. 5а, 5б) видно, что ориентационные соотношения для превращения $L2_1 \rightarrow 14M$, а именно, $(110)_{L2_1} \parallel (001)_{14M}$, $[\overline{1}10]_{L_{2}} \parallel [100]_{14M}$, для внутренне двойникованного мартенсита не выполняются. Входящие в ориентационные соотношения полюсы, лежащие вблизи или на пересечениях больших штриховых дуг, в обеих проекциях, не совпадают при наложении последних. Но, как видно на проекциях (рис. 5а, 5б), для двойникованного мартенсита имеет место обший полюс на большом круге, индексы которого. определенные в координатах двух фаз (аустенита и мартенсита), составляют новое соотношение: $(\overline{1}\,\overline{12})_{L2_1}\parallel(\overline{22}3)_{14M}$. На общий полюс указывают стрелки нормалей к следу габитусной плоскости (ГП) в обеих фазах. Это соотношение может быть связано с габитусной плоскостью, если угол наклона ее к плоскости дифракции близок к прямому.

Таким образом, 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). В этом случае кристаллографический анализ подтвердил, что исходная аустенитная фаза $L2_1$ с учетом превращения $L2_1 \rightarrow 14M$ связана с мартенситом ориентационными соотношениями: $ig(110ig)_{L2_1}\parallel (001)_{14M}, ar{[1}10ig]_{L2_1}\parallel ig[100]_{14M}.$ Однако кроме мартенсита 14M в сплаве образуется также другой тип мартенсита, поскольку стандартные мартенситные ориентационные соотношения для превращения $L2_1 \rightarrow 14M$ выполняются не всегда. Наблюдали мартенсит с внутренне двойникованной структурой, которая принципиально отличается от структуры модулированного мартенсита 14М другой габитусной плоскостью. Подобно тому, как в железных сплавах могут наблюдаться и пакетный мартенсит с протяженными пластинами по плоскостям ~(111) аустенита, и атермический мартенсит, габитусную плоскость которого формирует внутренне двойникованная область мидриб [26]. В результате плоскость габитуса имеет ячеистую структуру и характеризуется иррациональными индексами.

Идентификация кристаллической структуры мартенсита в сплавах Ni–Mn–In–Co довольно сложна. Для сплава Ni $_{45}$ Mn $_{36.7}$ In $_{13.3}$ Co $_5$, закаленного от 1173 K, заявлено [5], что мартенсит состоит из смеси модулированных структур 10M и 14M. Для того же образца, отожженного при 923 и 623 K, наблюдали немодулированные $L1_0$ и моноклинные 6M мартенситные структуры соответственно

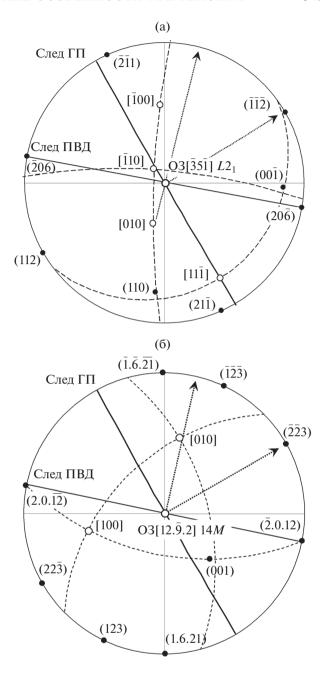


Рис. 5. Стереографические проекции: а — аустенит, ОЗ $[\overline{3}5\,\overline{1}]L2_1$; б — мартенсит, ОЗ $[12.\overline{9}.2]14M$. Темными полюсами обозначены нормали к плоскостям, светлыми — направления.

[6]. Кроме того, в работе [13] в монокристалле $Ni_{45}Mn_{36.5}In_{13.5}Co_5$ обнаружили только моноклинную структуру 6M. В сплаве $Ni_{45}Mn_{36.7}In_{13.3}Co_5$ был обнаружен мартенсит 7M [10]. Следовательно, можно сделать вывод, что мартенситная структура сплавов на основе Ni-Mn-In-Co сильно зависит от состава и термической обработки [21, 22].

Приведенные примеры, а также результаты настоящего исследования свидетельствуют, что в сплаве $Ni_{43}Co_4Mn_{42}In_{11}$ мартенситное превращение, возможно, осуществляется в несколько этапов с образованием мартенсита различных морфологических видов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено металлографическое, электронномикроскопическое исследование и кристаллографический анализ особенностей формирования структуры в четырехкомпонентном сплаве Гейслера Ni_{43} Co₄Mn₄₂In₁₁.

Показано, что после длительного отжига сплав имеет морфологически сложную мартенситную структуру. Наблюдается формирование тонкопластинчатого мартенсита модуляции 14*M*, а также внутренне двойникованного мартенсита.

Проведен кристаллографический анализ структуры мартенсита с использованием расчетных схем электронограмм и построения стереографических проекций по уточненному базису ячейки кристаллической решетки, учитывая экспериментально определенные параметры и максимальное приближение к стехиометрическому составу сплава.

Для двойникованного мартенсита в координатах двух фаз определены индексы общего полюса, возможно, близкого к габитусной плоскости, которые составляют соотношение: $(\overline{112})L2_1 \parallel (\overline{223})14M$.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема "Структура" г.р. № АААА-А18-118020190116-6) при частичной поддержке РФФИ (проект № 20-03-00056).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 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.
- 3. Sutou Y., Imano Y., Koeda N., Omori T., Kainuma R., Ishida K., Oikawa K. Magnetic and martensitic transformations of NiMnX (X = In, Sn, Sb) ferromagnetic shape memory alloys // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. P. 4358–4360.
- 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. V. 75. P. 104414–6.
- Planes A., Manosa L., Acet M. Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 233201–29.
- 7. 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.
- 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.
- 9. *Калетина Ю.В., Герасимов Е.Г., Счастливцев В.М., Фокина Е.А., Терентыев 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.
- 10. 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. 214409–6.
- 11. *Калетина Ю.В., Кабанова И.Г., Фролова Н.Ю., Калетин А.Ю.* Кристаллографические особенности структуры мартенсита сплава Ni₄₇Mn₄₂In₁₁ // ФТТ. 2017. Т. 59. № 10. С. 1984—1991.
- 12. *Калетина Ю.В., Кабанова И.Г., Фролова Н.Ю., Гун- дырев 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.
- 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. 19. P. 983–998.
- Murakami Y., Yano T., Shindo D., Kainuma R., Oikawa K., Ishida K. Magnetic domain structure in a metamagnetic shape memory alloy Ni₄₅Co₅Mn_{36.7}In_{13.3} // Scripta Mater. 2006. 55. P. 683–686.
- 15. Xu X., Ito W., Umetsu R.Y., Kainuma R., Ishida K. Anomaly of critical stress in stress-induced transformation of NiCoMnIn metamagnetic shape memory alloy // Appl. Phys. Lett. 2009. 95. P. 181905—3.
- Lee Y., Todai M., Okuyama T., Fukuda T., Kakeshita T., Kainuma R. Isothermal nature of martensitic transformation in an Ni₄₅Co₅Mn_{36.5}In_{13.5} magnetic shape memory alloy // Scripta Materialia. 2011. 64. P. 927–930.
- 17. Dubenko I., Samanta T., Pathak A.K., Kazakov A., Prudnikov V.N., Stadler S., Granovsky A.B., Zukov A., Naushad A. Magnetocaloric effect and multifunctional properties of Ni—Mn based Heusler alloys // J. Magn. Magn. Mater. 2012. V. 324. P. 3530—3534.
- Liu Y., Karaman I., Wang H., Zhang X. Two Types of Martensitic Phase Transformations in Magnetic Shape Memory Alloys by In-Situ Nanoindentation Studies // Adv. Mater. 2012. V. 26. P. 3893–3898.

- Pérez-Landazábal J.I., Recarte V., Sánchez-Alarcos V., Kustov S., Salas D., Cesari E. Effect of magnetic field on the isothermal transformation of a NiMnInCo magnetic shape memory alloy // Intermetallics. 2012. V. 28. P. 28144–148.
- Monroe J.A., Karaman I., Basaran B., Ito W., Umetsu R.Y., Kainuma R., Koyama K., Chumlyakov Y.I. Direct measurement of large reversible magnetic-field-induced strain in Ni-Co-Mn-In metamagnetic shape memory alloys // Acta Mater. 2012. 60. P. 6883–6891.
- 21. 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. 214409–6.
- Umetsu R. Y., Xu X., Kainuma R. NiMn-based metamagnetic shape memory alloys // Scripta Mater. 2016.
 V. 116. P. 1–6.

- 23. *Liu J., Scheerbaum N., Weiß S., Gutfleisch O.* Ni-Mn-In-Co single-crystalline particles for magnetic shape memory composites // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 95. P. 152503-3.
- 24. *Ito W., Imano Y., Kainuma R., Sutou Y., Oikawa K., Ishida K.* Influence of annealing on magnetic field-induced structural transformation and magnetocaloric effect in Ni–Mn–In–Co ribbons // Acta Mater. 2009. V. .57. № 16. P. 4911–4920.
- 25. *Гундырев В.М., Калетина Ю.В.* Рентгеноструктурное исследование структуры мартенсита сплава Ni₄₇Mn₄₂In₁₁ // ФММ. 2018. Т. 119. № 10. С. 1018—1024.
- 26. Счастливцев В.М., Калетина Ю.В., Фокина Е.А. Мартенситное превращение в магнитном поле. Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 322 с.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАШЕНИЯ И ЛИФФУЗИЯ

УЛК 669.3'71'24:539.89

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА Cu-14Al-3Ni, ПОЛУЧЕННОГО КРУЧЕНИЕМ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

© 2021 г. А. Э. Свирид^{а, *}, В. Г. Пушин^{а, b}, Н. Н. Куранова^{а, b}, В. В. Макаров^а, А. Н. Уксусников^а

^аИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620990 Россия ^bУральский федеральный университет им. первого Президента РФ Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

> *e-mail: svirid2491@rambler.ru Поступила в редакцию 24.03.2021 г. После доработки 14.05.2021 г. Принята к публикации 18.05.2021 г.

Изучено влияние термообработки на микроструктуру, фазовый состав, механические свойства и микротвердость сплава с эффектом памяти формы Cu-14 мас. % Al-3 мас. % Ni, полученного в нанокристаллическом состоянии в результате мегапластической деформации кручением под высоким давлением (КВД). Используя методы электронной микроскопии и рентгеновского анализа в комплексе с измерениями электросопротивления, получены данные об особенностях термоупругих мартенситных превращений и распада в КВД-сплаве при термических воздействиях.

Ключевые слова: медный сплав, мегапластическая деформация кручением, термообработка, термоупругое мартенситное превращение, эффект памяти формы, механические свойства

DOI: 10.31857/S0015323021090138

ВВЕДЕНИЕ

Использование температурных воздействий, механических нагрузок и магнитных полей для обеспечения термоупругих мартенситных превращений (ТМП) в различных сплавах позволяет реализовать целый ряд исключительно важных физических явлений. К ним относятся одно- или многократно обратимые эффект памяти формы (ЭПФ), гигантские сверхупругость, эласто- и магнитокалорические и демпфирующий эффекты, которые выделяют так называемые интеллектуальные или smart-материалы в особый отдельный класс практически важных конструкционных полифункциональных материалов [1-5]. При современном развитии техники и технологий необходимы такие smart-материалы, которые могут быть использованы в разных температурных, силовых и иных практически важных условиях, и в том числе в крупногабаритном состоянии. Вместе с тем пока существенным их недостатком, за исключением бинарных сплавов никелида титана, являются низкая пластичность и хрупкость, исключающие реализацию в поликристаллическом состоянии данных уникальных эффектов. Поэтому все более важными, но практически не решенными остаются задачи оптимального легирования и

разработки способов и технологий пластификации различных поликристаллических материалов с $Э \Pi \Phi$ с целью их разнообразного индустриального применения.

Медные β -сплавы, такие как Cu—Al—Ni, Cu—Zn—Al, Cu—Zn—Sn, отличаются гораздо меньшей стоимостью, лучшими тепло- и электро-проводностью, технологичностью при обработке по сравнению, например, со сплавами никелида титана [3—6]. Тем более, что они в монокристаллическом состоянии демонстрируют превосходные характеристики $\Im \Pi \Phi$. В обычном же крупнозернистом (К3) поликристаллическом состоянии данные сплавы имеют чрезвычайно низкие пластичность, трещиностойкость, усталостную долговечность [1, 3, 6]. Это не позволяет реализовать $\Im \Pi \Phi$, присущие их монокристаллам.

Специфической причиной интеркристаллитного разрушения является высокая анизотропия упругих модулей $A = C_{44}/C'$ (12—13 единиц) медных сплавов, метастабильных по отношению к ТМП [7], которая для упругоизотропных низкомодульных и пластичных сплавов никелида титана составляет 1—2 [4, 5]. Большая упругая анизотропия при ТМП приводит на стыках мартенситных пакетов и особенно на границах зерен к

значительным упругим напряжениям, а их величина и локализация на границах тем больше, чем крупнее зерна сплавов. Усугубляют снижение пластичности химическая ликвация и гетерогенный распад в данных КЗ-сплавах, прежде всего при температурах ниже границы эвтектоидного распада ($T_{\rm эp}$), близкой 840 K [3]. Очевидно, что интеркристаллитная хрупкость является одной из ключевых причин, препятствующих практическому применению сплавов с ЭПФ. Ослабление роли указанных факторов в охрупчивании медных сплавов с ЭПФ возможно за счет радикального уменьшения размера зерен при мегапластической деформации (МПД) и, соответственно, увеличения протяженности их границ [8-14]. Вместе с тем, различные иные методы измельчения зеренной структуры данных сплавов [15-21] с использованием легирующих добавок [17, 21], термообработки [15–18], быстрой закалки [6], порошковой металлургии и ряда других [19, 20], как правило, оказывались безуспешными.

Целью данной работы было исследование влияния термообработки на размеры зерен, структурно-фазовые превращения, механические свойства и твердость сплава с $\Theta\Pi\Phi$ Cu-14Al-3Ni, подвергнутого МПД.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сплав номинального состава Си-14 мас. % АІ-3 мас. % Ni (далее Cu-14Al-3Ni) был выплавлен из высокочистых компонентов Cu, Al, Ni (чистотой 99.99%), подвергнут горячей ковке при 1173— 1273 К в пруток сечением 20×20 мм и закалке в воде от 1223 К, 10 мин. Ряд образцов подвергался также повторной закалке в воде от 1273 К после нагрева в течение 30 мин. Для измельчения зеренной структуры сплава был применен метод МПД кручением под высоким давлением 6 ГПа при комнатной температуре (КТ) на 1, 5 и 10 оборотов в плоских бойках с "канавкой" (цилиндрическим углублением в нижнем бойке), а также при температуре 423 К на 10 оборотов. Образцы для КВД были изготовлены в форме дисков диаметром 20 мм, толщиной 1.2 мм. Величина их истинной деформации (е) после 10 оборотов на половине радиуса образца составила 6.0. Изохронные изотермические отжиги КВД-образцов проводили в диапазоне температур 373-873 К (с шагом 100 К) в течение 30 мин. Кроме того, проводили кратковременный отжиг КВД-образца в течение 10 с при температуре 1073 К. Температуры ТМП определяли при циклических температурных измерениях электросопротивления $\rho(T)$ со скоростью нагрева-охлаждения, близкой 5 К/мин. Структуру и фазовый состав сплава после деформации при КТ и последующих отжигов изучали методами рентгеновской дифрактометрии (РД), просвечивающей и растровой электронной микроскопии (ПЭМ и РЭМ, включая дифракцию обратнорассеянных электронов, ДОЭ). РД проводили в монохроматизированном медном излучении K_{α} . Использовали оборудование ЦКП ИФМ УрО РАН: ПЭМ Tecnai G² 30 (при ускоряющем напряжении 300 кВ) и РЭМ Quanta 200, оснащенный системой Pegasus (при ускоряющем напряжении 30 кВ). Тонкие фольги Ø3 мм изготовили на установке Fischione 1010 IonMill из дисков, вырезанных на половине радиуса образца и подвергнутых шлифованию на приборе Metaserv 250. Измерения микротвердости по Виккерсу (HV) проводили на приборе Micromet 5101 с пирамидальным алмазным индентором при нагрузке 1Н. Испытания на растяжение плоских образцов длиной 10.0, толщиной 0.25, шириной 1.0 и длиной 4.5 мм рабочей части, расположенной поперек на половине радиуса исходного диска, выполняли в УГАТУ (г. Уфа). Поверхность образцов перед испытанием полировали алмазной пастой.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В проведенных ранее исследованиях было установлено, что горячая деформация ковкой позволяет измельчить зерна до 0.5-1 мм. Однако последующее охлаждение прутков данного сплава на воздухе приводит к распаду по схеме $\beta_1 \rightarrow \beta_1 + \gamma_2$ (при температурах выше $T_{\rm эp}$, близкой 840 K) и эвтектоидному распаду $\beta_1 \to \alpha + \gamma_2$ (при температурах ниже $T_{\rm эp}$), где α -фаза с ГЦК-решеткой, а γ_2 фаза с кубической решеткой $D8_3$ на основе интерметаллида Cu_oAl₄ [9-11]. Закалка сплавов после горячей ковки предотвращает эвтектоидный распад. Вместе с тем, β-аустенит выше эвтектоидной температуры и точки $M_{\rm s}$ начала ТМП последовательно испытывает два перехода "беспорядокпорядок" ($\beta \rightarrow \beta_2(B2) \rightarrow \beta_1(D0_3)$), что обеспечивает наследование дальнего атомного порядка от исходной атомно-упорядоченной аустенитной фазы мартенситом и, как следствие, его термоупругость [1-6].

По данным РД в закаленном β_1 -сплаве при температурах ниже $M_{\rm s}$, близкой 250 K (рис. 1а, табл. 1) появляются две мартенситные фазы: β_1 (18R) (с параметрами длиннопериодной моноклинной решетки, близкими a=0.4450 нм, b=0.5227 нм, c=3.8050 нм, $\beta=91.0^{\circ}$) и γ_1^{\prime} (2H) (с параметрами орторомбической решетки, близкими a=0.4390 нм, b=0.5190 нм, c=0.4330 нм) Установлено, что КВД на 10 оборотов при КТ вызывает деформационное ТМП с образованием смеси трех мартенситных фаз α -, β_1^{\prime} - и γ_1^{\prime} - (рис. 16). Обнаруживаемые при этом брэгговские отражения существенно уширены (с полушириной до 2 град), и совпадают с наиболее сильными линия-

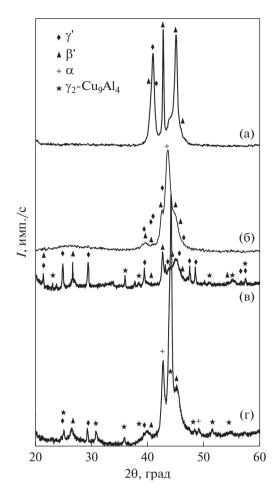


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы сплава Cu-14Al-3Ni после закалки (a), КВД на 10 оборотов (б), КВД и отжига при 373 (в) или при 573 К (г). Температуры измерений: 200 К (а), КТ (б-г).

ми данных мартенситных фаз. Приведенные на рис. 2 температурные зависимости $\rho(T)$ демонстрируют при измерениях в различных термоциклах "охлаждение—нагрев" (кривые 1, 2) или "нагрев—охлаждение" (3) изменение формы петель гистерезиса ТМП и их температур, определенных методом двух касательных (табл. 1), в согласии с РД-данными фазового анализа (рис. 1).

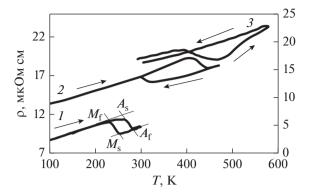


Рис. 2. Температурные зависимости $\rho(T)$ сплава Cu—14Al—3Ni после закалки от 1223 K в воде в цикле измерений 300 K \rightarrow 90 K \rightarrow 300 K (кривая I); после КВД в циклах измерений 300 K \rightarrow $T_{\rm K/a}$ \rightarrow 470 K \rightarrow 300 K (2) и 300 K \rightarrow 573 K \rightarrow 300 K (3).

Важно отметить, что гистерезис ТМП (ΔT) в КВД-сплаве возрастает более чем втрое при заметном повышении всех критических температур.

Из анализа рентгенограмм КВД-сплава, подвергнутого отжигу при 373 и 473 К, следует, что в сплаве сохраняются мартенситные фазы β_1' - и γ_1' - и появляются отражения от γ_2 -фазы старения (см. рис. 1в). Отжиг при более высоких, чем A_f , температурах 573—773 К приводит к эвтектоидному распаду уже β_1 -аустенита на фазы ($\alpha + \gamma_2$) (см. рис. 1г). И наконец, отжиг при 873 К вызывает распад аустенита с выделением γ_2 -фазы. Последующее после отжига охлаждение КВД-сплава до КТ сопровождается ТМП в остаточной β_1 -матрице (рис. 16, 1г).

ПЭМ-исследования показали, что в результате КВД с увеличением числа оборотов от 1 до 10 (и, соответственно, величины деформации) в мартенситном сплаве Cu—14Al—3Ni формировалась все более однородная нанозеренная структура (рис. 3), характеризуемая кольцевым распределением рефлексов на электронограммах (см. рис. 3).

Из количественного анализа светло- и темно-польных ПЭМ-изображений микроструктуры

Таблица 1. Критические температуры начала (M_s, A_s) и конца (M_f, A_f) ТМП сплава Cu-14Al-3Ni после различных обработок (кривые 1, 2, 3 рис. 2)

Обработка	$M_{\rm s}$, K	M_{f} , K	A _s , K	$A_{\rm f}$, K	ΔT^* , K
Зак. 1223 K (<i>1</i>)	250	230	265	285	35
КВД 10 (<i>2</i>)	320	300	400	440	110
КВД 10 (3)	_	_	380	470	_

^{*} $\Delta T = 1/2\{(A_s + A_f) - (M_s + M_f)\}.$

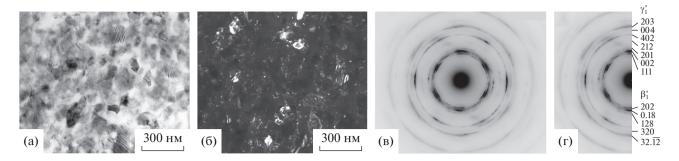


Рис. 3. Светло- (а) и темнопольное (б) ПЭМ-изображения микроструктуры сплава Cu-14Al-3Ni после повторной закалки от 1273 К и КВД на 10 оборотов и соответствующая микродифракция электронов со схемой расшифровки (в, г).

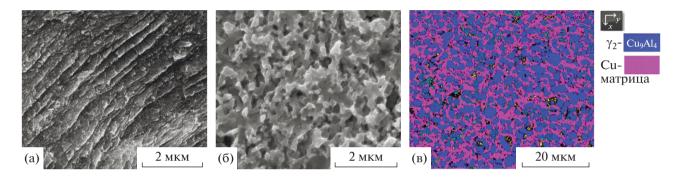


Рис. 4. РЭМ-изображения структуры сплава Cu—14Al—3Ni после KBД на 10 оборотов и отжигов в течение 30 минут, при температурах 373 (a), 673 (б), 873 K (в); a, 6 — во вторичных электронах; a — A0 для фаз A2 —A2 для фаз A3 и медной матрицы.

сплава после КВД на 10 оборотов следует, что размеры наблюдаемых наиболее часто встречающихся произвольно ориентированных структурных фрагментов варьируются в пределах от 10 до 80 нм и составляют в среднем 30 нм. Видно, что в более крупных из них присутствуют пластинчатые нанодвойники. Расшифровка электронограмм показала, что полученная в сплаве нанокристаллическая структура преимущественно содержит β_1' - и γ_1' -мартенситные фазы. Кольцевое распределение рефлексов указывает на наличие нанофаз, образующих разориентированную ультрамелкозернистую (УМЗ)-структуру.

Изучение влияния температуры отжига на микроструктуру КВД-сплава методом РЭМ выявило следующее. Отжиги при 373 и 473 К не привели к заметным размерно-морфологическим изменениям в мартенситной УМЗ структуре, образовавшейся в результате КВД (рис. 4а). Рост глобулярных зерен в сплаве обеспечили отжиги в диапазоне температур от 573 до 873 К (рис. 46, 4в).

Были также выполнены исследования сплава Cu-14Al-3Ni после КВД на 10 оборотов и отжигов в состоянии β_1 -аустенита методами ПЭМ (рис. 5). Из светлопольных ПЭМ-изображений микроструктуры сплава после отжигов следует, что в β_1 -матрице формируются и начинают расти

глобулярные нанокристаллиты в основном двух фаз α и γ_2 в соответствии с данными расшифровки электронограмм (средний размер $\langle d_3 \rangle$ зеренкристаллитов приведен в табл. 2).

Очевидно, что нагрев при 573 K в ревертированном β_1 -аустените обеспечивает комплексную

Таблица 2. Средний размер зерен сплава Cu—14Al—3Ni, подвергнутого КВД на 10 оборотов и различным отжигам по данным ПЭМ

Обработка сплава	Средний размер зерна $\langle d_3 \rangle$, нм		
$\overline{\text{КВД, } n = 10 \text{ оборотов}}$	30		
КВД + 373 К, 30 мин	30		
KBД + 473 K, 30 мин	30		
КВД + 573 К, 30 мин	100		
KBД + 673 K, 30 мин	150		
KBД + 773 K, 30 мин	350		
КВД + 873 К, 30 мин	400		

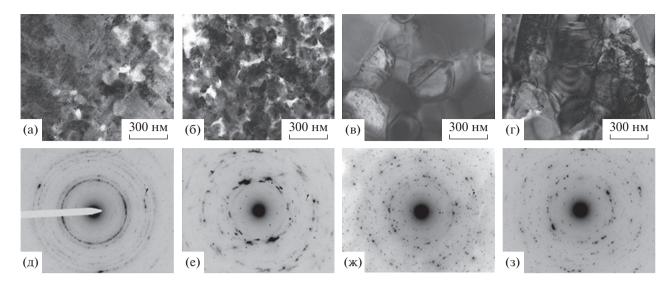


Рис. 5. Светлопольные ПЭМ-изображения УМЗ-структуры и соответствующие электронограммы сплава Cu-14Al-3Ni после КВД на 10 оборотов и изохронных отжигов (в течение 30 мин) при: 573 (а, д); 673 (б, е); 773 (в, ж); 873 К (г, з).

реакцию процесса рекристаллизации и эвтектоидного ($\alpha + \gamma_2$)-распада. При этом в основном меньшие зерна-кристаллиты на фоне более крупных рекристаллизованных отличает сильный деформационный контраст, и они остаются по размерам практически неизменными. В среднем $\langle d_3 \rangle$ близок 100 нм (см. рис. 5а). Следует отметить, что в этом случае на картинах микродифракции электронов рефлексы имели сплошное кольцевое распределение (рис. 5д). Наблюдаемые структурно-ориентационные и морфологические особенности свидетельствуют о присутствии мало- и большеугловых границ, наследуемых после КВД как ревертированным аустенитом, так и затем мартенситными фазами, присутствующими уже при КТ после ТМП в остаточной β_1 -фазе.

Увеличение температуры отжига до 673 К, судя по данным ПЭМ, привело к практически полной первичной рекристаллизации β₁-аустенита и формированию ($\beta_1 + \alpha + \gamma_2$)-триплекс-структуры в составе однородного УМЗ-аустенита при выросшем $\langle d_3 \rangle$, близком 150 нм. Зерна-кристаллиты оставались округлыми, а их границы искривленными, в структуре еще сохранялась повышенная плотность дефектов (рис. 5б). Кольцевой характер уже менее однородного распределения точечных рефлексов на картинах микродифракции КВД-сплава после отжига при 673-873 К свидетельствует о присутствии в сплаве большого количества случайных разориентировок возникших глобулярных зерен-кристаллитов (см. рис. 5е-53). При более высокой температуре изохронного отжига 773 К имело место более интенсивное укрупнение сформированных в β_1 -аустените глобулей α и γ_2 -фаз при $\langle d_3 \rangle$, близком 350 нм (рис. 5в). После отжига

при 873 К $\langle d_3 \rangle$ для фаз β_1 и γ_2 близок 400 нм (табл. 2, рис. 4в). В последнем случае изображения границ зерен-кристаллитов дуплекс-структуры ($\beta_1 + \gamma_2$) становятся еще более четкими, и виден контраст от двойников в мартенсите (см. рис. 5г). "Острые" точечные рефлексы на картинах микродифракции электронов свидетельствуют о значительной релаксации внутренних напряжений и межфазных искажений в УМЗ-структуре, образованной выделившимися фазами и мартенситом.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что изохронные отжиги, начиная от температур выше $A_{\rm f}$ в диапазоне от 473 до 873 К, приводят к рекристаллизации β_1 - $D0_3$ аустенита в КВД-сплаве Cu–14Al–3Ni и формированию достаточно однородных УМЗ-структур, при этом размеры зерен возрастают в интервале от 30 до 400 нм, соответственно (табл. 2).

Во всех случаях, начиная от низкотемпературного (ниже M_s) отжига при 373—473 K, при котором КВД-сплав испытал частичный распад мартенсита с выделением дисперсных частиц γ_2 -фазы, ее рефлексы присутствуют на полученных рентгено- и электронограммах: после отжигов при 573—773 K в результате эвтектоидного ($\alpha + \gamma_2$)-распада аустенита, при 873 K — проэвтектоидного ($\beta_1 + \gamma_2$) распада. Если при отжиге сохранялась матричная аустенитная β_1 -фаза, что имеет место для выбранных режимов, при последующем охлаждении происходило ТМП.

Данные измерений HV на половине радиуса дисков КВД сплава Cu-14Al-3Ni в зависимости от температуры отжига приведены на рис. 6. После отжига при 573 К КВД-сплав Cu-14Al-3Ni

имеет максимальные значения HV (вплоть до 5850 МПа) после одинарной закалки от 1223 К и 5550 МПа после повторной закалки от 1273 К. Повторная закалка обеспечила лучшую гомогенизацию твердого раствора сплава, чем одинарная, приводя к несколько меньшим значениям HV. Стоит отметить, что после КВД HV возросла на 1000 МПа по сравнению с твердостью в исходном закаленном состоянии. Тенденция роста HV КВД-сплава сохранилась и после применения отжигов.

Результаты измерений механических свойств на растяжение при KT сплава Cu-14Al-3Ni представлены в табл. 3. Испытания показали, что закаленный К3-сплав имел временное сопротивление ($\sigma_{\rm B}$) 620 МПа, критическое напряжение мартенситного сдвига ($\sigma_{_{\rm M}}$) 160 МПа с псевдоупругой фазовой текучестью ($\varepsilon_{\text{\tiny M}}$) до 2% и величину относительного удлинения до разрушения (δ) 7%. При некотором разупрочнении за счет создания мелкозернистого (МЗ) состояния повторная закалка сплава привела к росту б до 11%. В упрочненном УМЗ-сплаве, подвергнутом КВД при КТ, величина δ снизилась до 4%, а разрушение происходило хрупко без образования шейки. Площадка фазовой текучести при этом не фиксировалась в отличие от закаленного K3- или M3-сплава (где $\varepsilon_{_{\rm M}}$ = = 2%). Повышение температуры КВД до 423 К (на 130 К выше КТ) привело к необычайно высокому деформационному упрочнению сплава Cu-14Al-3Nі и, вместе с тем, значительному увеличению δ , которое составило 12%. В КВД-сплаве были достигнуты наиболее высокие механические характеристики. Так, предел текучести составил 1400 МПа, а предел прочности – 1450 МПа при высоком δ до разрушения (12%). Значительные изменения в механическом поведении сплава наблюдались после КВД на 10 оборотов при варьировании режимов отжигов в диапазоне темпера-

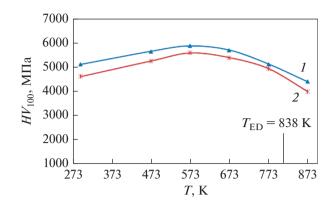


Рис. 6. Зависимость микротвердости HV сплава Cu–14Al–3Ni (кривая I — зак. от 1223 K, кривая 2 — зак. от 1273 K) от температуры отжига в течение 30 мин.

тур от 573 до 1073 K с различным временем выдержки (от 10 с до 30 мин), приводящих к созданию УМЗ-структуры (см. табл. 3).

Фрактографические исследования картины разрушения образцов после растяжения показали, что в исходном горячекованом закаленном К3-сплаве разрушение происходило хрупко, преимущественным сколом по границам зерен и крупных пакетов мартенситных кристаллов (рис. 7а). Наноразмерная зеренно-субзеренная структура после КВД на 10 оборотов изменила вид излома и характер разрушения образцов (рис. 7б).

На поверхности разрушения наблюдалось множество центров локализации деформации с образованием мелких плоских ямок и, соответственно, невысоких гребней отрыва. Это характерно для вязкого внутризеренного механизма разрушения с низкой энергией. Но средний размер ямок составил 2—5 мкм, что на два порядка превышало размер элементов УМЗ-структуры КВД-сплава. Данное обстоятельство свидетельствует об осо-

Таблица 3. Результаты механических испытаний на растяжение сплава Cu-14Al-3Ni после различных деформационно-термических обработок

No	Обработка	σ _м , МПа	σB, ΜΠ a	$\epsilon_{_{\mathrm{M}}},\%$	δ, %
1	Зак. от 1223 К	160	620	2	7
2	Зак. от 1273 К	60	400	2	11
3	КВД 10 об., (293 К)	_	820	_	4
4	КВД 10 об., (423 К)	_	1450	2	12
5	КВД + 573 К, 30 мин	120	450	2	6
6	КВД + 773 К, 30 мин	50	320	3	8
7	КВД + 1073 К, 10 с	250	900	5	13

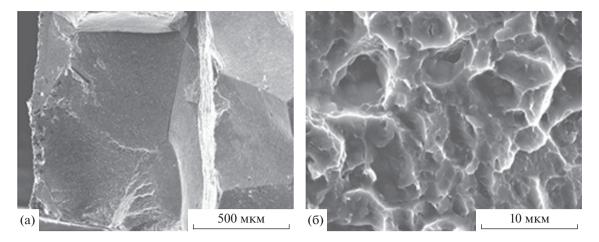


Рис. 7. РЭМ-изображения изломов горячекованного закаленного (а) и после КВД на 10 оборотов (б) сплава Cu-14Al-3Ni.

бом межкристаллитном механизме его разрушения, происходящего в основном по большеугловым границам УМЗ-структуры. Однако на два порядка меньше стал размер ячеистых фрагментов (ямок) отрыва при вязко-хрупком разрушении по сравнению с размером зерен и областей хрупкого скола в исходном КЗ-сплаве и это, очевидно, в конечном счете определило повышенную пластичность УМЗ-сплава.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как уже ранее было обнаружено [8–14], МПД эвтектоидных сплавов Cu-Al-Ni с ЭПФ является при определенных условиях эффективным методом радикального измельчения их зеренной структуры и, как следствие, пластификации. В настоящей работе показано, что КВД на большие пластические деформации обеспечивает механоиндуцированное ТМП в метастабильном аустенитном сплаве Cu-14Al-3Ni при одновременно происходящем формировании однородной наноразмерной УМЗ-структуры. Она характеризуется высокой твердостью, прочностью и большей стабильностью мартенситных фаз по отношению к обратному ТМП при нагреве. Критические температуры ТМП сплава, подвергнутого КДВ на 10 оборотов, повысились: M_s и M_f на 70 K, а A_s и A_f на 150 К. Можно сделать вывод, что рост температур обратного ТМП в цикле нагрева и последующего охлаждения при измерении $\rho(T)$ обусловлен, по данным фазового анализа, в основном эффектом гетерогенного (на границах и субграницах мартенсита) выделения ү2-фазы, ответственного, как за размерную стабилизацию мартенситных зерен-кристаллитов, так и химическую, обусловленную их обеднением по алюминию и обогащением по меди (на 1-2 ат. %, судя по данным M_s – A_f). В этом случае определить химический состав β_1 -матрицы закаленных сплавов системы Cu-Al-Ni позволяет известная концентрационная зависимость температур $TM\Pi$ от состава по меди и алюминию.

С другой стороны, при комплексном анализе методами РД, ПЭМ и РЭМ был выявлен ряд особенностей тонкой структуры и фазового состава КВД-сплава после указанных изотермических отжигов. Установлено, что при относительно низких температурах отжига (373–473 К) в КВДсплаве сохраняются мартенситные фазы. При этом фиксируется появление рефлексов у2-фазы старения и исчезновение рефлексов α'-фазы, повидимому трансформирующейся в В'-мартенсит. Напротив, отжиг при более высоких температурах (выше $A_{\rm f}$) приводит к исчезновению мартенситных фаз вследствие обратного ТМП в УМЗаустенит. В этом случае при отжиге ниже $T_{\rm эp}$ происходит эвтектоидный ($\alpha + \gamma_2$)-распад аустенитной фазы в глобулярную УМЗ триплекс-структуру, а при отжиге выше $T_{\rm эp}$ будет происходить выделение ү2-фазы с образованием дуплекс-структуры ($\beta_1 + \gamma_2$). При охлаждении до КТ и деформации возможно ТМП.

При этом важно, что последеформационные отжиги КВД-сплава сформировали структуры, способные испытывать ЭПФ и фазовую текучесть в широком диапазоне напряжений мартенситного течения $\sigma_{\rm M}$ от 50 до 450 МПа (табл. 3). В целом, мартенситная деформация, включая образование мартенситных кристаллов, раздвойникование и их переориентацию в направлении действующих сил, вносит ощутимый вклад в способность сплава испытывать пластическую деформацию. Так, например, сплав Cu-14Al-3Ni после КВД на 10 оборотов и кратковременного отжига при температуре 1073 К в течение 10 с имел относительно высокое δ (13%), что обу-

словлено комбинацией фазовой текучести ($\varepsilon_{\rm M}$) и протяженной стадии последующей пластической деформации мартенсита (табл. 3). После достижения величины $\sigma_{\rm B} = 900$ МПа наступала локализация деформации с развитием небольшого сужения [11].

выводы

- 1. Обнаружено, что мегапластическая деформация метастабильного аустенитного сплава Си—14Al—3Ni кручением под высоким давлением 6 ГПа (с числом оборотов от 1 до 10) приводит к созданию деформационно-индуцированной ультрамелкозернистой структуры мартенсита, ответственной за его высокие твердость и прочностные свойства.
- 2. Показано, что непродолжительный последующий отжиг обеспечивает сохранение ультрамелкозернистой структуры и упрочнение сплава. Наибольшие прочностные ($\sigma_{\rm B}$ до 1400 МПа) и улучшенные пластические ($\delta=12-13\%$) свойства получены в ультрамелкозернистых мартенситных сплавах при использовании после КВД на 10 оборотов кратковременного отжига при 1073 K, 10 с, или за счет повышения температуры КВД до 423 K (150°C).
- 3. Установлено, что при отжиге ниже температуры $M_{\rm s}$, инициирующем гетерогенный (проэвтектоидный) распад мартенсита в КВД-сплаве с выделением обогащенной алюминием γ_2 -фазы, сохраняются размер зерна, фазовый состав и субструктура мартенсита, но его обеднение по алюминию на 1-2 ат. % вызывает стабилизацию мартенсита и заметное повышение критических температур ТМП (на 70-150 K).
- 4. Отжиг в аустенитном состоянии выше температуры $A_{\rm f}$ в интервале 570—840 К приводит к первичной рекристаллизации, сопровождаемой гетерогенным эвтектоидным ($\alpha + \gamma_2$)-распадом β_1 -аустенита с сохранением однородной ультрамелкозернистой ($\beta_1 + \alpha + \gamma_2$)-триплекс-структуры. А выше $T_{\rm эр}$, близкой 840 К, ($\beta_1 + \gamma_2$) формируется дуплекс-структура при выделении γ_2 -нанофазы с повышенной микротвердостью сплава после ТМП при охлаждении до комнатной температуры.
- 5. По данным фрактографических исследований, сплав в ультрамелкозернистом состоянии отличает вязко-хрупкий характер разрушения с высокой дисперсностью ямок отрыва по больше-угловым границам ансамблей нанозерен, объединенных малоугловыми разориентациями.

Работа выполнена по тематике госзадания № АААА-A18-118020190116-6 ("Структура") ИФМ УрО РАН, совместной лаборатории ИФМ УрО РАН и УрФУ. Авторы благодарят УГАТУ за проведение механических испытаний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Варлимонт Х., Дилей Л.* Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра и золота. М.: Наука, 1980. 205 с.
- 2. Лихачев В.А., Кузьмин С.Л., Каменцева З.П. Сплавы с эффектом памяти формы. Ленинград: ЛГУ, 1987. 218 с.
- 3. Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю., Сэкигути Ю., Тадаки И., Хомма Т., Миядзаки С. Сплавы с эффектом памяти формы. М.: Металлургия, 1990. 224 с.
- 4. *Хачин В.Н., Пушин В.Г. Кондратьев В.В.* Никелид титана: Структура и свойства. М.: Наука, 1992. 160 с.
- 5. *Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н.* Предпереходные явления и мартенситные превращения. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 368 с.
- Dasgupta R. A look into Cu—based shape memory alloys: Present Scenario and future prospects // J. Mater. Res. 2014. V. 29. № 16. P. 1681–1698.
- 7. Sedlak P., Seiner H., Landa M., Novák V., Šittner P., Manosa L.I. Elastic Constants of bcc Austenite and 2H Orthorhombic Martensite in CuAlNi Shape Memory Alloy // Acta Mater. 2005. V. 53. P. 3643–3661.
- Lopez G.A., Lopez-Ferreno I., Kilmametov A.R., Breczewski T., Straumal B.B., Baretzky B., No M.L., San Juan J.
 Severe plastic deformation on powder metallurgy Cu–Al–Ni shape memory alloys // Mater. Today: Proceedings 2S. 2015. V. 2. P. S747–S750.
- 9. Svirid A.E., Pushin V.G., Kuranova N.N., Luk'yanov A.V., Pushin A.V., Uksusnikov A.N., Ustyugov Y.M. The structure—phase transformations and mechanical properties of the shape memory effect alloys based on the system Cu–Al–Ni // Materials Today: Proceedings. 2017. V. 4. P. 4758–4762.
- 10. Свирид А.Э., Куранова Н.Н., Лукьянов А.В., Макаров В.В., Николаева Н.В., Пушин В.Г., Уксусников А.Н. Влияние термомеханической обработки на структурно-фазовые превращения и механические свойства сплавов Cu—Al—Ni с памятью формы // Изв. вузов. Физика. 2018. Т. 61. № 9. С. 114—119.
- 11. Лукьянов А.В., Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Свирид А.Э., Уксусников А.Н., Устьогов Ю.М., Гундеров Д.В. Влияние термомеханической обработки на структурно-фазовые превращения в сплаве Cu—14Al—3Ni с эффектом памяти формы, подвергнутом кручению под высоким давлением // ФММ. 2018. Т. 119. № 4. С. 393—401.
- 12. Свирид А.Э., Лукьянов А.В., Пушин В.Г., Белослудцева Е.С., Куранова Н.Н., Пушин А.В. Влияние температуры изотермической осадки на структуру и свойства сплава Си—14 мас. % Al—4 мас. % Ni с эффектом памяти формы // ФММ. 2019. Т. 120. С. 1257—1263.
- Свирид А.Э., Лукьянов А.В., Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Макаров В.В., Пушин А.В., Уксусников А.Н. Применение изотермической осадки для мегапластической деформации beta-сплавов Cu—Al—Ni // ЖТФ. 2020. Т. 90. С. 1088—1094.
- 14. Свирид А.Э., Лукьянов А.В., Макаров В.В., Пушин В.Г., Уксусников А.Н. Влияние легирования алюминием на структуру, фазовые превращения и свойства сплавов Cu—Al—Ni с эффектом памяти формы // Челябинский физико-математический журнал. 2019. Т. 4. С. 108—117.

- 15. *Pelosin A., Riviere A.* Structural and mechanical spectroscopy study of the β'_1 martensite decomposition in Cu–12% Al–3% Ni (wt %) alloy // J. Alloys and Compounds. 1998. V. 268. P. 166–172.
- Dagdelen F., Gokhan T., Aydogdu A., Aydogdu Y., Adiguzel O. Effect of thermal treatments on transformation behavior in shape memory Cu–Al–Ni alloys // Mater. Letters. 2003. V. 57. P. 1079–1085.
- 17. Li Z., Pan Z.Y., Tang N., Jiang Y.B., Liu N., Fang M., Zheng F. Cu—Al—Ni—Mn shape memory alloy processed by mechanical alloying and powder metallurgy // Mater. Science and Engineering A. 2006. V. 417. P. 225–229.
- 18. Suresh N., Ramamurty U. Aging response and its effect on the functional properties of Cu–Al–Ni shape mem-

- ory alloys // J. Alloys and Compounds. 2008. V. 449. P. 113–118.
- 19. *Dar R.D., Yan H., Chen Y.* Grain boundary engineering of Co–Ni–Al, Cu–Zn–Al, and Cu–Al–Ni shape memory alloys by intergranular precipitation of a ductile solid solution phase // Scripta materialia. 2016. V. 115. P. 113–117.
- 20. La Roca P., Isola L., Vermaut Ph., Malarria J. Relationship between grain size and thermal hysteresis of martensitic transformations in Cu-based shape memory alloys // Scripta Mater. 2017. V. 135. P. 5–9.
- 21. Zhang X., Zhao X, Wang F, Qingsuo L., Wang Q. Microstructure, mechanical properties and shape memory effect of Cu−Hf−Al−Ni alloys // Mater. Sci. Tech. 2018. V. 34. № 12. P. 1497–1501.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАШЕНИЯ И ЛИФФУЗИЯ

УЛК 669.29:620.186.8

МЕХАНИЗМ ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ ДИФФУЗИИ И ЗЕРНОГРАНИЧНАЯ СЕГРЕГАЦИЯ ⁵⁷Со В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ НИОБИИ

© 2021 г. В. В. Попова, *, Е. В. Осинникова

 a Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: vpopov@imp.uran.ru Поступила в редакцию 29.04.2021 г. После доработки 11.05.2021 г.

Принята к публикации 12.05.2021 г.

Методом эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии исследованы механизм зернограничной диффузии и зернограничная сегрегация ⁵⁷Со в поликристаллическом ниобии. Показано, что атомы Со диффундируют по границам зерен ниобия по межузельному механизму. Проанализирована температурная зависимость относительных интенсивностей спектральных линий. Определен коэффициент зернограничной сегрегации Со в Nb. Проведено сравнение полученных данных с результатами выполненных ранее исследований зернограничной диффузии и сегрегации Sn в Nb.

Ключевые слова: границы зерен, мессбауэровская спектроскопия, зернограничная диффузия и сегрегация

DOI: 10.31857/S0015323021090102

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы был выполнен большой объем исследований границ зерен и приграничных областей кристаллитов в ряде поли- и нанокристаллических металлов с использованием эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии [1—9].

Метод исследования границ зерен и приграничных областей, основанный на использовании ускоренной диффузии по границам зерен в сочетании с эмиссионной мёссбауэровской спектроскопией, был разработан в лаборатории диффузии ИФМ Кайгородовым и Клоцманом [1].

При использовании этого метода атомы мессбауэровского изотопа вводятся в исследуемый материал диффузионным путем при таких условиях диффузионного отжига, когда объемная диффузия подавлена, и возможна только зернограничная диффузия. Это обеспечивает преимущественную локализацию атомов мёссбауэровского изотопа в границах зерен. Регистрируемое γ-излучение дает информацию о состоянии мессбауэровских атомов.

Этот метод исследования границ зерен и приграничных областей кристаллитов позволяет оценить зернограничную сегрегацию, определить механизм зернограничной диффузии и оценить некоторые другие параметры.

Ранее механизм зернограничной диффузии и зернограничная сегрегация в ниобии были иссле-

дованы с использованием мёссбауэровского изотопа $^{119}\,\mathrm{m}\mathrm{Sn}$ [10, 11].

Целью настоящей работы было исследование механизма зернограничной диффузии и сегрегации в поликристаллическом Nb методом эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии на ядрах ⁵⁷Со и сравнение полученных результатов с данными, полученными ранее при мёссбауэровских исследованиях границ зерен с использованием радиоизотопа ^{119 m}Sn.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили на образцах поликристаллического ниобия номинальной чистоты 99.98%.

Перед приготовлением образцов для последующих мёссбауэровских исследований образцы подвергали стабилизирующему отжигу при температуре 850°С в течение 1 ч. Размер кристаллитов после такого отжига составлял ~150 мкм. Гистограмма распределения зерен по размерам приведена на рис. 1.

При приготовлении образцов-источников на поверхность образца электролитически наносили мессбауэровский радионуклид 57 Co. Затем образец отжигали при температуре 300° C ($0.21T_{\text{пл}}$) в течение 10 ч. Оценка с использованием данных [12] о коэффициенте объемной диффузии Co в Nb

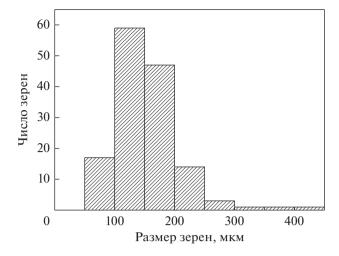


Рис. 1. Гистограмма распределения зерен по размерам в образце Nb.

показывает, что при таком режиме отжига глубина проникновения атомов Со в объем Nb составляет ~ 0.0002 нм. Следовательно, при таком режиме отжига объемная диффузия Со в Nb подавлена и возможна только диффузия по границам зерен.

Помимо зернограничного источника, был приготовлен объемный (эталонный) мёссбауэровский источник. Отличие состояло в том, что в качестве образца в этом случае был взят монокристалл Nb. Диффузионный отжиг монокристалла ниобия с нанесенным на его поверхность радионуклидом ⁵⁷Со проводили при температуре 1000°С в течение 4 ч.

Последний этап приготовления образцов-источников состоял в удалении непродиффундировавшего изотопа с поверхности и снятии тонкого поверхностного слоя, в который атомы радиоизотопа могли проникнуть не в результате диффузии вдоль высокоугловых границ зерен, а по дислокациям и малоугловым границам. Снятие поверхностного слоя необходимо еще и потому, что при электролитическом нанесении радионуклида и последующем отжиге на поверхности возможно образование новых фаз, что затрудняет разложение спектра и его интерпретацию. С этой проблемой сталкивались авторы работы [13] при эмиссионных мёссбауэровских исследованиях границ зерен в поликристаллической меди.

Измерение мёссбауэровских спектров осуществляли на мёссбауэровском спектрометре MS-1101E с резонансным детектором БДГРС-2А-Fe. После измерения спектра образца поликристаллического Nb, подвергнутого диффузионному отжигу при температуре 300°C, проводили диффузионные отжиги при более высоких температурах (до 650°C) в течение 2 ч с последующим снятием спектров.

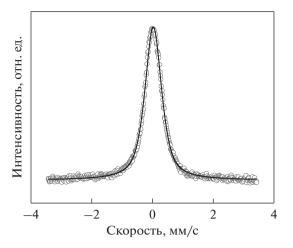


Рис. 2. Эмиссионный мёссбауэровский спектр эталонного источника 57 Co(57 Fe) в монокристалле Nb.

Обработку результатов мёссбауэровских исследований проводили с помощью программы обработки мессбауэровских спектров "Univem MS".

В случае эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии образец является источником γ -квантов. Поэтому измеряли изомерный сдвиг поглотителя, который находился в резонансном детекторе, по отношению к источнику. После этого производили пересчет на поглотитель 57 Fe в α -Fe, и везде далее приводятся значения изомерного сдвига 57 Fe в α -Fe по отношению к образцу-источнику.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эмиссионный мёссбауэровский спектр эталонного источника, снятый с образца монокристаллического Nb, приведен на рис. 2. Этот спектр представляет собой монолинию с изомерным сдвигом 0.01 мм/с, что согласуется с литературными данными [14, 15].

Примеры эмиссионных мёссбауэровских спектров ⁵⁷Co (⁵⁷Fe), снятых с образцов поликристаллического Nb после диффузионного отжига при различных температурах, представлены на рис. 3. Видно, что при всех температурах отжига в эмиссионных спектрах присутствует две компоненты. Причина появления двух линий в зернограничных мёссбауэровских спектрах была установлена в предыдущих исследованиях [8].

Изомерный сдвиг одной из компонент (компоненты 1) значительно отличается от значений изомерного сдвига для атомов мёссбауэровского изотопа, расположенных в регулярной решетке ниобия. Это свидетельствует о том, что атомы, формирующие эту линию, расположены в сильно искаженных областях границ зерен. Относительная интенсивность этой линии уменьшается с по-

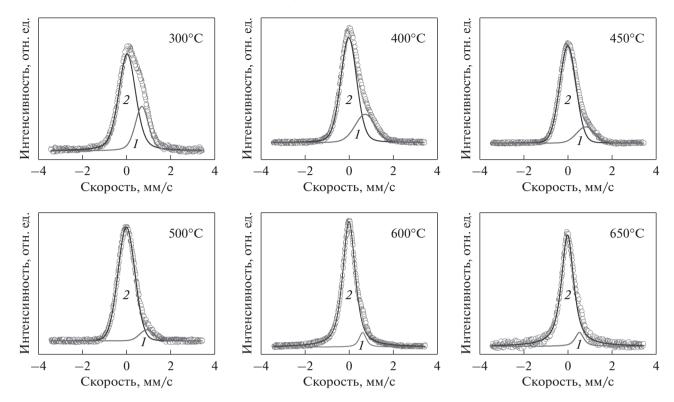


Рис. 3. Эмиссионные мёссбауэровские спектры 57 Co(57 Fe) в поликристаллическом Nb после различных температур отжига. Цифры у спектральных линий указывают номер компоненты.

вышением температуры. Это объясняется диффузией атомов Со из границ зерен в объем кристаллитов.

Изомерный сдвиг второй линии (компонента 2) близок к изомерному сдвигу атомов мёссбауэровского изотопа в регулярной решетке Nb. Эту линию формируют атомы мёссбауэровского изотопа, локализованные в приграничных областях кристаллитов.

Результаты атомистического моделирования зернограничной диффузии показывают, что в отличие от объемной диффузии, при диффузии элементов замещения по границам зерен может реализовываться не только вакансионный, но и междоузельный механизм диффузии [16].

В работе [8] было показано, что на основании эмиссионных мёссбауэровских исследований можно определить механизм зернограничной диффузии.

Если изомерный сдвиг зернограничной линии (компоненты 1) превышает изомерный сдвиг объемной линии (компоненты 2), это означает, что электронная плотность на ядрах атомов мёссбауэровского изотопа, расположенных в границах зерен, больше, чем на ядрах атомов в объеме. Это показывает, что диффузия по границам зерен протекает по междоузельному механизму. Напротив, если изомерный сдвиг зерногранич-

ной линии меньше, чем объемной, т.е. электронная плотность на ядрах атомов в границах зерен меньше, чем в объеме, то это свидетельствует о вакансионном механизме зернограничной диффузии.

В работе [8] было показано, что междоузельный механизм зернограничной диффузии реализуется, если размер диффундирующих атомов заметно меньше размеров атомов матрицы. Если же размер диффундирующих атомов больше или близок к размеру атомов матрицы, то реализуется вакансионный механизм зернограничной диффузии.

Радиус атомов Со (0.125 нм) существенно меньше радиуса атомов Nb (0.145 нм) [17]. Поэтому можно было ожидать, что зернограничная диффузия Со в Nb протекает по междоузельному механизму. Как видно из рис. 3, изомерный сдвиг зернограничной линии (компоненты 1) больше, чем объемной (компоненты 2). Это доказывает, что зернограничная диффузия Со в Nb протекает по междоузельному механизму.

Противоположная ситуация имеет место в случае зернограничной диффузии олова в ниобии: радиус атомов олова (0.158 нм) больше, чем ниобия (0.145 нм) [17]. Поэтому можно было ожидать, что в этом случае зернограничная диффузия олова в ниобии будет протекать по вакансионному механизму. В работах [10, 11] это предположение было подтверждено на основании проведен-

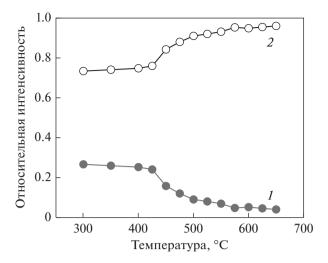


Рис. 4. Зависимости относительных интенсивностей спектральных линий от температуры отжига. Цифры у кривых обозначают номер компоненты спектра.

ных мёссбауэровских исследований. При анализе результатов мессбауэровских исследований мы будем опираться на уточненную модель зернограничной диффузии, учитывающую наличие приграничных слоев равновесного состава, предложенную в работах [18, 19]. Согласно этой модели, при низких температурах, когда объемная диффузия заморожена, атомы, диффундирующие по границам зерен, частично переходят в приграничный моноатомный слой равновесного состава в результате протекания реакции на поверхности раздела между границей зерна и окружающей матрицей. Этим, в частности, объясняется наличие двух линий в зернограничных мёссбауэровских спектрах. При более высоких температурах возможна объемная диффузия из границы в приграничные области кристаллитов.

На рис. 4 приведены зависимости относительных интенсивностей спектральных линий от температуры отжига. На этих зависимостях обнаруживаются два участка. На низкотемпературном участке относительные интенсивности спектральных линий меняются относительно слабо. По-видимому, это объясняется тем, что при этих температурах возможно только перераспределение диффундирующих атомов между границей зерна и приграничными слоями равновесного состава, а диффузия из границы зерна в объем кристаллитов отсутствует.

Согласно [17, 18], на этой стадии коэффициент зернограничной сегрегации связан с относительными интенсивностями спектральных линий следующим соотношением:

$$s = \frac{I_1}{I_2},\tag{1}$$

где s — коэффициент зернограничной сегрегации, а I_1 и I_2 — относительные интенсивности компонент 1 и 2 соответственно.

В результате обработки полученных экспериментальных результатов было получено следующее выражение для температурной зависимости коэффициента зернограничной сегрегации Со в Nb:

$$s = 0.18_{\pm 0.03} \times \exp\left(\frac{3300 \pm 100}{RT}\right),$$
 (2)

где R — универсальная газовая постоянная, а T — абсолютная температура.

Высокотемпературный участок, для которого характерна более резкая зависимость относительных интенсивностей спектральных линий от температуры, соответствует началу диффузии примесных атомов в объем кристаллитов.

Коэффициент объемной диффузии кобальта в ниобии равен [12]:

$$D_{\text{Co}}^{\text{Nb}} = 0.11 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{274100}{RT}\right), \, \text{m}^2/\text{c}.$$
 (3)

Глубину проникновения Со в объем Nb можно оценить с помощью выражения

$$x = \sqrt{Dt},\tag{4}$$

где t — время отжига.

С помощью этого выражения была рассчитана глубина проникновения Со в Nb в процессе диффузионного отжига (табл. 1).

Как видно из таблицы, при температурах 300—575°С объемная диффузия кобальта в ниобии подавлена: расчетная глубина проникновения не превышает 1 нм. В то же время данные мессбауэровских исследований показывают, что уже начиная с 450°С имеет место диффузия атомов Со в объем кристаллитов. Подобный эффект наблюдался в предыдущих мессбауэровских исследованиях зернограничной диффузии [2–4, 9–11]. В работе [20] этот эффект был объяснен наличием приграничных зон ускоренной диффузии, ширина которых составляет ~1 нм. На примере диффузии Со в W было показано, что эффективный коэффициент диффузии в этих зонах значительно

Таблица 1. Расчетная глубина проникновения Со в Nb в результате объемной диффузии за время диффузионного отжига при исследуемых температурах

T, °C	300	350	400	425	450	475	500	525	550	575	600	625	650
X, HM	0.0002	0.001	0.006	0.015	0.03	0.07	0.15	0.29	0,54	0.97	1.7	2.8	4.7

превышает коэффициент объемной диффузии, но при этом более, чем на 10 порядков меньше коэффициента зернограничной диффузии. Поэтому, несмотря на высокие значения коэффициента диффузии в этих зонах, мы склонны полагать, что диффузия в них протекает по вакансионному механизму. В пользу этого говорят и данные мёссбауэровских исследований, которые показывают, что атомы, диффундирующие в эти области, находятся в позициях, аналогичных позициям замещения в регулярной решетке.

С этой точки зрения наблюдаемую температурную зависимость относительных интенсивностей спектральных линий можно объяснить следующим образом. При отжиге вплоть до температуры 425°C имеет место только перераспределение атомов Со между границей зерна и приграничными слоями равновесного состава. Начиная с температуры 450°C становится возможной диффузия в приграничных зонах ускоренной диффузии. Следствием этого является уменьшение относительной интенсивности зернограничной линии (компоненты 1) и увеличение относительной интенсивности объемной линии (компоненты 2). Выше 550°C относительные интенсивности спектральных линий уже почти не меняются. Это объясняется тем, что приграничные области уже насыщены кобальтом, а обычная объемная диффузия все еще в значительной степени подавлена.

Представляет интерес сравнить результаты настоящего исследования и изучения зернограничной диффузии и сегрегации ^{119 m}Sn в поликристаллическом ниобии, выполненного в работах [10, 11]. Это сравнение показывает, что коэффициент зернограничной сегрегации Sn в Nb значительно больше, чем Со, и резко зависит от температуры. Отметим также, что диффузия Со из границ зерен Nb в приграничные области фиксируется уже при 450°С, тогда как диффузия Sn из границ зерен Nb наблюдалась только начиная с 601°С. Это объясняется более медленной скоростью диффузии Sn в Nb по сравнению с Со. Это видно из сравнения коэффициентов объемной диффузии Со и Sn.

Коэффициент объемной диффузии Sn в Nb равен [21]:

$$D_{\rm Sn}^{\rm Nb} = 0.14 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{330300}{RT}\right), \, \text{m}^2/\text{c}.$$
 (5)

Используя выражения (3) и (5) для коэффициентов объемной диффузии Со и Sn в Nb, можно показать, что значение коэффициента диффузии Со в Nb при 450°С очень близко к значению коэффициента диффузии Sn в Nb при температуре 600°С. Естественно ожидать, что подобное соотношение будет справедливо и для эффективных коэффициентов диффузии в приграничных областях кристаллитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии на ядрах ⁵⁷Co(⁵⁷Fe) исследован механизм зернограничной диффузии и зернограничная сегрегация Со в Nb. Показано, что Со диффундирует по границам зерен Nb по межузельному механизму.

Установлена температурная зависимость коэффициента зернограничной сегрегации Co в Nb.

Показано, что диффузия Со из границ зерен в приграничные области кристаллитов начинается при температурах, когда объемная диффузия еще подавлена. Это объясняется наличием узких приграничных зон ускоренной диффузии.

Проведено сравнение зернограничной диффузии и сегрегации Со и Sn в Nb. Продемонстрировано, что они диффундируют по границам зерен Nb по разным механизмам, что объясняется различием их атомных размеров. Показано, что Sn более склонно к зернограничной сегрегации в Nb, чем Co.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-13-00063, https://rscf.ru/project/21-13-00063.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кайгородов В.Н., Клоцман С.М. Ядерный гамма-резонанс на ядрах железа-57, находящихся на границах зерен меди // Письма в ЖЭТФ. 1978. Т. 28. № 6. С. 386—388.
- 2. *Kaigorodov V.N., Klotsman S.M.* Impurity states in the grain boundaries and adjacent to them crystalline regions // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. № 14. P. 9374–9399.
- 3. *Кайгородов В.Н., Клоцман С.М., Жеребцов Д.В.* Типы и свойства состояний, локализованных вне ядра областей сопряжения кристаллитов и заселяемых при межкристаллитной диффузии ⁵⁷Со в поликристаллическом хроме // ФММ. 1998. Т. 85. № 3. С. 142—151.
- 4. *Кайгородов В.Н., Клоцман С.М., Жеребцов Д.В.* Сегрегации комплексов вакансия примесь внедрения в поликристаллическом тантале // ФММ. 1998. Т. 86. № 1. С. 100—114.
- 5. Попов В.В., Грабовецкая Г.П., Сергеев А.В., Мишин И.П. ЯГР-спектроскопия границ зерен субмикрокристаллического молибдена, полученного интенсивной пластической деформацией // ФММ. 2008. Т. 106. № 5. С. 507—511.
- Popov V.V., Popova E.N., Sergeev A.V., Stolbovsky A.V., Valiev R.Z., Kazihanov V.U. Structure and properties of grain boundaries in submicrocrystalline W obtained by severe plastic deformation // Defect and Diffusion Forum. 2009. V. 283–286. P. 629–638.
- Попов В.В. Эмиссионная мессбауэровская спектроскопия границ зерен поликристаллической меди // ФММ. 2012. Т. 113. № 9. С. 930–934.

- Popov V.V. Mössbauer spectroscopy of interfaces in metals // Phys. Met. Metallogr. 2012. V. 113. № 13. P. 1257–1289.
- Попов В.В., Сергеев А.В. Эмиссионная мессбауэровская спектроскопия границ зерен поликристаллического молибдена // ФММ. 2015. Т. 116. № 4. С. 400–407.
- Kaigorodov V.N., Popov V.V., Popova E.N., Pavlov T.N., Efremova S.V. Mössbauer investigation of Sn diffusion and segregation in grain boundaries of polycrystalline Nb // J. Phase Equilibria and Diffusion. 2005. V. 26. № 5. P. 510–515.
- 11. Попов В.В., Кайгородов В.Н., Попова Е.Н., Столбовский А.В. Эмиссионная мёссбауэровская спектроскопия границ зерен поли- и нанокристаллического ниобия // РАН. Сер. физическая. 2007. Т. 71. № 9. С. 1280—1284.
- 12. *Ablitzee D*. Diffusion of niobium, iron, cobalt, nickel and copper in niobium // Philosoph. Magazine. 1977. V. 35. № 5. P. 1239–1256.
- 13. Schnetweiss O, Čermák J., Turek I., Lejček P. Investigations of grain boundaries in copper using emission Mössbauer spectroscopy // Hyperfine Interactions. 2000. V. 126. P. 215–218.

- 14. *Ingalls R., Drickamer H.G., De Pasqualki G.* Isomer shift of Fe⁵⁷ under pressure // Phys. Rev. 1967. V. 155. № 2. P. 165–170.
- 15. Mossbauer Effect Data Center (www.unca.edu/medc).
- Suzuki A., Mishin Y. Atomistic Modeling of Point Defects and Diffusion in Copper Grain Boundaries // Interface Sci. 2003. V. 11. P. 131–148.
- 17. Физические величины: Справочник / Под. ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- 18. *Попов В.В.* Модель зернограничной диффузии, учитывающая наличие приграничных слоев равновесного состава // ФММ. 2006. Т. 102. № 5. С. 485–493.
- Popov V.V. Analysis of possibilities of Fisher's model development // Solid State Phenomena. 2008. V. 138. C. 133–144.
- 20. Попов В.В., Сергеев А.В., Архипова Н.К., Истомина А.Ю. Определение параметров зернограничной диффузии и сегрегации Со в W с использованием уточненной модели зернограничной диффузии //ФММ. 2011. Т. 112. № 3. С. 273—284.
- 21. Askill J. Tracer Diffusion of Sn113 in Niobium // Phys. Status Solidi. 1965. V. 9. P. K167–K168.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 539.4.015

ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СУПЕРСПЛАВА ИНКОНЕЛЬ 625, ПОЛУЧЕННОГО ПРЯМЫМ ЛАЗЕРНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ МЕТАЛЛА

© 2021 г. Синчен Ван^{а, b}, Чанюнь Чен^{а, b, *}, Ланьлань Цинь^b, Минь Чжан^{а, b}

^аГлавная лаборатория передовых промышленных технологий в Цзиансу, Хуайиньский Технологический Институт, Хуайань, 223001 Китай

^b Исследовательский центр лазерной обработки, Факультет электромеханического машиностроения, Государственный университет Сучжоу, Сучжоу, 215131 Тайвань

> *e-mail: 503047820@qq.com Поступила в редакцию 13.12.2020 г. После доработки 08.03.2021 г.

Принята к публикации 18.05.2021 г.

Изучены микроструктура и механическое поведение суперсплава Инконель 625, изготовленного по аддитивной технологии послойного синтеза методом прямого лазерного осаждения металла (DLMD), а затем подвергнутого термической обработке отжигом при трех различных температурах (1000, 1100, 1200°C). В исследовании объекты цилиндрической формы были изготовлены с помощью мощного импульсно-волнового оптоволоконного лазера, что позволило добиться их высокого качества — без трешин, ошибок упаковки на границах сопряжения или пористости. Для анализа микроструктуры полученных образцов были использованы сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия. Было установлено, что выделение некоторых фаз Лавеса в междендритных областях явилось результатом сегрегации ниобия и молибдена. Для исследования термической стабильности дендритной морфологии были проведены отжиги при температурах от 1000 до 1200°C. Выделились карбиды двух типов: эллипсоидальной формы — карбиды NbC и блочного вида — Nb(Ti)C. Более того, морфология фазы Лавеса изменялась от неправильной формы крупных частиц до мелкодисперсной блочной или стержневидной формы. С повышением температуры отжига от 1000 до 1200°С, указанная фаза Лавеса частичное растворяется в у-Ni матрице, что приводит к формированию крупных рекристаллизованных зерен. Результаты испытаний на растяжение показали, что после отжига сплав имеет более высокие предел прочности при растяжении и относительное удлинение в сравнении со значениями для образцов после DLMD-синтеза.

Ключевые слова: никелевый суперсплав, прямое лазерное нанесение металла, аддитивная технология, микроструктура, термообработка

DOI: 10.31857/S0015323021090126

введение

Суперсплав на основе никеля Инконель 625 широко используется в различных областях, таких как аэронавтика, аэрокосмическая, морская, химическая и нефтехимическая промышленность. Этот сплав показал высокую прочность, отличную коррозионную стойкость и высокую термостойкость — характеристики, которые могут быть использованы в приложениях, требующих экстремальной устойчивости к ползучести [1, 2].

Сплав Инконель 625 получают с помощью обычной технологии ковки, прокатки, литья или экструзии. Он также может быть изготовлен по новой распространенной аддитивной технологии (3D-печати), предполагающей многочисленные преимущества по сравнению с обычным произ-

водственным процессом с точки зрения изготовления изделий сложной или почти точной формы и т.д. Для металлов существуют две распространенные технологии аддитивного производства на основе использования лазера, включая селективное лазерное плавление в слое порошка (SLM) и прямое лазерное нанесение металла (DLMD). Как SLM, так и DLMD способы позволяют производить полностью функциональные детали непосредственно из металлического порошка на основе системы автоматизированного проектирования (САD) без специальной оснастки. В исследованиях многие ученые сосредоточены на анализе феноменологии процесса, а также на влиянии параметров обработки на получение плотных компонентов [3-8]. Например, Sateesh и др. [6] изготовили SLM суперсплав Инконель 625 и изучили взаимодействие различных параметров в плане их влияния на точность размеров изделия, микротвердость и плотность сплава. Carter и др. [7] в основном сосредоточили свое внимание на плотности энергии, чтобы получить образцы из сплава Инконель 625 с относительной плотностью 100%.

Чрезвычайно высокие скорости затвердевания, присущие SLM, приводят к образованию тонкой дендритной структуры и подавлению макросегрегаций с образованием крупных фаз Лавеса или карбидов, что может отрицательно сказаться на механических свойствах [9-12]. Микроструктура, полученная методом лазерного поверхностного плавления, находится вне равновесия, и необходимо проведение термической обработки для гомогенизации микроструктуры, снижения уровня остаточных напряжений и устранения микропористости, связанной с технологией, с целью улучшения механических свойств [9-11]. Термическая обработка сплава Инконель 625 может способствовать образованию различных выделений, таких как фазы Лавеса и карбиды, которые могут повлиять на его механические свойства [13, 14]. Например, Kreitcberg и др. [13] изучили влияние различных термических обработок и горячего изостатического прессования на микроструктуру и механические свойства сплава Инконель 625, полученного лазерным плавлением порошка. В их работе были проведены отжиг для снятия напряжений, рекристаллизационный отжиг и низкотемпературная обработка на твердый раствор. Кроме того, образцы на растяжение из сплава Инконель 625, изготовленные методом SLM и подвергнутые различным обработкам, таким как отжиг для снятия напряжений, низкотемпературная обработка на твердый раствор и горячее изостатическое прессование, были испытаны при комнатной температуре и при 760°С [14].

Для изучения влияния различных упорядоченных фаз и их роста на свойства при растяжении при комнатной температуре и поведение при разрушении суперсплава Инконель 625 образцы этого сплава выдерживали изотермически при 540. 700 и 850°C в каждом случае в течение 10, 100 и 1200 ч [15]. Характеристики упорядоченных фаз $Ni_2(Cr, Mo), \gamma''$ и δ изучали с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Было обнаружено, что первичные карбиды ответственны за зарождение пустот, приводящих к появлению больших ямочек на поверхности разрушения суперсплава Инконель 625, в котором матрица представляет собой твёрдый раствор. Фазы $Ni_2(Cr, Mo)$ и γ' как на стадии их формирования, так и в ходе последующего роста при 540°C, были ответственны за увеличение прочности без значительного снижения пластичности. Выделение δ-фазы, после 1200 ч изотермической выдержки при 850°C, способствует формированию поверхности излома аналогичной поверхности излома сплава, в котором после 1200 ч изотермической выдержки при 700° С выделилась γ "-фаза.

Недавние сообщения показали, что быстрый нагрев и высокая скорость охлаждения приводят к направленному росту зерен, а затем к образованию столбчатых зерен вытянутой формы [16–18]. Направление роста зерен в основном перпендикулярно подложке, и, тем самым, наблюдается анизотропия направления роста. Как для процесса SLM, так и для процесса DLMD изготовленные по аддитивной технологии детали демонстрируют сильную анизотропию текстуры, которая оказывает значительное влияние на механические свойства. В зависимости от промышленного применения и амплитуды и направлений механических нагрузок острая текстура в этих деталях может снизить механическое сопротивление при эксплуатации с появлением внезапного хрупкого разрушения материала. Поэтому необходимо изучить влияние термической обработки на микроструктуру и свойства деталей, произведенных по технологиям SLM и DLMD. Dinda и др. [18] изучали влияние термообработки на дендритную микроструктуру сплава Инконель 625, изготовленного по DLMD технологии. Было обнаружено, что микроструктура имеет столбчатую дендритную природу, структура росла эпитаксиально от подложки. Авторами [18] была исследована термическая стабильность дендритной структуры в диапазоне температур 800-1200°С. Они обнаружили, что дендритная микроструктура может быть изменена только в результате обработки при температуре выше 1000°C, после которой для структуры характерны рекристаллизованные равноосные зерна.

На сегодняшний день опубликовано лишь несколько работ по механическим свойствам и микроструктуре термически обработанных образцов из суперсплава Инконель 625, изготовленных по технологии DLMD. Например, плотная ячеистодендритная структура, содержащая карбиды типа MC, $M_{23}C_6$ и M_6C , была обнаружена методом рентгеновской дифракции после лазерного осаждения металла. Испытания на сжатие вдоль и перпендикулярно направлению аддитивной сборки показывают незначительную анизотропию сопротивления на излом [19]. Когда температура обработки на твёрдый раствор достигала 1200°C, статическая рекристаллизация протекала более полно. Результаты испытаний на растяжение показали, что показатели относительного удлинения и деформационного упрочнения суперсплава Инконель 625 улучшались по мере роста температуры обработки на твердый раствор, в то же время предел текучести снижался. Это указывает на то, что способность к равномерной пластической деформации усиливается с повышением температуры обработки на твердый раствор. Снижение предела текучести было обусловлено уменьшением плот-

Таблица 1. Химический состав порошка Inconel 625 (вес. %)

Хим.элемент	Ni	Cr	Mo	Nb	Ti	Al	С
Состав	64.57	22.69	8.72	3.54	0.2	0.16	0.1

ности дислокаций. Увеличение показателя деформационного упрочнения задерживало появление шейки, а растворение фазы Лавеса приводило к увеличению пластичности.

Мы рассматриваем данную работу как логическое продолжение наших предыдущих исследований по влиянию различных обработок на микроструктуру, текстуру и механические свойства (на растяжение) образцов из суперсплава Инконель 625, полученных аддитивным методом [20]. Работа проведена с целью достижения более глубокого понимания взаимосвязей между микроструктурой и механическими свойствами исследуемого сплава, в первую очередь, при различных температурах отжига.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Использовали находящийся в свободном доступе порошок марки Inconel 625 (Höganäs, Halmstad, Швеция). Химический состав приведен в табл. 1. Никель и хром в составе сплава Inconel 625 обеспечивают его устойчивость по отношению к окислительной среде, а никель и молибден — то же в условиях других агрессивных сред. Между тем молибден способен предотвратить точечную и щелевую коррозию, а ниобий повышает стабильность сплава к межкристаллитной коррозии при сварке [4].

На рис. 1а представлены морфология и размер частиц порошка, изображение получено с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ). Форма частиц порошка почти сферическая с небольшими отклонениями, а размер частиц составляет 38—186 мкм. На рис. 16 можно видеть изображение внутренней, микродендритной струк-

туры частиц порошка сплава Инконель 625, с присутствием характерной для них аустенитной у фазы. Система прямого лазерного осаждения металлов модели Huffman HP150 (Huffman Corporation, Кловер, Южная Каролина, США) оснащена иттербиевым оптоволоконным лазером мощностью 2000 Вт непрерывного действия. Образцы в виде полых цилиндров (с внешним диаметром 13 мм, внутренним диаметром 9 мм, высотой 6-9 мм) были изготовлены для изучения микроструктуры. Для проведения испытаний на прочность при растяжении были также изготовлены образцы размерами $60 \times 50 \times 13$ мм. Значения производственных DLMD технологических параметров представлены в табл. 2. Для эффективности контроля за процессом изготовления, были предусмотрены: (і) система автоматической подачи порошка марки Twin Sulzer; (ii) сборочная платформа, (ііі) компьютеризированная система отслеживания сборки. В качестве защитного газа, в струе которого осуществлялась подача порошка, был выбран аргон. Использована двунаправленная стратегия сканирования с поворотом лазерного луча на 90° после каждого слоя осаждения.

Для изучения влияния последующей термической обработки на микроструктуру, DLMD-образцы отжигали при 1000, 1100 и 1200°С в каждом случае в течение 1 ч, а затем охлаждали с печью. Скорость нагрева в печи составляла 8 К мин $^{-1}$, а скорость охлаждения — 68 К мин $^{-1}$. РЭМ-анализ структуры (микроскоп Hitachi SU-5000) проводили на горизонтальной (x—y сечение) и вертикальной (z—x сечение) гранях цилиндрических образцов (рис. 26) после различных термообработок и в исходном состоянии. Оценку микроструктуры после испытаний на растяжение проводили вблизи поверхности разрушения.

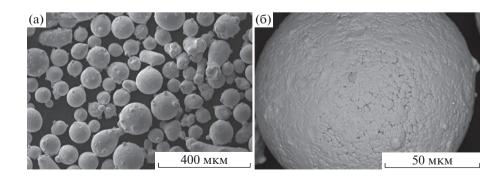


Рис. 1. РЭМ-изображение порошка Inconel 625, использованного в DLMD процессе: (а) морфология частиц и (б) микродендритная микроструктура.

Таблица 2. DLMD технологические параметры

	_
Параметр	Величина
Мощность, Вт	650
Скорость сканирования, мм мин $^{-1}$	350
Скорость подачи порошка, г мин $^{-1}$	6
Люфт по оси z , мм	0.2
"Глубина" дефокусировки, мм	-0.8
Диаметр лазерного пятна, мм	1.33

РЭМ-наблюдение выделившихся фаз проводили в двух режимах визуализации изображений: во вторичных (SE) и обратно рассеянных (BSE) электронах, а также с привлечением энерго-дисперсионного рентгеновского анализа. Образцы полировали и травили в реагенте состава $10\,$ мл $HNO_3\,$ и $30\,$ мл HCl. Горизонтальная плоскость, перпендикулярная направлению построения образца — плоскость $A\,$ ($x-y\,$ сечение), и вертикальная плоскость, параллельная направлению построения — плоскость $B\,$ ($x-z\,$ сечение), были изучены с целью их микроструктурной аттестации.

Выделившиеся фазы были идентифицированы с привлечением ПЭМ-микроскопа F20, при ускоряющем напряжении 200 кВ. Тонкие фольги были приготовлены посредством их вырезки, механической полировки и утонения до толщины около 100—400 нм с помощью бомбардировки сфокусированным ионным (Ва⁺) пучком. Образ-

цы для испытаний на растяжение были выточены из прямоугольной формы брусков так, как это показано на рис. 2в. Образцы были ориентированы параллельно плоскости В. Для обеспечения статистической достоверности, испытывали, по меньшей мере, по три образца в одинаковом состоянии. Микротвердость образцов по Виккерсу измеряли на твердомере модели HXD-1000TMC/LCD. Измерения производили с нагрузкой на индентор в 300 грамм (силы), а время экспозиции при замере микротвердости составляло 10 с. Прибор, использованный в этом эксперименте, представлял собой нанотвердомер производства фирмы Swiss CSM Instruments, оснащенный испытательным модулем NHT². Максимальная использованная нагрузка на индентор составила 500 мН, время нагружения – 30 с, нагрузка не снималась 10 с, а время разгрузки составило 30 с. Испытания на растяжение проводили с помощью универсального растягивающего компрессора (RGM-4100). скорость растяжения при нагрузке составляла 0.5 MM MUH^{-1} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика микроструктуры

На рис. 3 и 4 представлены РЭМ-изображения структуры для всех образцов в их продольном (плоскость В), а также горизонтальном (плоскость А) сечениях. О типичных дендритах в микроструктуре осажденных образцов в исходном со-

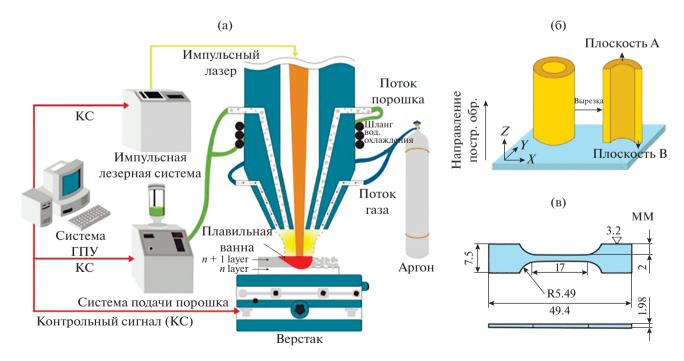


Рис. 2. (а) Схематическая иллюстрация использованной в работе установки для DLMD процесса; (б) плоскости A и B отмечены на DLMD образце из суперсплава Inconel 625; (в) геометрия образцов для испытаний на растяжение.

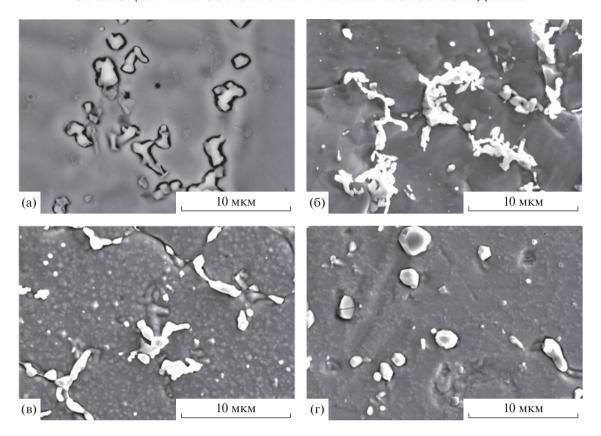


Рис. 3. РЭМ-изображения структуры в горизонтальном сечении (плоскость A) (а) исходного синтезированного образца и $(6-\Gamma)$ образцов, отожженных при разных температурах: (а) без термообработки; (б) 1000; (в) 1100; и (Γ) 1200°C.

стоянии, без термической обработки, сообщалось в предыдущей работе авторов [20]. На рис. За и 4а показаны РЭМ-изображения основных фаз в образцах сразу после их синтеза. Можно видеть, что некоторые мелкие частицы блочной формы (карбиды МС) и большое количество частиц фаз Лавеса неправильной формы осаждались в междендритных областях. По сравнению с микроструктурой осажденных образцов без отжига, можно наблюдать большее изменение микроструктуры образцов, отожженных именно в условиях 1000°C в течение 1 ч, как показано на рис. 36 и 4в. В то же время немногие частицы фазы Лавеса, существовавшие в междендритных областях, растворяются, что приводит к выделению карбидов МС в междендритных областях. Хорошо видно, что морфология, свойственная дендритной структуре, исчезает при термообработке образцов при 1100°C в течение 1 ч, что показано на рис. Зв и 4в. Между тем, небольшое количество частиц фазы Лавеса в междендритных областях растворяется, а остальные частицы фаза Лавеса имеют стержневидную форму. Указанные характеристики дендритной структуры полностью исчезают после отжига при 1200°C в течение 1 ч, как показано на рис. Зг и 4г. При этом, частицы фазы Лавеса в междендритных областях частично раство-

рились, а оставшиеся частицы фазы Лавеса имеют блочную форму и равномерно распределяются в матрице. В настоящем исследовании время отжига недостаточно велико, поэтому фаза Лавеса полностью не растворилась.

Выделившиеся фазы

ПЭМ использовали для дальнейшего анализа фаз, выделившихся в синтезированном материале. На рис. 5а-5г показаны светло-польное ПЭМ изображение микроструктуры нерегулярной фазы, результаты элементного анализа, полученные с помощью энерго-дисперсионного спектрометра (EDS), электронограмма дифракции электронов в выбранной области (SAED) и увеличенное изображение нерегулярной зоны, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения (ПЭМВР). Согласно рис. 5б. нерегулярная фаза в основном содержит элементы Ni, Cr, Nb, Mo. На дифракционной картине, полученной методом SAED, должно быть дифракционное пятно, расположенное вдоль оси кристаллографической зоны [20]. Это может дополнительно подтвердить, что частицы неправильной формы являются частицами фазы Лавеса. Поскольку кристаллографически плотноупако-

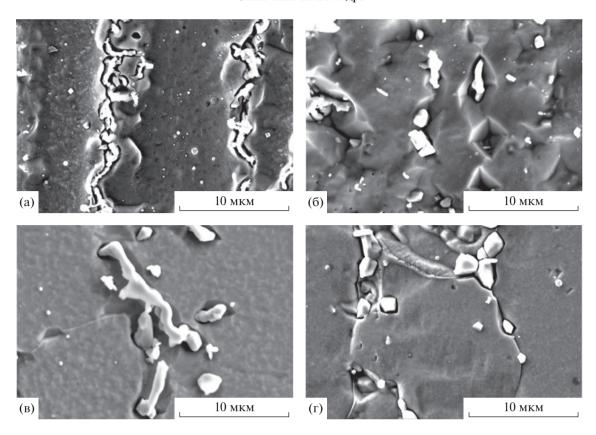


Рис. 4. РЭМ-изображения структуры в продольном сечении (плоскость В) (а) исходного синтезированного образца и (б-г) образцов, отожженных при разных температурах: а) без термообработки; (б) 1000; (в) 1100; и (г) 1200°С.

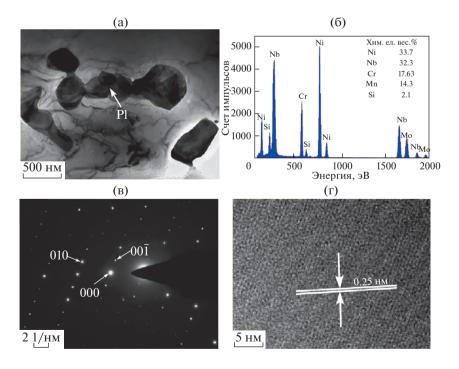


Рис. 5. ПЭМ-светлопольное изображение нерегулярной фазы (а); результаты EDS-элементного анализа (б); SAED-электронограмма (в); ПЭМВР-изображение нерегулярной фазы (в синтезированном образце) (г).

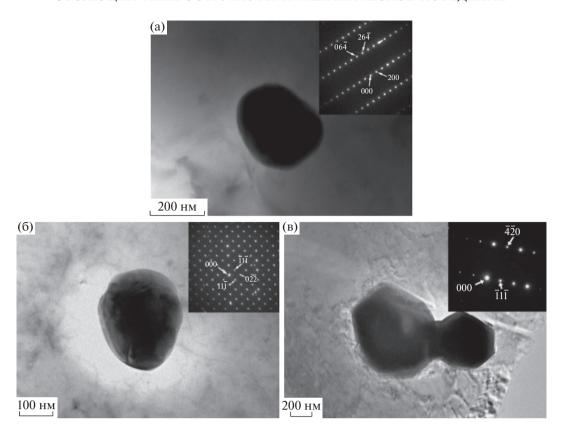
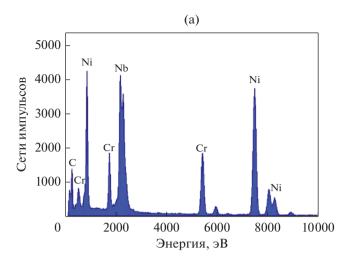


Рис. 6. Светлопольные изображения и соответствующие SAED-электронограммы для (а, б) частиц карбида МС эллипсоидальной формы и (в) блочных частиц МС.

ванная фаза образуется в жаропрочном суперсплаве, ее кристаллическая структура представляет собой сложную плотноупакованную гексагональную структуру. На основании изображения рис. 5г можно сделать вывод, что межплоскостное расстояние составляет 0.25 нм.

Невозможно четко проследить тип и характеристики выделения сферических частиц из-за их нанометрового размера. Следовательно, сферические частицы непременно надо наблюдать с помощью ПЭМ. На рис. 6 представлены светлопольные изображения наноразмерных частиц с соответствующими SAED-электронограммами. Сферические частицы, согласно SAED-электронограммам имеют кубическую кристаллическую структуру, характерную для карбидов, тогда как фазы Лавеса имеют гексагональную плотно упакованную решетку. Это связано с сильной склонностью элементов Nb, Мо и Si к сегрегации. Основной реакцией на заключительной стадии затвердевания должно быть образование фазы Лавеса и карбидов МС. Согласно равновесной фазовой Ni-Nb-C-диаграмме, когда концентрации Nb и С в ванне расплава достаточно высоки, карбиды МС выделяются в результате эвтектической реакции ($L \to \gamma + MC$). Из-за высокой скорости охлаждения в DLMD-процессе атомы растворенного вещества легко захватываются в дендритной межкристаллической области. Таким образом, можно сделать вывод, что более высокое содержание Nb может способствовать образованию карбидов МС в продукте эвтектической реакции [21]. После идентификации дифракционных рефлексов и по результатам EDS-анализа (рис. 7) можно утверждать, что в структуре присутствовали два типа карбидов МС: эллипсоидной формы частицы NbC (рис. 6а, 6б), и блочной формы – частицы Nb(Ti)C (рис. 6в). Мелкодисперсные частицы карбида МС выделяются в дендритах или на границах зерен. При этом размер зёрен был около 200-700 нм. Размер и концентрация этих фаз в значительной степени зависят от параметров термической обработки, таких как температура, время, скорость охлаждения и химический состав сплава [22, 23]. В настоящей работе небольшой размер карбида в основном связан с чрезвычайно низким содержанием углерода и высокой скоростью охлаждения, эти скорости охлаждения препятствуют росту карбида.

Присутствие дисперсных МС-частиц является причиной увеличения прочности матрицы сплава. Это происходит потому, что частицы МС, как частицы второй фазы, сохраняют хорошую когерентную связь с матрицей, что обеспечивает по-



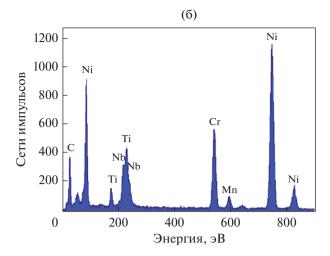


Рис. 7. EDS-анализ карбидов MC: (a) NbC; (б) Nb(Ti)C.

давление проскальзывания границ зерен. Результаты EDS-анализа (рис. 7) свидетельствуют, что содержание Ті в карбидах МС больше в сравнении с содержанием атомов Nb. Это можно объяснить тем, что способность к фазообразованию выше между атомами Ті и С по сравнению с элементами Nb и C.

На рис. 8 и в табл. 3 представлены светлопольные ПЭМ-изображения и результаты EDS-анализа для основных выделившихся фаз, зафиксированных в образцах после их термообработки. Анализ показал, что выделившиеся фазы богаты элементами Nb и Mo. После расшифровки соответствующих SAED-электронограмм эти фазы могут быть идентифицированы как фазы Лавеса. По мере увеличения температуры для фаз Лавеса характерна тенденция к растворению в матрице. При этом ранее наблюдали, что форма частиц изменяется с неправильной (нерегулярной) на форму, характерную для равноосных и стержневидных дисперсных частиц.

На рис. 9 показаны кривые наноиндентирования DLMD-образцов суперсплава Инконель 625 после различных термических обработок. Все кривые наноиндентирования показывают сходную тенденцию. На стадии нагружения, при одной и той же нагрузке, смещение индентора относительно невелико для образцов, не прошедших термообработку, а величина смещения составля-

Таблица 3. EDS-анализ выделившихся фаз (ат. %) в образцах, отожженных при разных температурах

Параметры отжига	Ni	Cr	Nb	Mo
1000°С/1 ч	0.397	0.228	0.164	0.131
1100°C/1 ч	0.435	0.236	0.189	0.140
1200°C/1 ч	0.420	0.220	0.209	0.151

ет около 2500 нм. Нет большой разницы в виде кривых наноиндентирования для образцов после различных термообработок. А самая большая глубина перемещения индентора составляет около 2640 нм. Большее сопротивление материала непрерывному деформированию соответствует меньшему значению глубины перемещения индентора, и наоборот. Микроструктура синтезированного образца представляет собой мелкодисперсную дендритную структуру. При отжиге происходит определенная рекристаллизация, и, таким образом, сопротивление материалов непрерывному деформированию снижается.

На этапе разгрузки упругая деформация способна к восстановлению, при этом пластическая сохраняется. Глубина остаточного отпечатка в материале отражает степень пластической деформации материала после разгрузки. Из рис. 9 видно, что пластическая деформация для отожженных образцов больше, в то время как у неотожженного образца она сравнительно меньше. Твердость неотожженного образца выше по сравнению с образцами, подвергнутыми отжигу. Из приведенных выше результатов можно сделать вывод, что пластичность может быть в некоторой степени повышена после высокотемпературной термообработки. Во время высокотемпературной термической обработки мелкая дендритная структура исчезает и превращается в рекристаллизованные зерна. В то же время хрупкая фаза Лавеса в матрице будет в определенной степени растворена, что может повысить пластичность материала.

Тенденция средней нанотвердости почти такая же, как и микротвердости, показанной в предыдущей работе [20]. Нанотвердость синтезированных образцов выше, чем нанотвердость образцов, подвергнутых отжигу. Влияние термической обработки на нанотвердость незначительно

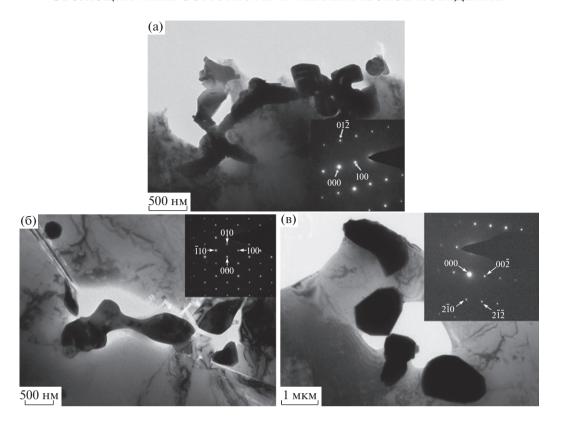


Рис. 8. Светлопольные ПЭМ-изображения структуры, с соответствующими SAED-электронограммами, для образцов, отожженных при разных температурах: (а) 1000; (б) 1100; (в) 1200°C.

(как показано в табл. 4). При различных температурах отжига модуль упругости образцов практически не изменяется и составляет около 270 ГПа. Модуль упругости — это характеристика межатомной связующей способности, которая относительно нечувствительна к микроструктуре материалов [24]. Таким образом, величина модуля упругости показывает небольшие численные колебания до и после отжигов даже при различных температурах.

Механические свойства

В результате анализа микроструктуры сплава после отжига было установлено, что микроструктура и характер выделений в определенной степени изменились. И изменения в микроструктуре оказали влияние на механические свойства сплава. Испытание на растяжение является очень распространенным методом оценки прочности материала. Предел упругости, относительное удлинение, модуль упругости, предел прочности при растяжении, предел текучести и т.д. могут быть определены из результатов испытаний на растяжение. Естественная поверхность двух частей образца после разрыва при растяжении называется поверхностью разрушения, причем разрыв обычно происходит в месте расположения самой сла-

бой стороны металлических образцов. Морфология и микроструктура места разрыва фиксируют весь процесс разрушения.

На рис. 10 показаны изображения поверхности разрушения жаропрочного сплава Инконель

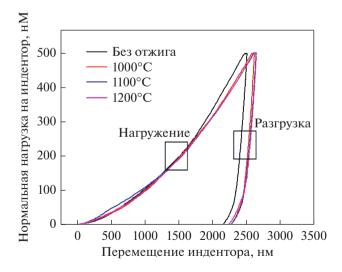


Рис. 9. Кривые наноиндентирования DLMD образцов суперсплава Инконель 625 после различной термической обработки.

Параметр	После синтеза	Температура обработки, °С				
Параметр	После синтеза	1000	1100	1200		
Нанотвердость, МПа	3769	3377	3381	3330		
Модуль упругости, ГПа	276.65	279.57	262.73	260.95		

Таблица 4. Результаты наноиндентирования сплава Инконель 625 после отжига при различных и температурах

625 при малом увеличении после различных температур отжига. Видно, что поверхности излома образцов во всех четырех состояниях серо-черные, без металлического блеска, изломы не плоские, и зоны хрупкого разрушения не обнаружено. Таким образом, разрушение является вязким. Кроме того, некоторые дефекты можно легко увидеть на изломах образцов, представленных на рис. 10а, 10б.

Кривые напряжение—деформация показаны на рис. 11, а свойства сплава при растяжении приведены в табл. 5. На начальном этапе напряжение линейно зависит от деформации. По мере продолжения процесса растяжения напряжение медленно увеличивается с увеличением деформации, что приводит к пластической деформации. Результаты показывают, что образцы, подвергнутые

отжигу, демонстрируют более высокие прочность при растяжении и относительное удлинение по сравнению с исходным синтезированным образцом, в то время как предел текучести несколько снижается. После отжига при 1000°С в течение 1 ч прочность образца при растяжении увеличилась на 12.7%, относительное удлинение увеличилось на 116%, а предел текучести снизился на 11.1%, что свидетельствует о большем упрочняющем эффекте. В образце, отожженном при 1100°С в течение 1 ч, величина относительного удлинения была максимальной, а именно, 31.2%, но величина предела текучести была наименьшей.

Поверхности разрушения образцов, отожженных при различных температурах, показаны на рис. 12. Можно заметить, что поверхность излома

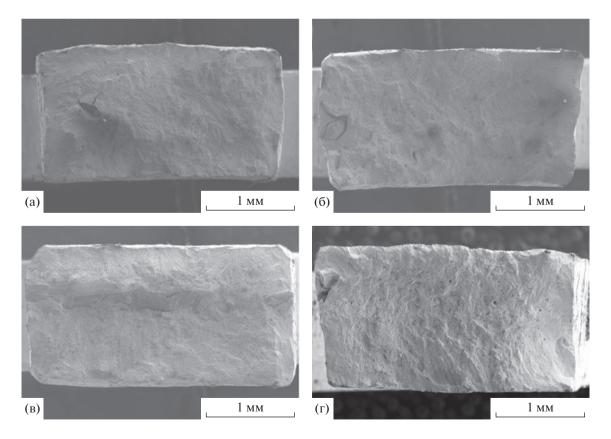


Рис. 10. Морфология поверхности разрушения при растяжении образцов в исходном синтезированном состоянии (а); после отжига при 1000 (б); 1100 (в); 1200°C (г).

исходного синтезированного образца имеет в основном ямочную морфологию в направлении перпендикулярном к расположению дендритов. демонстрируя типичный характер транскристаллитного разрушения. При большом увеличении видно, что в ямках локализовано много частиц, как показано на рис. 126. По результатам EDSанализа эти частицы были идентифицированы в основном как частицы фазы Лавеса; небольшое количество частиц – карбиды МС. Морфология поверхностей изломов образцов после отжига показана на рис. 12в-12з. Во всех случаях мы имели дело с ямочной морфологией поверхностей разрушения. Поэтому разрушение синтезированных образцов до и после высокотемпературного отжига носило вязкий характер. Однако, по сравнению с исходным синтезированным образцом, ямки на поверхностях изломов образцов после отжига распределены более однородно; они мельче и равноосные, что является результатом превосходной пластичности материала.

На фоне упомянутых ямок или "пустот" на поверхностях изломов присутствуют мелкодисперсных частиц фазы Лавеса и МС карбидов, что можно видеть на рис. 126, 12г, 12е, 12з. В области границы раздела фаз, являющейся "слабым местом", во время испытания на растяжение происходит распространение трещин из-за декогезии и разрушения частиц. Эти трещины могут эволюционировать в пустоты сферической или эллипсоидальной формы и соединяться друг с другом. Во время распространения трещины на ее кончике возникает поле гидростатических напряжений. Это напряжение может привести к образованию и росту микропор в металле [25]. Когда размер микропор достигает определенной величины, две соседние микропоры становятся очень нестабильными и быстро растут, затем сливаются друг с другом в одну большего размера. В это время нагрузка очень велика, и материал может растрескиваться. Исходя из приведенных выше результатов, процесс растяжения можно разделить на три этапа: образование микропор \rightarrow их рост \rightarrow их слияние друг с другом. И можно сделать вывод, что существование мелкодисперсных МС карбидов и фазы Лавеса обеспечивают благоприятные условия для образования микропор. Таким образом, ос-

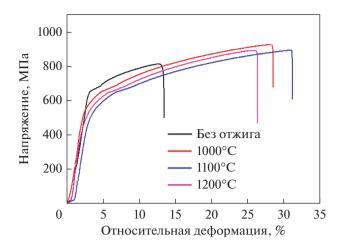


Рис. 11. Кривые напряжение—деформация DLMD образцов суперсплава Инконель 625 после различной термической обработки.

новная выделившаяся фаза — фаза Лавеса, является одной из важных причин, вызывающих разрушение образца.

Общепризнано, что фаза Лавеса вредна для механических свойств материалов. Фаза Лавеса в Инконеле 625 может снизить его пластичность. вязкость разрушения, усталостную прочность и сопротивление разрыву при ползучести. Как вредная фаза, фаза Лавеса не только "захватывает" некоторые элементы из матрицы, особенно Nb, в результате чего выделяется меньше упрочняющей фазы, но она выступает и как хрупкая фаза, которая обеспечивает благоприятные условия для образования и распространения трещин. Однако фаза Лавеса частично растворилась при высокотемпературном отжиге DLMD-образцов суперсплава Инконель 625. Форма ее частиц изменилась от начальной относительно большой неправильной до блочной формы мелкодисперсных частиц. Измельчение частиц фазы Лавеса и изменение их формы являются основными причинами, которые приводят к повышению пластичности материала после отжига. Хотя разрушение произошло в месте локализации дендрита, после термической обработки на поверхности из-

Таблица 5. Свойства сплава при растяжении после различных условий термообработки

Обработка	Прочность, МПа	Предел текучести, МПа	Удлинение, %
Синтезированный	812	635	13.1
1000°C/1 ч	915	564	28.3
1100°С/1 ч	853	512	31.2
1200°C/1 ч	854	552	26.1

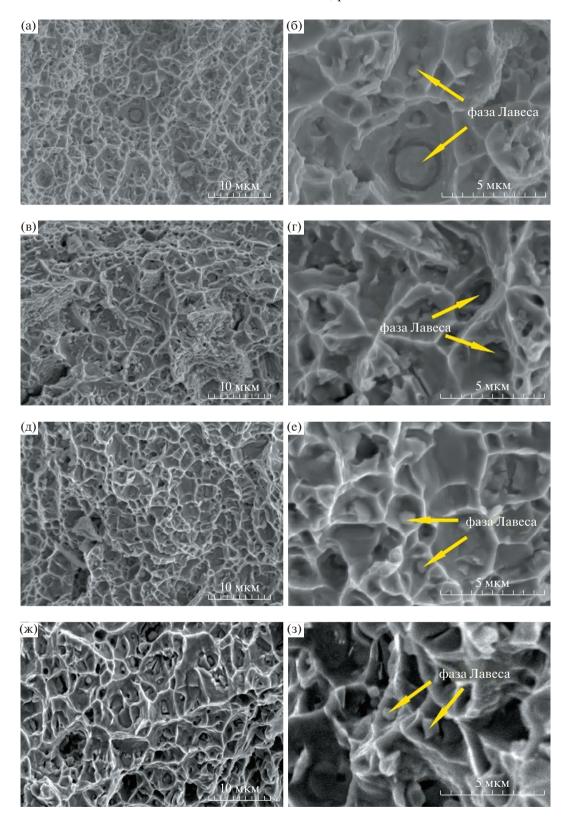


Рис. 12. Морфология поверхностей излома разрывных образцов: в исходном синтезированном состоянии (а-6); и после отжига при температуре (в-г) 1000; (д-е) 1100; (ж-3) 1200°C.

лома можно обнаружить большую однородность и более глубокие ямки.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

выводы

- 1) Микроструктура синтезированого суперсплава Инконель 625 содержит грубые неправильной формы частицы фазы Лавеса и наноразмерные выделения карбидов МС в междендритной области. Фаза Лавеса богата элементами с высокой температурой плавления — Nb и Mo. Выделения карбидов имеют два типа: эллипсоидальной формы – NbC и блочной формы – карбид Nb(Ti)C, размеры которых варьируются от 200 до 700 нм. При повышении температуры отжига с 1000 до 1200°C выделения фазы Лавеса частично растворяются, и их морфология соответственно изменится. Выделения изменяются от относительно грубых неправильной формы частиц до мелких частиц в виде стержней или блоков. Вторая фаза становится более мелкой и более равномерно распределена в матрице, что обусловливает повышение пластичности сплава.
- 2) После высокотемпературного отжига рекристаллизация твердого γ-Ni твердого раствора значительно суживает разориентацию зерен. Нанотвердость исходного синтезированного и отожженных при 1000, 1100 и 1200°С образцов составляла 3769, 3375, 3380 и 3329 МПа соответственно. Модуль упругости всех образцов составлял около 270 ГПа.
- 3) По сравнению с не отожженным образцом, более высокая прочность на растяжение и скорость удлинения могут быть получены при относительно более низком пределе текучести в отожженных образцах. В результате отжига при 1000°C в течение 1 ч удалось достигнуть максимальной величины прочности на растяжение, составившей 915 МПа, тогда как в исходном синтезированном образце эта величина была лишь 812 МПа. Относительное удлинение в последнем и в первом случае составило 13.1 и 28.3% соответственно. Величина предела текучести для отожженного при 1000°C, 1 ч образца составила 564 против 635 МПа в не отожженном образце. Все образцы после отжига продемонстрировали типичный механизм образования ямок при испытаниях на растяжение. Причем с повышением температуры отжига распределение ямок по поверхности излома становилось более равномерным.

Исследование финансировалось Главной лабораторией передовых промышленных технологий провинции Цзянсу Хуайиньского Технологического института [грант № HGAMTL-1701]; и проектом № 333 для молодых талантливых ученых провинции Цзянсу [грант № BRA2017098].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Huebner J., Kata D., Kusiński J., Rutkowski P., Lis J. Microstructure of laser cladded carbide reinforced Inconel 625 alloy for turbine blade application // Ceram. Int. 2017. V. 43. P. 8677–8684.
- 2. Zhang Y.C., Jiang W.C., Tu S.T., Zhang X.C., Ye Y.J. and Wang R.Z. Experimental investigation and numerical prediction on creep crack growth behavior of the solution treated Inconel 625 superalloy // Eng. Fract. Mech. 2018. V. 199. P. 327–342.
- 3. *Ren B.*, *Chen C.J.*, *Zhang M*. Effect of heat treatment on the microstructure of Co–Cr–W alloy fabricated by laser additive manufacturing // Opt. Eng. 2018. V. 57. P. 041409.
- 4. Ren B., Zhang M., Chen C.J., Wang X.N., Zou T., Hu Z.R. Effect of Heat Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of Satellite 12 Fabricated by Laser Additive Manufacturing // J. Mater. Eng. Perform. 2017. V. 26. P. 5405–5413.
- 5. Xiao H.N., Chen C.J., Zhang M. Microstructure and Mechanical Properties of H13 Steel/High-Speed Steel Composites Prepared by Laser Metal Deposition // J. Mater. Eng. Perform. 2020. V. 29. P. 66–77.
- Sateesh N.H., Kumar G.C.M., Prasad K., Srinivasa C.K., Vinod A.R. Microstructure and mechanical characterization of laser sintered Inconel 625 superalloy // Procedia Mater. Sci. 2014. V. 5. P. 772–779.
- 7. Carter L.N., Wang X., Read N., Khan R., Aristizabal M., Essa K., Attallah M.M. Process optimisation of selective laser melting using energy density model for nickel based superalloys // Mater. Sci. Technol. 2016. V. 32. P. 657–661.
- Aleksandrova A.A., Bazaleeva K.O., Balakirev E.V., Brykov A.A., Grigor'yants A.G. Direct Laser Growth of Inconel 625/TiC Composite: Effect of Structural State of Initial Powder // Phys. Met. Metallogr. 2019. V. 120. P. 459–464.
- Zhan D., Niu W., Cao X., Liu Z. Effect of standard heat treatment on the microstructure and mechanical properties of selective laser melting manufactured Inconel 718 superalloy // Mater. Sci. Eng. A. 2015. V. 644. P. 32–40.
- Wang X., Carter L.N., Pang B., Attallah M.M., Loretto M.H. Microstructure and yield strength of SLM-fabricated CM247LC Ni-Superalloy // Acta Mater. 2017. V. 128. P. 87–95.
- 11. Attallah M.M., Jennings R., Wang X., Carter L.N. Additive manufacturing of Ni-based superalloys: the outstanding issues // MRS Bull. 2016. V. 41. P. 758–764.
- Staritsyn M.V., Kuznetsov P.A., Petrov S.N., Mikhailov M.S. Composite Structure as a Strengthening Factor of Stainless Austenitic Chromium—Nickel Additive Steel // Phys. Met. Metallogr. 2020. V. 121. P. 337—343.
- 13. *Kreitcberg A., Brailovski V., Turenne S.* Effect of heat treatment and hot isostatic pressing on the microstructure and mechanical properties of Inconel 625 alloy processed by laser powder bed fusion// Mater. Sci. Eng. A. 2017. V. 689. P. 1–10.

- Kreitcberg A., Brailovski V., Turenne S. Elevated temperature mechanical behavior of IN625 alloy processed by laser powder-bed fusion // Mater. Sci. Eng. A. 2017. V. 700. P. 540-553.
- 15. *Mittra J.*, *Banerjee S.*, *Tewari R. and Dey G.K.* Fracture behavior of Alloy 625 with different precipitate microstructures," Mater. Sci. Eng. A. 2013. V. 574. P. 86–93.
- Marchese G., Colera X.G., Calignano F., Lorusso M., Biamino S., Minetola P., Manfredi D. Characterization and Comparison of Inconel 625 Processed by Selective Laser Melting and Laser Metal Deposition// Adv. Eng. Mater. 2017. V. 19. P. 1–9.
- 17. Marchese G., Bassini E., Calandri M., Ambrosio E.P., Calignano F., Lorusso M., Manfredi D., Pavese M., Biamino S., Fino P. Microstructural investigation of asfabricated and heat-treated Inconel 625 and Inconel 718 fabricated by direct metal laser sintering: contribution of Politecnico di Torino and Istituto Italiano di Tecnologia (IIT) di Torino // Met. Powder Rep. 2016. V. 71. P. 273–278.
- 18. *Dinda G.P., Dasgupta A.K., Mazumder J.* Laser aided direct metal deposition of Inconel 625 superalloy: Microstructural evolution and thermal stability // Mater. Sci. Eng. A. 2009. V. 509. P. 98–104.
- 19. Rombouts M., Maes G., Mertens M., Hendrix W. Laser metal deposition of Inconel 625: Microstructure and

- mechanical properties // J. Laser Appl. 2012. V. 24. P. 052007.
- Qin L.L., Chen C.J., Zhang M., Yan K., Cheng G.P., Jing H.M., Wang X.N. The microstructure and mechanical properties of deposited-IN625 by laser additive manufacturing// Rapid Prototyping J. 2017. V. 23. P. 1119–1129.
- 21. *Chen L., Sun Y.Z., Li L., Ren X.D.* Effect of heat treatment on the microstructure and high temperature oxidation behavior of TiC/Inconel 625 nanocomposites fabricated by selective laser melting// Corrosion Sci. 2020. V. 169. P. 108606.
- 22. Marchese G., Parizia S., Rashidi M., Saboori A., Manfredi D., Ugues D., Lombardi M., Hryha E., Biamino S. The role of texturing and microstructure evolution on the tensile behavior of heat-treated Inconel 625 produced via laser powder bed fusion // Mater. Sci. Eng. A. 2020. V. 769. P. 138500.
- Rogachev A.S. Structure, Stability, and Properties of High-Entropy Alloys // Phys. Met. Metallogr. 2020. V. 121. P. 733–764.
- 24. *Oliver W.C.*, *Pharr G.M.* An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater. Res. 1992. V. 7. P. 1564–1583.
- 25. *Anderson T.L.* Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications. Fourth Edition. CRC Press, USA, 2017.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УЛК 669.715:539.4

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НОВЫХ ЛИТЕЙНЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ Al-Cu-Y И Al-Cu-Er

© 2021 г. С. М. Амер^{а, b}, Р. Ю. Барков^а, А. С. Просвиряков^а, А. В. Поздняков^{а, *}

^аНИТУ "МИСиС", Ленинский просп., 4, Москва, 119049 Россия

^bУниверситет Аль-Азхар, Департамент горного дела, металлургии и нефтяной инженерии, Инженерный факультет, Каир, 11884 Египет

> *e-mail: pozdniakov@misis.ru Поступила в редакцию 08.02.2021 г. После доработки 27.04.2021 г. Принята к публикации 30.04.2021 г.

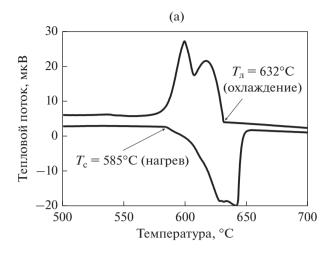
Исследована микроструктура и механические свойства новых жаропрочных литейных алюминиевых сплавов Al-5.6Cu-2.0Y-1Mg-0.8Mn-0.3Zr-0.15Ti-0.15Fe-0.15Si и Al-5.4Cu-3.0Er-1.1Mg-0.9Mn-0.3Zr-0.15Ti-0.15Fe-0.15Si. Модифицирование титаном способствует уменьшению размера зерна со 190 до 40 мкм в сплаве с иттрием, а в сплаве с эрбием размер зерна составляет 25 мкм. По уровню литейных свойств сплавы сопоставимы с силуминами, легированными медью и магнием. Наибольший упрочняющий эффект после закалки достигнут в процессе старения при $210^{\circ}C$, твердость составляет 130-133HV. Предел текучести на растяжение при комнатной температуре составляет 303-306 МПа при относительном удлинении 0.4%. При повышенных температурах 200 и $250^{\circ}C$ предел текучести снижается до 246-250 и 209-215 МПа, а удлинение возрастает до 3 и 4-5.5% соответственно. Предел длительной 100-часовой прочности при $250^{\circ}C$ составляет 117-118 МПа. Высокую жаропрочность новым сплавам обеспечивают достаточно легированный твердый раствор, наличие упрочняющих дисперсоидов фаз $Al_3(Zr,Er)$, $Al_2(Zr,Y)$, $Al_{20}Cu_2Mn_3$ и фаз кристаллизационного происхождения Al_8Cu_4Y , $Al_7Cu_1Y_3$, $Al_7Cu_7Mn_7$ 0 и Al_8Cu_4Er 1 $Al_7Cu_7Er_7Mn_7$ 0.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, редкоземельные металлы, иттрий, эрбий, дисперсоиды, микроструктура, термическая обработка, твердость, прочность, длительная прочность

DOI: 10.31857/S0015323021090023

введение

Большую часть литейных алюминиевых сплавов [1-3] с наилучшими литейными свойствами [2-4] составляют силумины. Однако сплавы на основе системы Al-Si уступают алюминиевомедным по уровню механических свойств, особенно при повышенных температурах [2, 3]. При этом сплавы на основе системы Al-Cu имеют наихудшую среди алюминиевых сплавов технологичность при литье [4-6]. Повышения технологичности при литье алюминиевомедных сплавов можно достичь за счет легирования эвтектикообразующими элементами, такими как Fe, Si, Mn, Ni, Ca [2–8]. С другой стороны, поиск новых систем легирования может позволить создать новые материалы, которые будут сочетать необходимый комплекс свойств. Так, например, сплавы на основе систем Al-Cu-Ce [9, 10], Al-Cu-Y [11, 12], Al-Cu-Er [12, 13], Al-Ca [7, 8, 14], имея узкий интервал кристаллизации и структуру, представленную дисперсной эвтектикой, являются весьма перспективными. При этом стоит отметить, что иттрий и эрбий в алюминиевых сплавах являются эффективными дисперсоидообразующими элементами совместно с цирконием и/или скандием [15-29]. При этом эрбий является хорошим модификатором зерна [16–18], малая добавка иттрия в сплав Al-5Cu снижает горячеломкость [30]. Тройные сплавы систем Al-Cu-Y [11] и Al-Cu-Er [31] на квазибинарных разрезах Al-Al₈Cu₄Y и Al-Al₈Cu₄Er имеют узкий интервал кристаллизации, и, соответственно, склонность к образованию трещин кристаллизационного происхождения. При этом механические свойства этих сплавов весьма невелики [11-13]. Дополнительное легирование цирконием [32, 33] и совместно цирконием и марганцем [34, 35] приводит к существенному повышению прочностных характеристик сплавов после деформации. После закалки и старения литых сплавов эффект упрочнения невелик ввиду небольшого количества меди в твердом растворе после закалки [32–35]. Добавка марганца приводит к образованию фаз кристаллизационного происхождения Al₂₅Cu₄Mn₂Er [34] и Al₂₅Cu₄Mn₂Y [35], и по форме напоминающей "китайские иеро-



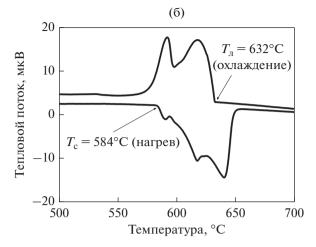


Рис. 1. ДСК-кривые сплавов AlCuYMg (a) и AlCuErMg (б).

глифы" фазы $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$ [2, 3, 6]. Примеси железа и кремния не оказывают существенного влияния на механические свойства тройных сплавов [36, 37]. Железо растворяется в фазах кристаллизационного происхождения, не изменяя их морфологии, а кремний приводит к образованию достаточно компактных фаз $Al_3Er_2Si_2$ и $Al_{11}Cu_2Y_2Si_2$ [36, 37].

Данная работа представляет исследование структуры и свойств при комнатной и повышенных температурах новых литейных алюминиевых сплавов на основе систем Al—Cu—Y и Al—Cu—Er, дополнительно легированных цирконием, марганцем, титаном, магнием и содержащих примеси железа и кремния.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Сплавы составов (в мас. %) Al-5.6Cu-2.0Y-1Mg-0.8Mn-0.3Zr-0.15Ti-0.15Fe-0.15Si (AlCuYMg) и Al-5.4Cu-3.0Er-1.1Mg-0.9Mn-0.3Zr-0.15Ti-0.15Fe-0.15Si (AlCuErMg) выплавлены в печи сопротивления при температуре 830°C. Для выплавки использованы алюминий марки А7 и лигатуры Al-51.7Cu, Al-10Y, Al-8Er, Al-10Mn, Al-5Zr, Al-5Ti-1B и магний марки Mr90. Сплавы были разлиты в медную водоохлаждаемую изложницу с размером внутренней полости 20 × 40 × 120 мм и стальной кокиль для получения образцов для испытаний на одноосное растяжение. Для испытаний на растяжение вытачивали образцы с головками и диаметром рабочей части 5 мм. Показатель горячеломкости (ПГ) определяли по карандашной пробе путем трех заливок в стальной разъемный кокиль комнатной температуры и подогретый до 250°С [2, 4-6]. Плотность сплавов определяли методом гидростатического взвешивания. Дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК) Labsys Setaram использован для определения температур солидуса и ликвидуса. Гомогенизационный отжиг проводили при 575°C в течение 1, 3 и 6 ч. После отжига 575°C, 3 ч сплав закаливали и проводили старение в интервале температур 150-210°C. Микроструктурные исследования и идентификацию фаз проводили на световом микроскопе (CM) Zeiss, сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN VEGA 3LMH и рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance. Твердость измеряли стандартным методом Виккерса (HV) при нагрузке 5 кг. Испытания на растяжение при комнатной и повышенных температурах проводили на универсальной испытательной машине Zwick/Roll Z250. Испытания на определение предела длительной 100-часовой прочности при 250°C проводили на испытательной машине Instron M3. Испытания на сжатие при комнатной и повышенной температурах проводили на комплексе Gleeble-3800.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

ПГ исследуемых сплавов по карандашной пробе составляет 12–14 мм. При заливке в кокиль при комнатной температуре трещины обнаруживали на участках рабочей части диаметром 10 и 12 мм, при заливке в кокиль предварительно подогретый до 250°С — только на участке диаметром 10 мм. Близкий уровень литейных свойств имеют медистые силумины [4, 5]. Интервал кристаллизации исследуемых сплавов составляет примерно 50°С (ДСК-кривые на рис. 1), что примерно на 20°С больше чем в тех же сплавах без магния [11–13, 32–36]. Добавка магния снижает температуру солидуса до 585°С, что примерно на 40°С ниже, чем в сплавах без него. Плотность сплавов AlCuYMg и AlCuErMg составляет 2.83 и 2.89 г/см³ соответ-

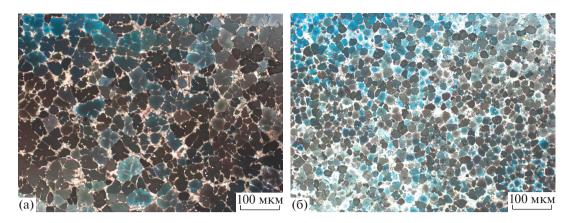


Рис. 2. Зеренная структура литых сплавов AlCuYMg (a) и AlCuErMg (б) (СМ).

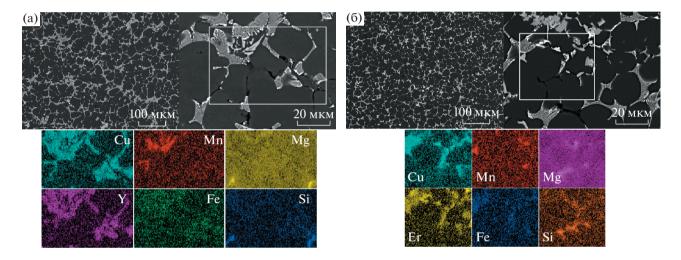


Рис. 3. Микроструктура литых сплавов и распределение легирующих элементов между фазами в выделенной области (белый прямоугольник) в сплавах AlCuYMg (a) и AlCuErMg (б) (СЭМ).

ственно, что связано с наличием более тяжелого эрбия в сплаве AlCuErMg.

Рисунок 2 иллюстрирует зеренную структуру литых сплавов. Модифицированные титаном сплавы имеют более мелкое зерно в сравнение со сплавами без добавок [32, 33]. К примеру, в сплаве Al—Cu—Y—Zr размер зерна составляет примерно 190 мкм [32], а в исследованном в настоящей работе сплаве AlCuYMg с 0.15% Ti—40 мкм. В сплаве же с эрбием AlCuErMg размер зерна еще меньше и составляет 25 мкм, что подтверждает эффективную модифицирующую способность добавки Ti.

Согласно анализу фазового состава посредством СЭМ (рис. 2) и рентгенограммам (рис. 3), в слитках сплавов присутствуют фазы Al_8Cu_4Y , $(Al,Cu)_{11}Y_3$, AlCu, Al_8Cu_4Er и Al_3Er , а также четверные фазы (Al,Cu,Y,Mn) и (Al,Cu,Er,Mn), идентифицированные как $Al_{25}Cu_4Mn_2Er$ [34] и $Al_{25}Cu_4Mn_2Y$ [35]. Железо растворяется в фазах кристаллизационного происхождения (карты

распределения легирующих элементов на рис. 3). Кремний с магнием образуют фазу, которая по морфологии и контрасту соответствует Mg_2Si . Ввиду большого количества фаз в сплаве, малой доли Mg_2Si в структуре, выявить ее пики на рентгенограмме не удалось (рис. 4). Помимо образования фазы Mg_2Si , магний не оказал влияния на фазовый состав сплавов. На рис. 4 приведены для сравнения рентгенограммы сплавов без магния.

Слитки сплавов отжигали при температуре 575°С (на 10°С ниже солидуса (рис. 1)) перед закалкой в течение 1, 3 и 6 ч. В литом состоянии концентрация меди в твердом растворе составляет 1.1%, магния — 0.6%, циркония, иттрия и эрбия — по 0.2—0.3%, марганца — 0.8%. В процессе гомогенизационного отжига перед закалкой происходит растворение неравновесного избытка фаз кристаллизационного происхождения. Фаза Mg_2 Si практически полностью растворяется после 1 ч отжига. Полное насыщение твердого раствора медью и

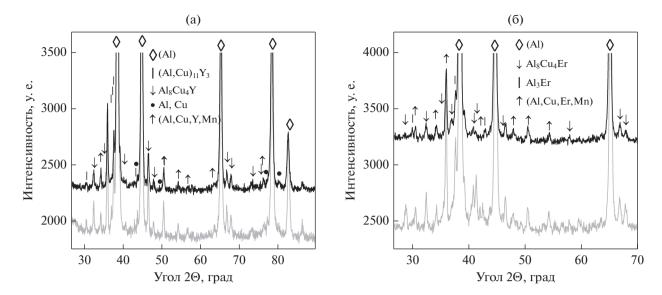


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы сплавов AlCuYMg (a) и AlCuErMg (б) (черные линии) в сравнение со сплавами без магния (серые линии).

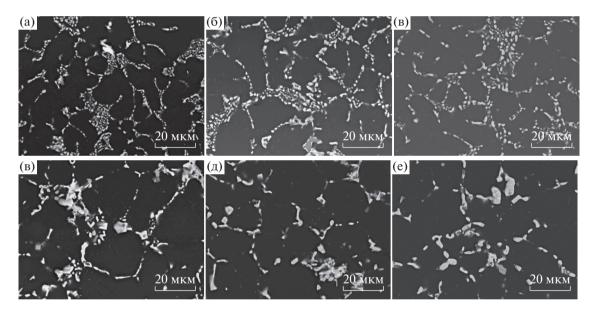


Рис. 5. Микроструктуры сплавов AlCuYMg (а—в) и AlCuErMg (г—е) после отжига при 575° С в течение 1 (а, г), 3 (б, д) и 6 (в, е) ч (СЭМ).

магнием происходит после 3 ч отжига, а после 6 ч состав твердого раствора не изменяется. В результате после трех часов гомогенизации в твердом растворе находится примерно 2.1—2.2Си и 1—1.1Мg, концентрация остальных добавок не изменяется. В процессе отжига также происходит фрагментация и сфероидизация фаз кристаллизационного происхождения. При этом увеличение времени отжига с 1 до 6 ч не приводит к существенному росту частиц. Параллельно с процессами гомогенизации происходят процессы гетерогенизации. Как показано в работах [34, 35], в процессе вы-

сокотемпературной гомогенизации образуются дисперсоиды фаз $Al_3(Zr,Er)$ и $Al_3(Zr,Y)$ в сплавах без магния AlCuEr [33] и AlCuY [34] ссоответственно, а также фаза $Al_{20}Cu_2Mn_3$. В теле зерна на изображениях микроструктур на рис. 5 можно увидеть дисперсные светлые включения, которые соответствуют описанным фазам.

После трех часов гомогенизации при 575°C сплавы были закалены и состарены при 150, 180 и 210°C. Зависимости твердости от времени старения представлены на рис. 6. Вне зависимости от

Сплав	20°C			200°C			250°C		
Cilliab	σ _{0.2} ,ΜΠα	$\sigma_{\rm B}$,МПа	δ, %	σ _{0.2} ,МПа	$\sigma_{\rm B}$,МПа	δ, %	σ _{0.2} ,ΜΠα	$\sigma_{\rm B}$,МПа	δ, %
AlCuYMg	306 ± 1	322 ± 2	0.4 ± 0.1	250 ± 8	280 ± 20	3 ± 1	215 ± 5	244 ± 3	5.5 ± 1.5
AlCuErMg	303 ± 2	319 ± 4	0.4 ± 0.1	246 ± 8	280 ± 20	3 ± 1	209 ± 4	235 ± 5	4 ± 2

Таблица 1. Характеристики механических свойств по результатам испытаний на растяжение

температуры старения сплавы показывают существенный упрочняющий эффект — твердость увеличивается с $80-85~{\rm HV}$ до $120-133~{\rm HV}$. Несколько больший упрочняющий эффект происходит в результате старения при $210^{\circ}{\rm C}$. Упрочнение в процессе старения происходит за счет выделения метастабильной фазы $S({\rm Al}_2{\rm CuMg})$. Твердый раствор в исследуемых сплавах по меди и магнию близок к твердому раствору в жаропрочном деформируемом сплаве AK4-1 [38], в котором упрочнение при старении происходит за счет метастабильных выделений фазы S.

После старения, обеспечивающего максимальную твердость, при 210°C в течение 6 ч, были определены характеристики механических свойств по результатам испытаний на растяжение (табл. 1), сжатие (табл. 2) при комнатной и повышенных температурах. Оба сплава имеют предел текучести на растяжение при комнатной температуре равный 303-306 МПа при удлинении 0.4%. При повышении температуры испытания до 200 и 250°C предел текучести снижается до 246-250 и 209-2115 МПа, а удлинение возрастает до 3 и 4-5.5%соответственно. Для сравнения стандартный литейный алюминиевый сплав АМ5 [1] имеет примерно такой же предел прочности 314-333 МПа, большее относительное удлинение 2-8% и показатель горячеломкости по карандашной пробе более 16 мм [4-6].

Таблица 2. Предел текучести на сжатие (в М Π а) при повышенных температурах

Сплав	200°C	250°C	300°C	
AlCuYMg	237 ± 12	223 ± 13	151 ± 7	
AlCuErMg	243 ± 8	197 ± 10	160 ± 8	

Предел текучести на сжатие при повышенных температурах (табл. 2) достаточно хорошо коррелирует с пределом текучести на растяжение (табл. 1). Предел текучести на сжатие при 300°С составляет 151—160МПа, в то время как для большинства алюминиевых сплавов при повышении температуры выше 250°С предел текучести снижается ниже 100 МПа [39]. Для сравнения жаропрочные композиционные материалы на основе сплава Al—5Cu—0.8Мп, армированные карбидом бора, имеют меньший предел текучести на сжатие при 250°С равный 160 МПа [40].

Предел длительной прочности $\sigma_{100}^{250\,^{\circ}\text{C}}$ составляет 117—118 МПа. Для сравнения для сплава 201.0 на основе системы Al—Cu—Mg предел 100-часовой прочности при 260°C составляет 95 МПа [39]. Высокую жаропрочность обеспечивают достаточно легированный твердый раствор, наличие упрочняющих дисперсоидов фаз Al₃(Zr,Er), Al₃(Zr,Y), Al₂₀Cu₂Mn₃ и фаз кристаллизационного происхождения Al₈Cu₄Y, (Al,Cu)₁₁Y₃, (Al,Cu,Y,Mn) и

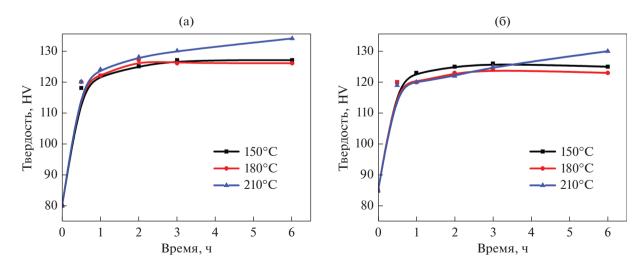


Рис. 6. Зависимости твердости HV от времени старения сплавов AlCuYMg (a) и AlCuErMg (б).

 Al_8Cu_4Er Al_3Er , (Al_3Cu_4Er , Mn) в сплавах AlCuYMg и AlCuErMg соответственно.

Исследована микроструктура и механические свойства новых жаропрочных литейных алюминиевых сплавов на основе систем Al-Cu-Y и Al-Cu-Er, дополнительно легированных цирконием, марганцем, титаном, магнием и содержащих примеси железа и кремния. Модифицирование титаном способствует уменьшению размера зерна со 190 до 40 мкм в сплаве с иттрием, а в сплаве с эрбием размер зерна составляет 25 мкм. ПГ исследуемых сплавов по карандашной пробе составляет 12-14 мм, что сопоставимо с уровнем литейных свойств силуминов, легированных медью и магнием. Сплавы упрочняются старением. Наибольший упрочняющий эффект достигнут после старения при 210°C, твердость составляет 130—133HV. Предел текучести на растяжение при комнатной температуре составляет 303—306 МПа при удлинении 0,4%. При повышении температуры испытания до 200 и 250°C предел текучести снижается до 246-250 и 209-215 МПа, а удлинение возрастает до 3 и 4-5.5% соответственно.

Предел длительной прочности $\sigma_{100}^{250\,^{\circ}\text{C}}$ составляет 117—118 МПа. Высокую жаропрочность новым сплавам обеспечивают достаточно легированный твердый раствор, наличие упрочняющих дисперсоидов фаз Al₃(Zr,Er), Al₃(Zr,Y), Al₂₀Cu₂Mn₃ и фаз кристаллизационного происхождения Al₈Cu₄Y, (Al,Cu)₁₁Y₃, (Al,Cu,Y,Mn) и Al₈Cu₄Er Al₃Er, (Al,Cu,Er,Mn).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 19-79-10242).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. ГОСТ 1583—93. Сплавы алюминиевые литейные ТУ-Минск: ИПК Изд-во стандартов, 2000.
- 2. Золоторевский В.С., Белов Н.А. Металловедение литейных алюминиевых сплавов. М.: МИСиС, 2005. 376 с.
- 3. Zolotorevsky V.S., Belov N.A., Glazoff M.V. Casting Aluminum Alloys, Alcoa Technical Center, Alcoa Center, PA, United States, 2007. 530 p.
- 4. *Новиков И.И.* Горячеломкость цветных металлов и сплавов. М.: Наука, 1966. 299 с.
- 5. Zolotorevskiy V.S., Pozdniakov A.V. Determining the hot cracking index of Al—Si—Cu—Mg casting alloys calculated using the effective solidification range // Int. J. Cast Met. Res. 2014. V. 27. № 4. P. 193—198.
- 6. Золоторевский В.С., Поздняков А.В., Чурюмов А.Ю. Поиск перспективных композиций для создания новых многофазных литейных сплавов на основе матрицы Al—Cu—Mg с использованием термодинамических расчетов и математического моделирования // ФММ. 2012. Т. 113. № 11. С. 1111—1120.
- 7. Шуркин П.К., Белов Н.А., Мусин А.Ф., Аксенов А.А. Новый высокопрочный литейный алюминиевый

- сплав на основе системы Al–Zn–Mg–Ca–Fe, не требующий термообработки // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2020. № 1. С. 48–58.
- Шуркин П.К., Белов Н.А., Мусин А.Ф., Самошина М.Е. Влияние кальция и кремния на характер кристаллизации и упрочнение сплава Al–8% Zn–3% Mg //ФММ. 2020. Т. 121. № 2. С. 149–156.
- Belov N.A., Khvan A.V., Alabin A.N. Microstructure and phase composition of Al—Ce—Cu alloys in the Al-rich corner // Mater. Sci. Forum 2006. V. 519—521(PART 1). P. 395—400.
- 10. *Belov N.A.*, *Khvan A.V.* The ternary Al–Ce–Cu phase diagram in the aluminum-rich corner // Acta Mater. 2007. V. 55. P. 5473–5482.
- 11. Pozdniakov A.V., Barkov R.Y. Microstructure and materials characterisation of the novel Al–Cu–Y alloy // Mater. Sci. and Tech. 2018. V. 34. № 12. P. 1489–1496.
- 12. *Амер С.М., Барков Р.Ю., Яковцева О.А., Поздняков А.В.* Сравнительный анализ структуры и свойств квазибинарных сплавов Al–6.5Cu–2.3Y и Al–6Cu–4.05Er // ФММ. 2020. Т. 121. № 5. С. 528–534.
- 13. Поздняков А.В., Барков Р.Ю., Сарсенбаев Ж., Кха-меес Е., Просвиряков А.С. Эволюция микроструктуры и механических свойств нового деформируемого сплава системы Al—Cu—Er // ФММ. 2019. Т. 120. № 6. С. 668—672.
- 14. Белов Н.А., Наумова Е.А., Базлова Т.А., Алексеева Е.В. Структура, фазовый состав и упрочнение литейных алюминиевых сплавов системы Al—Ca—Mg—Sc // ФММ. 2016. Т. 117. № 2. С. 208—215.
- 15. *Поздняков А.В., Осипенкова А.А., Попов Д.А., Махов С.В., Напалков В.И.* Влияние малых добавок Y, Sm, Gd, Hf и Er на структуру и твердость сплава Al−0.2% Zr−0.1% Sc. Металловедение и термическая обработка металлов // МИТОМ. 2016. T. 58. № 9. C. 25–30.
- 16. Pozdniakov A.V., Yarasu V., Barkov R.Yu., Yakovtseva O.A., Makhov S.V., Napalkov V.I. Microstructure and mechanical properties of novel Al-Mg-Mn-Zr-Sc-Er alloy // Mat. Let. 2017. V. 202. P. 116-119.
- 17. Hao H.L., Ni D.R., Zhang Z., Wang D., Xiao B.L., Ma Z.Y. Microstructure and mechanical properties of Al–Mg–Er sheets jointed by friction stir welding // Mater. and Des. 2013. V. 52. P. 706–712.
- 18. Барков Р.Ю., Просвиряков А.С., Хомутов М.Г., Поздняков А.В. Влияние содержания Zr и Er на структуру и свойства сплава Al—5Si—1.3Cu—0.5Mg //ФММ. 2021. Т. 122. № 6. С. 658—664.
- Pozdniakov A.V., Barkov R.Yu., Prosviryakov A.S., Churyumov A.Yu., Golovin I.S., Zolotorevskiy V.S. Effect of Zr on the microstructure, recrystallization behavior, mechanical properties and electrical conductivity of the novel Al–Er–Y alloy // J. All. Comp. 2018. V. 765. P. 1–6.
- 20. *Pozdniakov A.V., Barkov R.Yu.* Microstructure and mechanical properties of novel Al–Y–Sc alloys with high thermal stability and electrical conductivity // J. Mater. Sci. & Techn. 2020. V. 36. P. 1–6.
- 21. Zhang Y., Gao K., Wen S., Huang H., Nie Z, Zhou D. The study on the coarsening process and precipitation strengthening of Al₃Er precipitate in Al–Er binary alloy // J. Alloys Compd. 2014. V. 610. P. 27–34.

- Wen S.P., Gao K.Y., Li Y., Huang H., Nie Z.R. Synergetic effect of Er and Zr on the precipitation hardening of Al-Er-Zr alloy // Scr. Mater. 2011. V. 65. P. 592-595.
- 23. Wen S.P., Gao K.Y., Huang H., Wang W., Nie Z.R. Precipitation evolution in Al–Er–Zr alloys during aging at elevated temperature // J. Alloys Compd. 2013. V. 574. P. 92–97.
- Zhang Y., Gao H., Kuai Y., Han Y., Wang J., Sun B., Gu S., You W. Effects of Y additions on the precipitation and recrystallization of Al–Zr alloys // Mater. Charact. 2013. V. 86. P. 1–8.
- Zhang Y., Gu J., Tian Y., Gao H., Wang J., Sun B. Microstructural evolution and mechanical property of Al–Zr and Al–Zr–Y alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2014. V. 616. P. 132–140.
- Song M., Du K., Huang Z.Y., Huang H., Nie Z.R., Ye H.Q. Deformation-induced dissolution and growth of precipitates in an Al–Mg–Er alloy during high-cycle fatigue // Acta Mater. 2014. V. 81. P. 409–419.
- 27. Wen S.P., Wang W., Zhao W.H., Wu X.L., Gao K.Y., Huang H., Nie Z.R. Precipitation hardening and recrystallization behavior of Al–Mg–Er–Zr alloys // J. All. and Comp. 2016. V. 687. P. 143–151.
- 28. Barkov R. Yu., Pozdniakov A.V., Tkachuk E., Zolotorevskiy V.S. Effect of Y on microstructure and mechanical properties of Al–Mg–Mn–Zr–Sc alloy with low Sc content // Mat. Letters. 2018. V. 217. P. 135–138.
- 29. *Барков Р.Ю., Мочуговский А.Г., Хомутов М.Г., Поздняков А.В.* Влияние малых добавок Zr и Er на фазовый состав и механические свойства сплава Al–5Si–1.3Cu–0.5Mg // ФММ. 2021. T. 122. № 2. C. 173–180.
- 30. Li M., Wang H., Wei Z., Zhu Z. The effect of Y on the hot-tearing resistance of Al-5 wt % Cu based alloy // Mat. and Des. 2010. V. 31. P. 2483–2487.
- 31. Zhang L., Masset P.J., Cao F., Meng F., Liu L., Jin Z. Phase relationships in the Al-rich region of the Al-

- Cu-Er system // J. of All. and Comp. 2011. V. 509. P. 3822–3831.
- 32. Pozdniakov A.V., Barkov R.Yu., Amer S.M., Levchenko V.S., Kotov A.D., Mikhaylovskaya A.V. Microstructure, mechanical properties and superplasticity of the Al—Cu—Y—Zr alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2019. V. 758. P. 28—35.
- 33. Amer S.M., Barkov R. Yu., Yakovtseva O.A., Loginova I.S., Pozdniakov A. V. Effect of Zr on microstructure and mechanical properties of the Al–Cu–Er alloy // Mater. Sci. Tech. 2020. V. 36. № 4. P. 453–459.
- 34. Amer S.M., Yakovtseva O.A., Loginova I.S., Medvedeva S.V., Prosviryakov A.S., Bazlov A.I., Barkov R. Yu., Pozdnia-kov A.V. The Phase Composition and Mechanical Properties of the Novel Precipitation-Strengthening Al−Cu−Er−Mn−Zr Alloy // Appl. Sci. 2020. V. 10. № 15. P. 5345−5353.
- 35. *Амер С.М., Барков Р.Ю., Поздняков А.В.* Влияние Мп на фазовый состав и свойства сплава Al–Cu–Y–Zr // ФММ. 2020. Т. 121. № 12. С. 1331–1337.
- 36. *Амер С.М.*, *Барков Р.Ю.*, *Поздняков А.В.* Влияние примесей на фазовый состав и свойства деформируемого сплава Al−6% Cu−4.05% Er // ФММ. 2020. Т. 121. № 5. С. 550–554.
- 37. *Амер С.М., Барков Р.Ю., Поздняков А.В.* Влияние примесей железа и кремния на фазовый состав и механические свойства сплава Al–6.3Cu–3.2Y // ФММ. 2020. Т. 121. № 10. С. 1095–1100.
- ГОСТ 4784—2019. Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые. Марки: ИПК Изд-во стандартов, 2019.
- ASM HANDBOOK. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. V. 2. The Materials Information Company, 2010.
- Lotfy A., Pozdniakov A.V., Zolotorevskiy V.S., Mohamed E., Abou El-Khair M.T., Daoud A., Fairouz F. Microstructure, compression and creep properties of Al–5% Cu–0.8Mn/5% B₄C composites // Mater. Res. Exp. 2019. V. 6. P. 095530.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.715:539.4

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НОВЫХ ДЕФОРМИРУЕМЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ Al-Cu-Y И Al-Cu-Er

© 2021 г. С. М. Амер^а, Р. Ю. Барков^а, А. С. Просвиряков^а, А. В. Поздняков^{а, *}

^аНИТУ "МИСиС", Ленинский пр., 4, Москва, 119049 Россия *e-mail: pozdniakov@misis.ru
Поступила в редакцию 08.02.2021 г.
После доработки 02.04.2021 г.
Принята к публикации 13.04.2021 г.

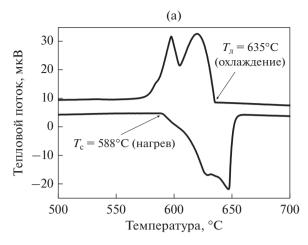
Исследованы структура и свойства новых деформируемых алюминиевых сплавов Al-4.5Cu-1.6Y-0.9 Mg - 0.6 Mn - 0.2 Zr - 0.1 Ti - 0.15 Fe - 0.15 Si ii Al-4.0 Cu-2.7 Er-0.8 Mg-0.8 Mn-0.2 Zr-0.1 Ti-0.15 Fe-0.15 Fe-0.1 Fe-0.1 Ti-0.1 Fe-0.1 Ti-0.1 Fe-0.1 Ti-0.1 Fe-0.1 Ti-0.1 Fe-0.1 Ti-0.1 0.15Si. После гомогенизации и прокатки в сплавах формируется структура, состоящая из алюминиевого твердого раствора, упрочненного дисперсными частицами фаз Al₃(Zr,Er), Al₃(Zr,Y) и Al₂₀Cu₂Mn₃, и компактных термически стабильных фаз кристаллизационного происхождения размером 1-5 мкм. Рекристаллизация после прокатки проходит при температурах выше 350°С. При увеличении температуры отжига с 400 до 550°C размер рекристаллизованного зерна возрастает с 6— 8 до 10—12 мкм. При температурах 150—180°C твердость увеличивается после первых часов отжига, что связано с прохождением старения, аналогичный эффект отмечен в литейных сплавах тех же систем. В прокатанном сплаве с иттрием после 6 часов отжига при 150°С предел текучести составляет 405 МПа при относительном удлинении 4.5%. Увеличение температуры отжига до 210°C приводит к снижению предела текучести обоих сплавов до 300 МПа, а удлинение при этом остается на том же уровне. В закаленных после прокатки сплавах при последующем старении при 210°C достигнут предел текучести в 264–266 МПа, предел прочности в 356–365 МПа при относительном удлинении 11.3-14.5%. В результате новые деформируемые сплавы на основе систем Al-Cu-Y и Al-Cu-Ег могут составлять конкуренцию существующим промышленным сплавам.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, редкоземельные металлы, иттрий, эрбий, дисперсоиды, микроструктура, термическая обработка, твердость, прочность, длительная прочность

DOI: 10.31857/S0015323021080027

ВВЕДЕНИЕ

Алюминиевые сплавы на основе системы Al-Cu отличаются достаточно высокой прочностью, как при комнатной, так и при повышенной температурах, но очень низкой технологичностью при литье [1-6]. Высокая технологичность при литье, в частности низкая склонность к образованию трещин кристаллизационного происхождения, важна как для фасонных отливок, так и для слитков полунепрерывного литья [2-7]. Легирование эвтектикообразующими элементами, такими как Fe, Si, Mn, Ni, Ca, способствует повышению технологичности при литье [3-9]. Однако часто при достижении низкой склонности к образованию трешин кристаллизационного происхождения сплавы имеют сильно гетерогенную структуру и невысокую пластичность [6], что, в свою очередь затрудняет получение деформируемых полуфабрикатов. Альтернативный вариант поиск новых систем легирования, при которых в сплаве могли бы сочетаться структура с дисперсными фазами кристаллизационного происхождения и узкий интервал кристаллизации. К таким можно отнести, сплавы на основе систем Al-Cu-Ce [10, 11], Al-Cu-Y [12, 13], Al-Cu-Er [13, 14], Al-Ca [8, 9, 15]. Отличительной особенностью сплавов, содержащих иттрий и эрбий совместно с цирконием и/или скандием, является возможность дисперсионного упрочнения в процессе отжига слитков [16–36]. Малые добавки иттрия и эрбия в сплаве на основе алюминия [16-23] и в магналии [24-28] повышают упрочняющий эффект при отжиге слитков, сдерживают разупрочнение в процессе отжига после прокатки за счет повышения плотности выделения дисперсоидов, образованных при первой термообработке. Эрбий эффективно модифицирует зеренную структуру [24–26, 30], снижает горячеломкость сплава Al-5Cu [31]. Тройные сплавы систем Al-Cu-Y и Al-Cu-Er [12-14] имеют узкий интервал кристаллизации, а фазы кристаллизационного происхождения малый размер и высокую термическую стабильность. Легирование цирконием [32, 33] и совместно цирконием и марганцем



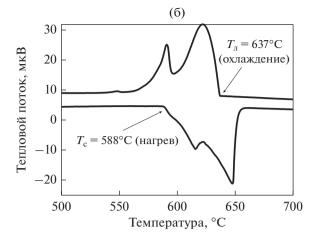


Рис. 1. ДСК кривые сплавов AlCuYMg (a) и AlCuErMg (б).

[34, 35] приводит к существенному повышению прочностных характеристик сплавов после деформации. Добавка марганца приводит к образованию фаз кристаллизационного происхождения Al₂₅Cu₄Mn₂Er [34] и Al₂₅Cu₄Mn₂Y [35]. Примесь железа растворяется в фазах кристаллизационного происхождения, не изменяя их морфологии, а кремний приводит к образованию достаточно компактных фаз $Al_3Er_2Si_2$ и $Al_{11}Cu_2Y_2Si_2$ [36, 37]. Сложнолегированные сплавы на основе систем Al-Cu-Y и Al-Cu-Er с добавками магния, марганца, циркония, титана имеют хорошую технологичность при литье, высокую твердость и характеристики механических свойств при повышенных температурах [38]. Основной недостаток этих сплавов невысокая пластичность [38].

Данная работа представляет исследование структуры и свойств новых деформируемых алюминиевых сплавов на основе систем Al—Cu—Y и Al—Cu—Er, с пониженной концентрацией основных легирующих элементов меди, иттрия, эрбия, циркония, марганца, титана, и содержащих магний и примеси железа и кремния.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Сплавы составов (в мас. %) Al-4.5Cu-1.6Y-0.9Mg-0.6Mn-0.2Zr-0.1Ti-0.15Fe-0.15Si (AlCuYMg) и Al-4.0Cu-2.7Er-0.8Mg-0.8Mn-0.2Zr-0.1Ti-0.15Fe-0.15Si (AlCuErMg) выплавлены в печи сопротивления из алюминия марки A7 и лигатур Al-51.7Cu, Al-10Y, Al-8Er, Al-10Mn, Al-5Zr, Al-5Ti-1B и магния марки Mr90 при температуре 780°C и разлиты в медную водоохлаждаемую изложницу с размером внутренней полости 20 × 40 × 120 мм. Исследуемые в данной работе композиции отличаются от литейных аналогов [38] пониженным содержанием меди, иттрия, эрбия, циркония, марганца и титана. Плотность сплавов определяли методом гидростатического взвеши-

вания. Дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК) Labsys Setaram использован для определения температур солидуса и ликвидуса. Гомогенизационный отжиг проводили при 575°C в течение 3 ч. После гомогенизационного отжига сплавы были прокатаны до толщины 10 мм при температуре 500°C и до 1 мм при комнатной температуре. После деформации сплавы отжигали при 100-550°C с выдержкой разной продолжительности. Старение при 150-210°C в течение 0.5-6 ч проводили после деформации и последующей закалки с 575°C с выдержкой при этой температуре 15 мин. Микроструктурные исследования и идентификацию фаз проводили на световом микроскопе (CM) Zeiss, сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN VEGA 3LMH. Твердость измеряли стандартным методом Виккерса (HV) при нагрузке 5 кг. Испытания на растяжение проводили на универсальной испытательной машине Zwick/Roll Z250. Испытания на общую коррозию проводили в искусственной морской воде.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Температура ликвидуса в исследуемых сплавах составила 635—637°С (рис. 1), что на 3—5°С выше чем в литейных аналогах [38]. Температура ликвидуса определяется содержанием основных добавок меди, иттрия и эрбия согласно тройным диаграммам [39, 40]. Температура солидуса практически не изменилась и составила 588°С (см. рис. 1). Сплавы имеют узкий интервал кристаллизации 47—49°С, что обеспечивает высокую технологичность при литье. Плотность исследуемых сплавов AlCuYMg и AlCuErMg составляет 2.81 и 2.86 г/см³ соответственно, что ниже на 0.2—0.3 г/см³, чем плотность литейных сплавов, содержащих большее количество легирующих добавок [38].

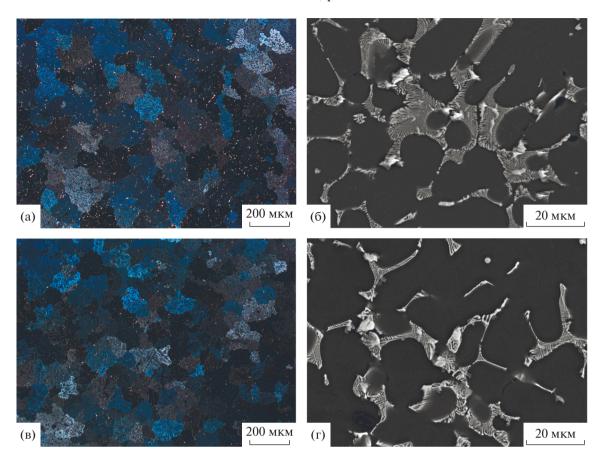


Рис. 2. Зеренная структура (а, в (CM)) и микроструктура (б, г (C \ni M)) сплавов в литом состоянии AlCuYMg (а, б) и AlCuErMg (в, г).

Рисунок 2 иллюстрирует микроструктуру сплавов в литом состоянии. Снижение концентрации основного модификатора титана до 0.1% привело к формированию зерна размером 80-100 мкм в обоих сплавах (рис. 2а, 2в). Для сравнения в сплаве без титана Al-Cu-Y-Zr размер зерна составляет примерно 190 мкм. а в литейном сплаве AlCuErMg с 0.15Ті — 25 мкм. Снижение концентрации основных легирующих элементов не сказалось на фазовом составе сплавов (рис. 26, 2г и данные работы [38]). Микроструктура представлена алюминиевым твердым раствором, дисперсной эвтектикой, а так же интерметаллидами, образованными добавками марганца, магния, кремния и меди (рис. 26, 2г). Железо не образует типичных для алюминиевых сплавов фаз.

Слитки сплавов отжигали при температуре 575°С перед закалкой в течение 3 ч, в соответствии с режимом, выбранным в работе [38] для литейных аналогов. Растворение неравновесного избытка фаз кристаллизационного происхождения приводит к тому, что концентрация меди в твердом растворе увеличивается до 2.1–2.2%, магния — до 0.9–1.0%. В процессе отжига происходит фрагментация и сфероидизация фаз кри-

сталлизационного происхождения (рис. 3а, 3б), которые частично дробятся и вытягиваются в направлении деформации в ходе прокатки (рис. 3в, 3г). В результате их размер составляет 1—5 мкм. Совместно с процессами гомогенизации происходит выделение из пересыщенного цирконием, иттрием, эрбием и марганцем твердого раствора дисперсоидов фаз Al₃(Zr,Er), Al₃(Zr,Y) и Al₂₀Cu₂Mn₃ [34, 35]. В алюминиевом твердом растворе на изображениях микроструктур, полученных с помощью СЭМ, на рис. 3 видны дисперсные светлые включения, которые соответствуют описанным фазам.

Деформированные листы отжигали при температурах 100—550°С для определения температурного интервала рекристаллизации и анализа изменения твердости (рис. 4). В обоих сплавах отжиг при температурах ниже 350°С сохраняет нерекристаллизованную структуру. При этом твердость сначала (при температуре ниже 150°С) незначительно возрастает, а затем снижается. Рост твердости скорее всего связан с прохождением старения, аналогичный эффект отмечен в сплавах тех же систем без магния [34, 35]. Разупрочнение происходит за счет прохождения процессов поли-

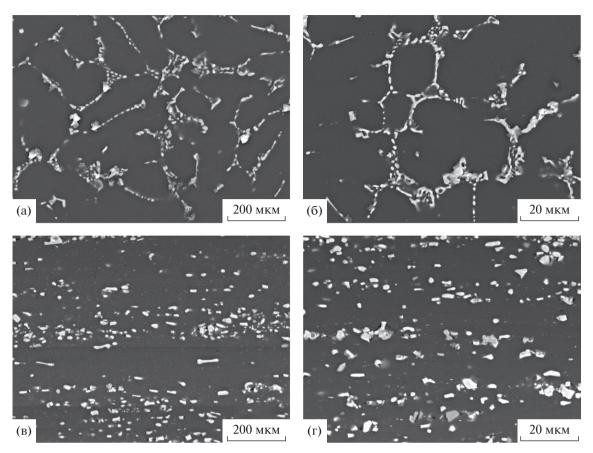


Рис. 3. Микроструктуры сплавов AlCuYMg (a, в) и AlCuErMg (б, г) после отжига при 575° C в течение 3 ч (a, б) и последующей прокатки (в, г).

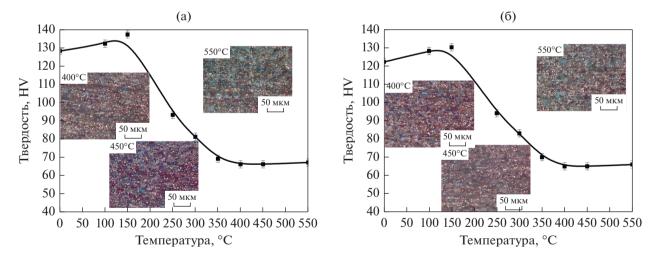


Рис. 4. Зависимости твердости HV от температуры отжига в течение одного часа для прокатанных сплавов AlCuYMg (a) и AlCuErMg (б).

гонизации, а рекристаллизованные зерна отмечены после отжига при 400°С (вставки на рис. 4). При этом размер рекристаллизованного зерна в обоих сплавах составляет 6–8 мкм. Увеличение температуры отжига до 550°С приводит к росту

зерна до 10-12 мкм. При этом твердость не изменяется и составляет 65-68 HV.

Зависимости твердости деформированных сплавов от времени отжига при низких температурах представлены на рис. 5. Как и было отмечено ранее,

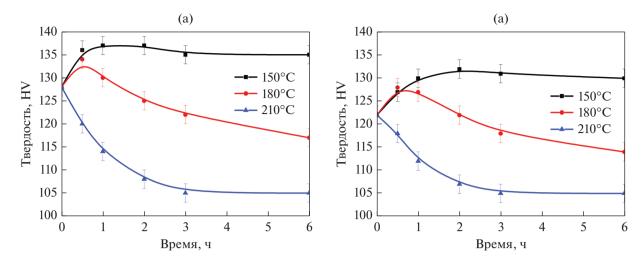


Рис. 5. Зависимости твердости HV от времени отжига деформированных сплавов AlCuYMg (a) и AlCuErMg (б).

при температурах около 150°C в течение первых часов отжига происходит небольшое упрочнение. При увеличении температуры до 180°C после одного часа наблюдается разупрочнение, связанное с прохождением полигонизации. В процессе отжига при 210°C твердость снижается через три часа и не

изменяется при увеличении времени выдержки до 6 ч. В данном случае проходит два противоположных процесса: упрочнение, связанное со старением, и разупрочнение, определяемое возвратом и полигонизацией. Таблица 1 иллюстрирует результаты испытаний на растяжение сплавов в дефорт

Таблица 1. Характеристики механических свойств при растяжении сплавов в деформированном и отожженном состояниях

Состояние	σ _{0.2} , ΜΠα	σ_{B} , МПа	δ, %					
AlCuYMg								
Деформированное	380 ± 4	381 ± 5	1.8 ± 0.5					
Отжиг 150°C, 1 ч	390 ± 5	422 ± 3	4.8 ± 0.4					
Отжиг 150°C, 6 ч	405 ± 3	432 ± 1	4.5 ± 1.2					
Отжиг 180°C, 0.5 ч	382 ± 4	416 ± 2	4.5 ± 0.2					
Отжиг 180°C, 6 ч	327 ± 3	360 ± 4	4.0 ± 0.9					
Отжиг 210°C, 0.5 ч	325 ± 4	358 ± 4	1.5 ± 0.5					
Отжиг 210°C, 2 ч	303 ± 2	330 ± 4	4.4 ± 0.8					
'	AlCuErMg		I					
Деформированное	391 ± 8	401 ± 10	2.4 ± 0.8					
Отжиг 150°C, 1 ч	370 ± 3	405 ± 2	4.2 ± 0.2					
Отжиг 150°C, 6 ч	376 ± 4	409 ± 7	4.5 ± 1.2					
Отжиг 180°C, 0.5 ч	358 ± 4	398 ± 2	6.2 ± 0.5					
Отжиг 180°С, 6 ч	316 ± 2	348 ± 2	4.0 ± 1.4					
Отжиг 210°C, 0.5 ч	320 ± 1	345 ± 4	2.7 ± 0.5					
Отжиг 210°C, 2 ч	295 ± 5	327 ± 2	5 ± 1					
'	Д16		ı					
Нагартованный и отожженный лист [41]	230-360	365-475	8-13					
Пруток [42]	325-345	450-470	8-10					
AK4-1								
Пруток [42]	335	390	6					

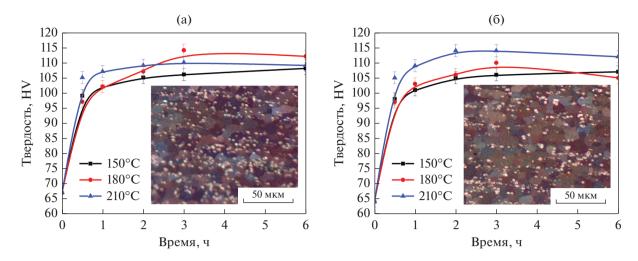


Рис. 6. Зависимости твердости HV от времени старения листов после закалки с 575°C с выдержкой 15 мин для сплавов AlCuYMg (a) и AlCuErMg (б).

мированном и отожженном состояниях. Предел текучести обоих сплавов в деформированном состоянии составил 380—390 МПа, а относительное удлинение 1.8—2.4%. При этом рост предела текучести в процессе отжига при 150°С отмечен только в сплаве AlCuYMg. После 6 ч отжига предел текучести увеличился с 380 до 405 МПа, при этом пластичность также выросла с 1.8 до 4.5%. Твердость и предел текучести при испытаниях на растяжение показывают разную чувствительность к структурным изменениям. Аналогичный эффект отмечен в сплавах близкого состава без магния [34, 35]. Увеличение температуры отжига до 210°С приводит к снижению предела текучести до примерно 300 МПа, а удлинение при этом остается на невысоком уровне.

После прокатки сплавы закаливали с 575° C с выдержкой 15 мин и старили при 150, 180 и 210 $^{\circ}$ C. На рис. 6 представлены зависимости твердости HV от времени старения листов после закалки. Наблюдаются зависимости качественно аналогичные тем, что получены при старении литейных аналогов [38]. Твердость увеличивается в

процессе старения с 64-66 до 105-115 HV. Coзданная в сплавах рекристаллизованная структура (вставки на рис. 6) позволяет существенно повысить пластичность сплавов. По результатам испытаний на растяжение относительное удлинение после старения при 210°C в течение 3 ч составляет 11.3—14.5% (табл. 2). При этом предел текучести составил 264-266 МПа, а предел прочности 356-365 МПа. Для сравнения деформируемый сплав Д16 в нагартованном и отожженном состоянии в виде листов [41] имеет предел текучести 230—360 МПа, предел прочности 365—475 МПа, относительное удлинение 8-13%, а в виде прутков [42] — предел текучести 325—345 МПа, предел прочности 450-470 МПа, относительное удлинение 8-10%. Рекристаллизованные прутки [42] имеют предел текучести 265 МПа, предел прочности 410 МПа при относительном удлинении 12%. При этом технологичность при литье у сплава Д16 существенно ниже, чем у исследуемых композиций. Деформируемый сплав АК4-1 с повышенной жаропрочностью [42] в виде прутков

Таблица 2. Характеристики механических свойств при растяжении сплавов после прокатки и последующих закалки с 575°C с выдержкой 15 мин и старении при 210°C в течение 3 ч

Сплав	σ _{0,2} , МПа	σ _В , МПа	δ, %
AlCuYMg	266 ± 2	365 ± 1	14.5 ± 0.5
AlCuErMg	264 ± 2	356 ± 1	11.3 ± 1.5
Д16 (рекристаллизованный)	265	410	12

Сплав	До кор	розионных ис	пытаний	После коррозионных испытаний			
	σ _{0.2} , ΜΠα	σ_{B} , МПа	δ, %	σ _{0.2} , МПа	σ_{B} , МПа	δ, %	
AlCuYMg	405 ± 3	432 ± 1	4.5 ± 1.2	374 ± 3	395 ± 5	3 ± 1	
AlCuErMg	376 ± 4	409 ± 7	4.5 ± 1.2	365 ± 5	388 ± 6	2.7 ± 1.2	

Таблица 3. Характеристики механических свойств при растяжении сплавов, прокатанных и отожженных при 150°C в течение 6 ч, до и после испытаний на общую коррозию

имеет предел текучести 335 МПа, предел прочности 390 МПа при относительном удлинении 6%. Таким образом, новые деформируемые сплавы на основе систем Al—Cu—Y и Al—Cu—Er могут составлять конкуренцию существующим промышленным сплавам.

Известно, что алюминиевомедные сплавы склонны к коррозии. В данной работе проведена упрощенная оценка коррозионной стойкости по определению общей коррозионной стойкости в искусственной морской воде. После испытания предел текучести сплава AlCuYMg снизился с 405 до 374 МПа, а относительное удлинение с 4.5 до 3% (табл. 3). В сплаве AlCuErMg снижение предела текучести менее существенно.

выводы

Исследованы структура и свойства новых деформируемых алюминиевых сплавов на основе систем Al-Cu-Y и Al-Cu-Er, легированных цирконием, марганцем, магнием, титаном, содержащих примеси железа и кремния. Сплавы имеют узкий интервал кристаллизации 47–49°C, что обеспечивает высокую технологичность при литье. Плотность исследуемых сплавов AlCuYMg и AlCuErMg составляет 2.81 и 2.86 г/см³ соответственно. После гомогенизации и прокатки в сплавах формируется структура, состоящая из алюминиевого твердого раствора, упрочненного дисперсными частицами фаз $Al_3(Zr,Er)$, $Al_3(Zr,Y)$ и $Al_{20}Cu_2Mn_3$, и компактных термически стабильных фаз кристаллизационного происхождения размером 1-5 мкм. Разупрочнение в ходе отжига после прокатки происходит за счет процессов полигонизации при температурах ниже 350°C, а рекристаллизация проходит при более высоких температурах. Размер зерна после отжига при 400°C составляет 6-8 мкм и увеличивается до 10-12 мкм после часового отжига при 550°C. При температурах 150-180°C твердость несколько увеличивается, что связано с прохождением старения, аналогичный эффект отмечен в литейных сплавах тех же систем. В сплаве AlCuYMg. после 6 ч отжига при 150°C после прокатки предел текучести составляет 405 МПа при относительном удлинении 4.5%. Увеличение температуры отжига до 210°C приводит к снижению предела текучести обоих сплавов до 300 МПа, а удлинение при этом остается на том же уровне. В закаленном после прокатки и состаренном при 210°C состоянии пластичность существенно возрастает до 11.3—14.5%, предел текучести составляет 264—266 МПа, а предел прочности 356—365 МПа. В результате новые деформируемые сплавы на основе систем Al—Cu—Y и Al—Cu—Eг могут составлять конкуренцию существующим промышленным сплавам.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 19-79-10242).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. ГОСТ 1583—93. Сплавы алюминиевые литейные ТУ-Минск: ИПК Изд-во стандартов, 2000.
- 2. *Zolotorevsky V.S., Belov N.A., Glazoff M.V.* Casting Aluminum Alloys, Alcoa Technical Center, Alcoa Center, PA, United States. 2007. 530 p.
- ГОСТ 4784—97. Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые. Марки. ИПК Изд-во стандартов, 2001.
- 4. *Новиков И.И.* Горячеломкость цветных металлов и сплавов. М.: Наука, 1966.
- 5. Zolotorevskiy V.S., Pozdniakov A.V. Determining the hot cracking index of Al–Si–Cu–Mg casting alloys calculated using the effective solidification range // Int. J. Cast Met. Res. 2014. V. 27. № 4. P. 193–198.
- 6. Золоторевский В.С., Поздняков А.В., Чурюмов А.Ю. Поиск перспективных композиций для создания новых многофазных литейных сплавов на основе матрицы Al—Cu—Mg с использованием термодинамических расчетов и математического моделирования // ФММ. 2012. Т. 113. № 11. С. 1111—1120.
- 7. Eskin D.G, Suyitno, Katgerman L. Mechanical properties in the semi-solid state and hot tearing of aluminium alloys // Prog. in Mat. Sci. 2004. V. 49. P. 629–711.

- 8. Белов Н.А., Наумова Е.А., Базлова Т.А., Алексеева Е.В. Структура, фазовый состав и упрочнение литейных алюминиевых сплавов системы Al—Ca—Mg—Sc // ФММ. 2016. Т. 117. № 2. С. 208—215.
- Шуркин П.К., Белов Н.А., Мусин А.Ф., Самошина М.Е. Влияние кальция и кремния на характер кристаллизации и упрочнение сплава Al–8% Zn–3% Mg // ФММ. 2020. Т. 121. № 2. С. 149–156.
- Belov N.A., Khvan A.V., Alabin A.N. Microstructure and phase composition of Al–Ce–Cu alloys in the Al-rich corner // Mater. Sci. Forum 2006. V. 519–521 (PART 1). P. 395–400.
- 11. *Belov N.A., Khvan A.V.* The ternary Al–Ce–Cu phase diagram in the aluminum-rich corner // Acta Mater. 2007. V. 55. P. 5473–5482.
- 12. Pozdniakov A.V., Barkov R.Y. Microstructure and materials characterisation of the novel Al-Cu-Y alloy // Mater. Sci. and Tech. 2018. V. 34. № 12. P. 1489–1496.
- Амер С.М., Барков Р.Ю., Яковцева О.А., Поздняков А.В. Сравнительный анализ структуры и свойств квазибинарных сплавов Al−6.5Cu−2.3Y и Al−6Cu−4.05Er // ФММ. 2020. Т. 121. № 5. С. 528– 534.
- 14. Поздняков А.В., Барков Р.Ю., Сарсенбаев Ж., Кха-меес Е., Просвиряков А.С. Эволюция микроструктуры и механических свойств нового деформируемого сплава системы Al—Cu—Er // ФММ. 2019. Т. 120. № 6. С. 668—672.
- Акопян Т.К., Летягин Н.В., Белов Н.А., Кошмин А.Н., Гизатулин Д.Ш. Анализ микроструктуры и механических свойств нового деформируемого сплава на основе ((Al) + Al4(Ca,La))-эвтектики // ФММ. 2020. V. 121. № 9. Р. 1003—1008.
- 16. Поздняков А.В., Осипенкова А.А., Попов Д.А., Махов С.В., Напалков В.И. Влияние малых добавок Y, Sm, Gd, Hf и Er на структуру и твердость сплава Al−0.2% Zr−0.1% Sc. Металловедение и термическая обработка металлов // МИТОМ. 2016. Т. 58. № 9. С. 25–30.
- Pozdniakov A.V., Barkov R.Yu., Prosviryakov A.S., Churyumov A.Yu., Golovin I.S., Zolotorevskiy V.S. Effect of Zr on the microstructure, recrystallization behavior, mechanical properties and electrical conductivity of the novel Al–Er–Y alloy // J. All. Comp. 2018. V. 765. P. 1–6.
- 18. *Pozdniakov A.V., Barkov R.Yu.* Microstructure and mechanical properties of novel Al—Y—Sc alloys with high thermal stability and electrical conductivity // J. Mater. Sci. & Techn. 2020. V. 36. P. 1–6.
- 19. Zhang Y., Gao K., Wen S., Huang H., Nie Z., Zhou D. The study on the coarsening process and precipitation strengthening of Al3Er precipitate in Al–Er binary alloy // J. Alloys Compd. 2014. V. 610. P. 27–34
- Wen S.P., Gao K.Y., Li Y., Huang H. and Nie Z.R. Synergetic effect of Er and Zr on the precipitation hardening of Al-Er-Zr alloy // Scr. Mater. 2011. V. 65. P. 592-595.
- 21. Wen S.P., Gao K.Y., Huang H., Wang W., Nie Z.R. Precipitation evolution in Al–Er–Zr alloys during aging at

- elevated temperature // J. Alloys Compd. 2013. V. 574 P. 92–97.
- Zhang Y., Gao H., Kuai Y., Han Y., Wang J., Sun B., Gu S., You W. Effects of Y additions on the precipitation and recrystallization of Al–Zr alloys // Mater. Charact. 2013. V. 86. P. 1–8.
- 23. Zhang Y., Gu J., Tian Y., Gao H., Wang J., Sun B. Microstructural evolution and mechanical property of Al—Zr and Al—Zr—Y alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2014. V. 616. P. 132–140.
- 24. Pozdniakov A.V., Yarasu V., Barkov R.Yu., Yakovtseva O.A., Makhov S.V., Napalkov V.I. Microstructure and mechanical properties of novel Al-Mg-Mn-Zr-Sc-Er alloy // Mat. Let. 2017. V. 202. P. 116-119.
- 25. Song M., Du K., Huang Z.Y., Huang H., Nie Z.R. and Ye H.Q. Deformation-induced dissolution and growth of precipitates in an Al–Mg–Er alloy during high-cycle fatigue // Acta Mater. 2014 V. 81. P. 409–419.
- Hao H.L., Ni D.R., Zhang Z., Wang D., Xiao B.L., Ma Z.Y.
 Microstructure and mechanical properties of Al–Mg–
 Er sheets jointed by friction stir welding // Mater. and
 Des. 2013. V. 52. P. 706–712.
- 27. Wen S.P., Wang W., Zhao W.H., Wu X.L., Gao K.Y., Huang H., Nie Z.R. Precipitation hardening and recrystallization behavior of Al–Mg–Er–Zr alloys // J. All. and Comp. 2016. V. 687. P. 143–151.
- 28. Barkov R. Yu., Pozdniakov A.V., Tkachuk E., Zolotorevskiy V.S. Effect of Y on microstructure and mechanical properties of Al–Mg–Mn–Zr–Sc alloy with low Sc content // Mat. Let. 2018. V. 217. P. 135–138.
- 29. Барков Р.Ю., Мочуговский А.Г., Хомутов М.Г., Поздняков А.В. Влияние малых добавок Zr и Er на фазовый состав и механические свойства сплава Al-5Si-1.3Cu-0.5Mg // ФММ. 2021. Т. 121. № 2. С. 173–180.
- Барков Р.Ю., Просвиряков А.С., Хомутов М.Г., Поздняков А.В Влияние содержания Zr и Er на структуру и свойства сплава Al—5Si—1.3Cu—0.5Mg // ФММ. 2021. В печати.
- 31. *Li M., Wang H., Wei Z., Zhu Z.* The effect of Y on the hot-tearing resistance of Al–5 wt % Cu based alloy // Mat. and Des. 2010. V. 31. P. 2483–2487.
- 32. Pozdniakov A.V., Barkov R.Yu, Amer S.M., Levchenko V.S., Kotov A.D., Mikhaylovskaya A.V. Microstructure, mechanical properties and superplasticity of the Al-Cu-Y-Zr alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2019. V. 758. P. 28-35.
- 33. *Amer S.M.*, *Barkov R. Yu.*, *Yakovtseva O.A.*, *Loginova I.S.*, *Pozdniakov A.V.* Effect of Zr on microstructure and mechanical properties of the Al–Cu–Er alloy // Mater. Sci. Tech. 2020. V. 36. № 4. P. 453–459.
- 34. Amer S.M., Yakovtseva O.A., Loginova I.S., Medvedeva S.V., Prosviryakov A.S., Bazlov A.I., Barkov R.Yu. and Pozdniakov A.V. The Phase Composition and Mechanical Properties of the Novel Precipitation—Strengthening Al—Cu—Er—Mn—Zr Alloy // Appl. Sci. 2020. V. 10. № 15. P. 5345—5353.

- 35. *Амер С.М., Барков Р.Ю., Поздняков А.В.* Влияние Мп на фазовый состав и свойства сплава Al–Cu–Y–Zr // ФММ. 2020. Т. 121. №12. С. 1331–1337.
- 36. *Амер С.М.*, *Барков Р.Ю.*, *Поздняков А.В.* Влияние примесей на фазовый состав и свойства деформируемого сплава Al−6% Cu−4.05% Er // ФММ. 2020. Т. 121. № 5. С. 550–554.
- 37. *Амер С.М.*, *Барков Р.Ю.*, *Поздняков А.В.* Влияние примесей железа и кремния на фазовый состав и механические свойства сплава Al–6.3Cu–3.2Y // ФММ. 2020. Т. 121. № 10 С. 1095—1100.
- 38. Амер С.М., Барков Р.Ю., Просвиряков А.С., Поздняков А.В. Структура и свойства новых литейных жаропрочных сплавов на основе систем Al—Cu—Y и Al—Cu—Er // ФММ. 2021. Т. 122. № 9. С. 977—983.

- 39. Zhang L., Masset P.J., Tao X., Huanga G., Luo H., Liu L., Jin Z. Thermodynamic description of the Al–Cu–Y ternary system // CALPHAD: Comp. Coup. of Ph. Diag. and Thermochem. 2011. V. 35. P. 574–579.
- 40. Zhang L.G., Liu L.B., Huang G.X., Qi H.Y., Jia B.R., Jin Z.P. Thermodynamic assessment of the Al–Cu–Er system // Comp. Coup. of Ph. Diag. and Thermochem. 2008. V. 32. P. 527–534.
- ГОСТ 21631—76. Листы из алюминия и алюминиевых сплавов. Технические условия. Стандартинформ, 2008.
- 42. ГОСТ Р-51834—2001. Прутки, прессованные из алюминиевых сплавов высокой прочности и повышенной пластичности. Технические условия. ИПК Изд-во стандартов, 2002.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УЛК 539.412:537.622.4

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЕРСПЕКТИВНОЙ ВЫСОКОПРОЧНОЙ ЭКОНОМНО-ЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ ДЛЯ НЕФТЕГАЗОПРОМЫСЛОВЫХ ТРУБ, ЭКСПЛУАТИРУЕМЫХ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2021 г. Е. А. Путилова a,* , С. М. Задворкин a , И. Н. Веселов b , И. Ю. Пышминцев b

^aИМАШ УрО РАН, ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, 620049 Россия
^bAO "РусНИТИ", ул. Новороссийская, 30, Челябинск, 454139 Россия
*e-mail: tuevaevgenya@mail.ru
Поступила в редакцию 23.03.2021 г.
После доработки 28.04.2021 г.
Принята к публикации 12.05.2021 г.

Представлены результаты исследования структуры, механических и магнитных свойств перспективной высокопрочной экономно-легированной стали для нефтегазопромысловых труб, к которым предъявляются требования повышенной прочности и стойкости к сульфидному растрескиванию под напряжением одновременно. Проведено также исследование влияния уровня приложенных нормальных напряжений на магнитные характеристики исследуемой стали. Установлены параметры, которые в дальнейшем могут быть использованы при разработке методик неразрушающей диагностики текущего состояния деталей и элементов конструкций из подобных материалов в процессе эксплуатации.

Ключевые слова: трубы нефтегазового сортамента, структура стали, механические свойства, коррозионная стойкость

DOI: 10.31857/S0015323021090114

ВВЕДЕНИЕ

К сталям для изготовления нефтегазопромысловых труб, эксплуатируемых на месторождениях с большой глубиной залегания углеводородов и наличием агрессивных примесей, таких как сероводород и диоксид углерода, предъявляют требования все более высокой прочности в сочетании со стойкостью к воздействию агрессивных сред [1–8]. Таким образом, используемые при производстве трубные стали должны обладать достаточно высокой стойкостью к сульфидному растрескиванию под напряжением (СРН) и водородному охрупчиванию [2, 3, 9–13]. СРН представляет собой вид разрушения металла при воздействии растягивающих напряжений, усугубляемое водородным охрупчиванием [14].

Формирование дислокационной структуры в стальных изделиях при горячей деформации и последующих операциях термической обработки, что входит в технологический цикл изготовления нефтегазопромысловых труб, способствует повышению их прочностных характеристик. Хорошо известно [1–3, 15], что дислокации являются достаточно сильными "ловушками" для водорода. Скорость перемещения атомов водорода в решет-

ке металла, связанная с движением дислокаций, на несколько порядков превосходит скорости, связанные с решеточной диффузией [16, 17]. Таким образом, чем выше плотность дислокаций в материале, тем он более склонен к разрушению по механизму коррозионного растрескивания. Поэтому необходимость более тщательного подбора режимов термической обработки сталей, применяемых для изготовления деталей и элементов конструкций, к которым предъявляются требования по одновременному обеспечению прочности и коррозионной стойкости, с целью замены дислокационного механизма упрочнения является весьма актуальной задачей.

Достижения в области металлургии стали и технологий ее обработки обеспечили определенный прогресс в создании материалов для производства высокопрочных труб нефтегазового сортамента (предел текучести не менее 760 МПа), обладающих повышенной стойкостью против СРН [7—11]. Для данного вида трубной продукции традиционно применяют стали, разработанные на базе известных композиций машиностроительных сталей типа AISI 4130 (0.3 мас. % С, 1.0 мас. % Сг, 0.2 мас. % Мо). Накопленный опыт позволил

сформировать принципы выбора химического состава и режимов термической обработки для изготовления труб различных групп прочности (с пределом текучести от 620 до 760 МПа) с целью получения мелкозернистой однородной структуры с равномерно распределенными карбидами и, по возможности, низкой плотностью дислокаций [2, 9–11]. Установлено [3], что с точки зрения стойкости к СРН дисперсионное упрочнение предпочтительнее дислокационного, поскольку, как указывалось выше, дислокации имеют повышенную способность улавливать и удерживать водород.

Признанным путем создания такой структуры является закалка на мартенсит и последующий длительный высокотемпературный отпуск. Как показывает опыт, в этом случае в сталях с высоким содержанием молибдена (до 0.8 мас. %) и микролегированных сильными карбидообразующими элементами – ванадием и ниобием, которые имеют низкую диффузионную подвижность вплоть до температур 670-700°C, формируются специальные карбиды, а достижение требуемого уровня прочности обусловлено их дисперсностью при сравнительно низкой плотности дислокаций в структуре отпущенной_стали. Создание и применение труб из таких сталей позволит при одной и той же длине уменьшить вес обсадной колонны, повысить сопротивление давлению горных пород при меньшей толщине стенок труб, уменьшить металлоемкость и увеличить эксплуатационную надежность всей конструкции.

В данной работе приведены результаты комплексного исследования структуры, механических и магнитных свойств разработанной в АО "РусНИТИ" малоуглеродистой низколегированной хромомолибденовой стали, предназначенной для изготовления высокопрочных труб нефтегазового сортамента, эксплуатирующихся в "кислых" средах. Также проводили определение магнитных характеристик образцов in-situ при упруго-пластической деформации одноосным растяжением с целью определения информативных параметров, которые могли быть использованы в дальнейшем при разработке методик неразрушающей диагностики текущего состояния деталей и элементов конструкций из исследуемой стали в процессе эксплуатации.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА

Образцы для проведения исследований были отобраны от бесшовной трубы из опытной промышленной партии диаметром 240 мм и толщиной стенки 11 мм группы прочности С110 в соответствии с [18] (предел текучести от 758 до 828 МПа, временное сопротивление не менее 793 МПа), изготовленной из разработанной при участии специалистов АО "РусНИТИ" экономно-легированной Сг—Мо-стали с добавками V и Nb. Трубу после

прокатки подвергали закалке от 935°C в воду и длительному (несколько часов) высокотемпературному отпуску. Выбор конкретной температуры отпуска в интервале 670—700°C обусловлен толщиной стенки и диаметром обрабатываемой трубы. Температура отпуска исследуемой трубы составила 700°C. Заготовки для изготовления образцов вырезали из трубы с помощью гидроабразивной резки.

Механические свойства (предел текучести σ_T , временное сопротивление σ_B , относительное удлинение δ и относительное сужение ψ) исследуемого материала определяли по ГОСТ 1497—84 путем проведения испытаний на одноосное растяжение продольных образцов на испытательной машине Tinius Olsen SL-60 при комнатной температуре. Величину удлинения образцов при растяжении определяли бесконтактно при помощи видеоэкстензометра La Vision. Значения твердости HV0.05 определяли на микротвердомере Shimadzu при нагрузке на индентор $0.49~\mathrm{H}$.

Микроструктуру стали исследовали, используя методики оптической и электронной микроскопии, а также методом дифракции обратнорассеянных электронов (EBSD-анализ). Для выполнения этих задач использовали оптический микроскоп NEOPHOT-21, растровый электронный микроскоп Tescan, оснащенный системой дифракционного (EBSD) анализа Advanced AZtecHKL. Тонкую структуру стали изучали методом тонких фольг на просвет с использованием просвечивающего электронного микроскопа ПЭМ-100 при ускоряющем напряжении 100 кВ. С целью интерпретации деталей микроструктуры с выбранных локальных участков объектов снимали картины микродифракции. Металлографические исследования проводили на поперечных и продольных шлифах, подготовленных путем полирования на алмазных пастах разной степени дисперсности. Травление образцов для оптических исследований проводили в 4%-ном спиртовом растворе НNO₃. Для проведения EBSD-анализа заключительное полирование проводили с применением коллоидной кремниевой суспензии. Фрактографические исследования образцов после разрушения осуществляли при помощи растрового электронного микроскопа.

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре SHIMADZU XRD 7000 с использованием $K\alpha$ -излучения хромового анода.

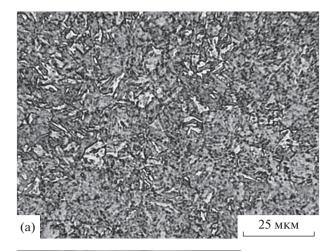
Стойкость к СРН оценивали в соответствии со стандартом NACE TM0177 [19], по методу A, суть которого заключается в одновременном воздействии на образец растягивающей нагрузки и агрессивной среды, содержащей сероводород. В качестве испытательной среды был использован раствор A по стандарту NACE TM0177 [19]: 50 мас. % NaCl + 0.5 мас. % CH₃COOH в ди-

стиллированной воде, насыщенный H_2S (значение pH раствора составляло 2.6—2.8). Одноосная растягивающая нагрузка для образцов с диаметром рабочей части 6.35 мм составляла 2080 кг/мм², что соответствует 644.3 МПа, т.е. 85% от минимального нормативного предела текучести, что соответствует требованиям ГОСТ 31446—2017 [18] для продукции группы прочности С110. В соответствии со стандартом на проведение испытаний, образцы должны выдерживать в нагруженном состоянии без разрушения базовое время, составляющее 720 ч.

Испытания на одноосное растяжение образцов с одновременной регистрацией магнитных характеристик проводили при комнатной температуре на испытательной машине Tinius Olsen SL-60 с максимальным усилием 50 кН. Магнитное поле напряженностью H до 550 A/см прикладывали вдоль направления приложения растягивающей нагрузки. Величину H измеряли с помощью Cобразного магнитного потенциалметра. По петлям магнитного гистерезиса определяли значения коэрцитивной силы $H_{\rm c}$, остаточной индукции $B_{\rm r}$ и намагниченности в максимальном приложенном поле $M_{\text{макс}}$. Погрешность измерения поля и индукции не превышала 3%. Из основной кривой намагничивания определяли максимальную магнитную проницаемость $\mu_{\text{макс}}$. Перед началом каждого измерения магнитных свойств и по его окончании образец размагничивали.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена микроструктура малоуглеродистой низколегированной хромомолибденовой стали, подвергнутой закалке с последующим длительным высокотемпературным отпуском (образец, вырезанный из обсадной трубы группы прочности С110). Структура представляет собой мелкодисперсный сорбит (рис. 1а) с размером зерен около 5-10 мкм. В результате операции длительного высокотемпературного отпуска удалось получить структуру стали с пониженной плотностью дислокаций. Причем по результатам ПЭМ оценить плотность дислокаций не представляется возможным. Однако было проведено дополнительное исследование при помощи рентгеноструктурного анализа и определены области когерентного рассеяния (ОКР) в стали. Размер ОКР составляет около 2 мкм (в поперечном направлении размер ОКР - 1900 нм, и в продольном -2200 нм). Размер ОКР указывает на размер кристаллита свободного от дефектов, в том числе дислокаций [20]. Поскольку размер зерна исследованной стали 5-10 мкм, то ОКР составляет значительную часть (от 20 до 40%) одного зерна, что позволяет говорить о низкой плотности дислокаций в стали.



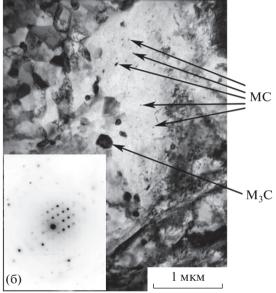


Рис. 1. Микроструктура малоуглеродистой низколегированной хромомолибденовой стали после окончательной термической обработки в поперечном направлении: a — оптическая металлография, b —

Частицы карбидной фазы преимущественно глобулярной формы распределены равномерно. Съемка в режиме микродифракции и последующая обработка результатов позволили расшифровать тип решетки карбидов (рис. 1б). Установлено, что сравнительно крупные карбиды округлой формы (размер частиц не превышает $300\,$ нм) — это карбиды цементитного типа M_3 С, в которые, наряду с железом, входят хром и молибден.

Ввиду того, что в разработанном химическом составе стали присутствует сильный карбидообразующий элемент ванадий, он совместно с молибденом образует карбиды типа МС. Частицы карбидной фазы этого типа обладают исключительно мелкими размерами (около 50 нм) и равномерно распределены по телу зерна (рис. 16). Карбиды данного типа обеспечивают дисперси-

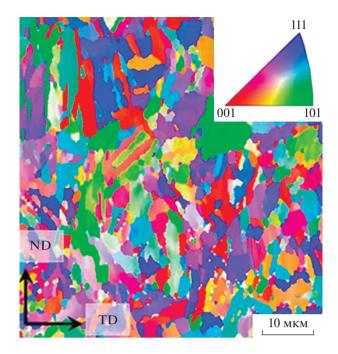


Рис. 2. EBSD-карта разориентировок зерен исследованной стали в направлении поперечном прокатке.

онное упрочнение стали, что позволило повысить температуру отпуска на завершающем этапе термической обработки и, в свою очередь, привело к снижению плотности дислокаций. Что касается карбидов типа $M_{23}C_6$, которые оказывают крайне отрицательное влияние на сопротивление стали сульфидному растрескиванию, их в микроструктуре исследуемой стали обнаружено не было.

Легирование Nb, V и Мо и образование дисперсных карбидов этих элементов позволяет увеличить температуру отпуска, и при этом размер частиц с ростом температуры не увеличивается вследствие низкой диффузионной подвижности этих элементов. Таким образом, образующаяся при такой термической обработке структура с мелкодисперсными карбидами ванадия и ниобия способствует как эффективному упрочнению по дисперсионному механизму, так и повышению стойкости к СРН [1, 2, 9] ввиду пониженной плотности дислокаций.

Основное преимущество этой стали перед похожими аналогами заключается в том, что удалось решить достаточно сложную и нетривиальную задачу, связанную с соблюдением эксплуатационных требований: эти стали должны обеспечивать именно одновременное выполнение условий высокого уровня прочности и стойкости к СРН. Для большинства трубных сталей, широко применяемых в современной промышленности, основным процессом упрочнения является дислокационный механизм. Однако высокая плотность дислокаций значительным образом сказывается на сни-

жении стойкости к СРН. В исследованной в этой статье стали механизм упрочнения удалось заменить на дисперсионный именно за счет правильно подобранного легирования и режимов термической обработки.

По результатам проведенного EBSD-анализа шлифов, подготовленных как в поперечном, так и в продольном направлении, построены карты разориентировок зерен исследованной стали (на рис. 2 приведены результаты для поперечного направления). Следует отметить, что на шлифе в продольном направлении наблюдается схожая картина. EBSD-карта разориентировок не показывает наличие ярко выраженной текстуры в исследуемой стали.

Приведенные обратные полюсные фигуры (рис. 3) указывают на наличие слабо выраженной преимущественной ориентации осей (111) в радиальном направлении. Этот факт может служить косвенным признаком того, что в радиальном направлении прочность на сжатие будет выше, чем в осевом и тангенциальном направлениях, поскольку, именно вдоль этих кристаллографических осей (111) железо и сплавы на его основе имеют максимальную прочность [21]. Таким образом, сформированная в исследованной обсадной трубе "острота" кристаллографической текстуры может способствовать увеличению прочности в радиальном направлении, а значит и повышению стойкости к смятию внешним давлением.

На рис. 4 представлена диаграмма "напряжение—деформация". На диаграмме выявляются зуб и площадка текучести, характерные для малоуглеродистых сталей. В ходе проведения испытаний на одноосное растяжение были определены механические характеристики исследованной стали. Уровень механических характеристик ($\sigma_T = 805 \text{ M}\Pi a$, $\sigma_B = 840 \text{ M}\Pi a$, $\delta = 13.6\%$, $\psi = 41\%$) соответствует требованиям, предъявляемым к сталям группы прочности С110. Значение твердости по Виккерсу составляет 300 HV0.05.

Результаты фрактографического анализа поверхности разрушения образца исследуемой стали после испытания на одноосное растяжение приведены на рис. 5. Характер разрушения сердцевины образца вязкий мелко-ямочный, что характерно для мелкозернистой структуры. Между сердцевиной и зоной долома находится переходная зона, в которой при большом увеличении видны вторичные трещины длиной в среднем около 20 мкм.

Результаты испытаний, проведенных по стандарту NACE ТМ0177, показали, что образцы, отобранные от промышленной партии обсадных труб группы прочности С110, изготовленной из опытной низколегированной хромомолибденовой стали, обладают требуемой стойкостью к СРН и выдерживают базовое время испытаний (720 ч) без разрушения.

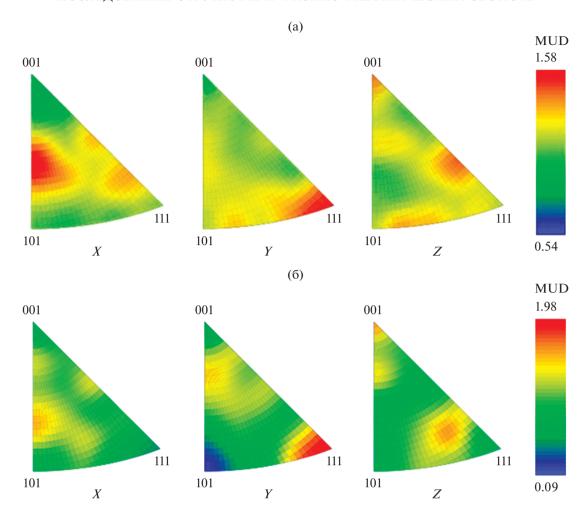


Рис. 3. Карты обратных полюсных фигур исследованной стали, полученные со шлифов в поперечном (а) и продольном (б) относительно оси трубы направлениях. (а) Направление X соответствует оси трубы, Y — радиальному направлению, направление Z — тангенциальному направлению; (б) направление X соответствует тангенциальному направлению, Y — радиальному направлению, направление Z — оси трубы.

Одной из задач, которая возникает при эксплуатации изделий, предназначенных для работы под высокой нагрузкой и в агрессивных средах, является диагностика их текущего состояния с целью оценки остаточного ресурса и надежности конструкции в целом. Результаты некоторых исследований [22—28] показали перспективность использования в качестве информативных параметров для такой диагностики магнитных характеристик стали. В связи с этим весьма актуальной оказывается задача оценки возможностей использования неразрушающих методов магнитного контроля и определения информативных параметров для сталей, используемых при производстве высокопрочных нарезных труб нефтегазового сортамента.

На рис. 6 представлены зависимости коэрцитивной силы, остаточной индукции и максимальной магнитной проницаемости от приложенных напряжений одноосного растяжения. На зависи-

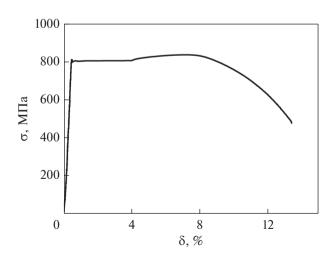


Рис. 4. Диаграмма "напряжение—деформация" исследованной стали, термообработанной на группу прочности C110.

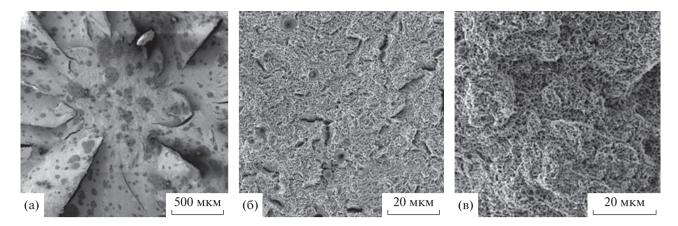


Рис. 5. Фрактограммы поверхности излома образца после испытания на одноосное растяжение: (а) общий вид, увеличение 100; (б) переходная зона, увеличение 2000; (в) центральная часть образца, увеличение 3000.

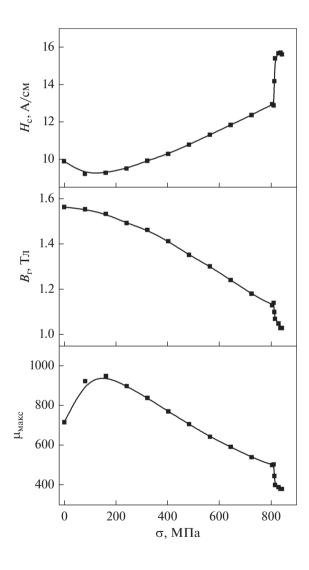


Рис. 6. Зависимости магнитных характеристик (коэрцитивной силы $H_{\rm c}$, остаточной индукции Вг и максимальной магнитной проницаемости $\mu_{\rm Makc}$) от приложенных нормальных напряжений.

мостях $H_{c}(\sigma)$ и $\mu_{max}(\sigma)$ исследованной стали наблюдаются экстремумы в районе $\sigma \cong 120-130$ МПа. Возникновение этих экстремумов объясняется формированием магнитной анизотропии [29, 30] и совокупным действием ряда факторов, которые подробно изложены в [31-35]. Остаточная индукция, в отличие от коэрцитивной силы и максимальной магнитной проницаемости, монотонно изменяется во всем интервале приложенных напряжений. Это делает ее более предпочтительным информативным параметром для разработки методик контроля изменений напряженного состояния изделий из сталей при реализации дисперсионного механизма упрочнения. Из рис. 6 также хорошо видно, что при переходе из упругой области деформирования в область развитой пластической деформации магнитные характеристики изменяются скачкообразно. Этот факт может быть использован для диагностики перехода материала из упругой области деформирования в область развитой пластической деформации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Микроструктура малоуглеродистой низколегированной хромомолибденовой стали, разработанной специалистами АО "РусНИТИ", после завершающей термической обработки (закалка с последующим длительным высокотемпературным отпуском) представляет собой мелкодисперсный сорбит с размером зерен 5—10 мкм и упрочняющими частицами карбидных фаз преимущественно глобулярной формы, равномерно распределенными в структуре металла, а также с пониженной плотностью дислокаций. Таким образом, удалось сменить широкораспространенный для трубных сталей дислокационный механизм упрочнения на дисперсионный. Подобная структура позволяет обеспечить в стали сочетание одновременно высоких прочностных характеристик и хорошего со-

противления сульфидному растрескиванию под напряжением.

Уровень механических характеристик исследованной стали ($\sigma_T = 805 \ \text{М}\Pi \text{a}$, $\sigma_B = 840 \ \text{M}\Pi \text{a}$, $\delta = 13.6\%$, $\psi = 41\%$) соответствует требованиям, предъявляемым к трубным сталям группы прочности C110.

Результаты испытаний на стойкость к СРН, проведенных по стандарту NACE ТМ0177, показали, что образцы, отобранные от промышленной партии обсадных труб группы прочности С110, изготовленной из опытной низколегированной хромомолибденовой стали, обладают требуемым, согласно стандарту на данный тип трубной продукции ГОСТ 31446—2017 (ISO 11960:2014), уровнем стойкости к СРН.

Фрактографическое исследование поверхностей излома после испытаний на одноосное растяжение выявило вязкий мелко-ямочный характер излома, что соответствует мелкозернистой структуре.

Исследованы зависимости коэрцитивной силы, остаточной индукции и максимальной магнитной проницаемости от приложенных напряжений одноосного растяжения. Остаточная индукция в отличие от коэрцитивной силы и максимальной магнитной проницаемости изменяется монотонно во всем интервале приложенных напряжений, что делает ее наиболее предпочтительным информативным параметром для разработки методик и приборов по оценке изменений напряженно-деформированного состояния изделий из стали, в которой реализуется дисперсионный механизм упрочнения, в том числе и для труб группы прочности С110. Коэрцитивная сила, остаточная индукция и максимальная магнитная проницаемость могут также быть использованы для определения перехода материала в стадию развитой пластической деформации.

Работа выполнена при поддержке РНФ проект № 20-79-00045. Использовано оборудование ЦКП "Пластометрия".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Пышминцев И.Ю., Веселов И.Н., Ерехинский Б.А., Чернухин В.И., Ширяев А.Г. Новые разработки высокопрочных коррозионностойких труб для сред, содержащих сероводород // Трубопроводный транспорт: теория и практика. 2016. № 5(57). Р. 26—31.
- 2. *Omura T., Numata M., Ueda M.* Super-high strength low-alloy steel OCTG with improved sour resistance // Ferrum Bulletin of the Iron and Steel Institute of Japan. 2009. V. 14. № 9. P. 575–579.
- 3. *Fujii Y.* OCTG pipes with high corrosion resistance, providing development of natural gas wells // Ferrum Bulletin of the Iron and Steel Institute of Japan. 2009. V. 14. № 9. P. 568–572.

- 4. Wang Haige, Ge Yunhua, Shi Lin. Technologies in deep and ultra-deep well drilling: Present status, challenges and future trend in the 13th Five-Year Plan period (2016–2020) // Natural Gas Industry B. 2017. V. 4. № 5. P. 319–326.
- Liu M., Yang C.D. etc. Effect of microstructure and crystallography on sulfide stress cracking in API-5CT-C110 casing steel // Mater. Sci. Eng. A. 2016. V. 671. P. 244–253.
- Enyinnaya Ohaeri, Joseph Omale, K. M. Mostafijur Rahman, Jerzy Szpunar. Effect of post-processing annealing treatments on microstructure development and hydrogen embrittlement in API 5L X70 pipeline steel // Mater. Characteriz. 2020. V. 161. P. 110–124.
- 7. Пышминцев И.Ю., Веселов И.Н., Ширяев А.Г., Ерехинский Б.А., Чернухин В.И., Арабей А.Б. Разработка коррозионно-стойких труб для сред, содержащих сероводород // Территория Нефтегаз. 2016. № 7—8. Р. 62—71.
- 8. Эфрон Л.И. Металловедение в "большой" металлургии. Трубные стали. М.: Металлургиздат, 2012. 696 с.
- 9. *Pumpyanskii D.A.*, *Pyshmintsev I.Yu.*, *Farber V.M.* Strengthening pipe steel // Steel in Translation. 2005. V. 35. № 7. P. 47–56.
- 10. Ramirez E., Gonzalez-Rodriguez J.G., Torres-Islas A., Serna S., Campillo B., Dominguez-Patiño G., Juárez-Islas J.A. Effect of microstructure on the sulphide stress cracking susceptibility of a high strength pipeline steel // Corrosion Sci. 2008. V. 50. № 12. P. 3534—3541.
- 11. Dezhi Zeng, Rui Chen, Zhi Zhang, Liyun Shao, Guoping Li, Gang Tian, Taihe Shi. Research on Stress Corrosion Sensitivity of C110 Casing in Wellbore Protection Fluid // Energy Procedia. 2012. V. 16. Part B. P. 816–821.
- 12. Christophe Mendibide, Thomas Sourmail. Composition optimization of high-strength steels for sulfide stress cracking resistance improvement // Corrosion Sci. 2009. V. 51. № 12. P. 2878–2884.
- 13. Xishui Guo, Taihe Shi, Zhi Zhang, Biao Ma. Stress corrosion cracking behavior of high strength casing steel in working fluids // J. Natural Gas Sci. and Eng. 2016. V. 29. P. 134–140.
- 14. ANCI/NACE TM0175/ISO15156-1 Petroleum and natural gas industries Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production. Part 1: General principles for selection of cracking-resistant materials.: NACE International, 2009.
- 15. Zhang Z.H., Liu M., Liu Y.H., Luo M., Zhang C.X., Wang C.H., Cao G.H. A systematical analysis with respect to multiple hydrogen traps influencing sulfide stress cracking behavior of API-5CT-C110 casing steel // Mater. Sci. Eng.: A. 2018. V. 721. P. 81–88.
- Pressouyre G.M., Bernshein I.M. Quantative analysis of hydrogen trapping // Metal/ Trans. 1978. V. 9A. P. 1571– 1580.
- 17. *Hirth J.P.* Effects of hydrogen on the properties of iron and steel // Metal. Trans. 1980. V. 11A. P. 861–890.
- 18. GOST 31446-2017 (ISO 11960:2014) Steel casing and tubing pipes for the oil and gas industry. General technical conditions, Standartinform, Moscow, 2017.
- 19. ANCI/NACE TM0177 Standard Test Method. Laboratory tests of metals for resistance to sulfide stress crack-

- ing and stress corrosion cracking in H2S containing media-2016, NACE International, 2016.
- Русаков А.А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздатб, 1977. 480 с.
- 21. *Анастасиади Г.П., Сильников М.В.* Неоднородность и работоспособность стали. СПб.: ООО Изд-во "Полигон", 2002. 624 с.
- 22. Gorkunov E.S., Putilova E.A., Zadvorkin S.M., Makarov A.V., Pecherkina N.L., Kalinin G.Yu., Mushnikova S.Yu., Fomina O.V. Behavior of Magnetic Characteristics in Promising Nitrogen-Containing Steels upon Elastoplastic Deformation // Phys. Met. Metal. 2015. V. 116. № 8. P. 838–849.
- 23. Gorkunov E.S., Zadvorkin S.M., Putilova E.A., Savrai R.A. Effect of the structure and stress state on the magnetic properties of metal in different zones of welded pipes of large diameter // Phys. Met. Metal. 2014. V. 115. № 10. P. 949–956.
- 24. *Miroshnichenko B.I.* The role of a stressed state in the formation of stress-corrosion flaws in pipelines // Russian J. Nondestructive Testing. 2008. V. 44. № 6. P. 403–408.
- Roskosz M., Fryczowski K. Magnetic methods of characterization of active stresses in steel elements. // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 499. P. 166–272.
- 26. Chen H.-E., Xie S., Chen Z., Takagi T., Uchimoto T., Yoshihara K. Quantitative nondestructive evaluation of plastic deformation in carbon steel based on electromagnetic methods // Mater. Trans. 2014. V. 55. № 12. P. 1806–1815.
- Nichipuruk A.P., Stashkov A.N., Kostin V.N., Korkh M.K.
 Possibilities of Magnetic Inspection of Plastic Deformations Preceding Failures of Low-Carbon Steels
 Constructions // Russian J. Nondestructive Testing.
 2009. V. 45. № 9. P. 616–622.
- Gorkunov E.S., Povolotskaya A.M., Zadvorkin S.M., Putilova E.A. Comparative Analysis of the Magnetic Characteristics of Plastically Deformed Metal in Different Zones of a Welded Pipe under Elastic Deformation //

- Russian J. Nondestructive Testing. 2017. V. 53. № 9. P. 636–643.
- 29. Vonsovsky S.V., Schur Ya.S. Ferromagnetizm. OGIZ, 1948. 816 p.
- 30. Bozorth R.M. Ferromagnetism. Van Nostrand, N.Y., 1951.
- 31. Gorkunov E.S., Zadvorkin S.M., Putilova E.A. Magnetic estimation of stresses applied to a two-layer steel St3-steel 08Cr₁₈Ni₁₀Ti composite material during elastoplastic deformation by uniaxial tension // Russian Journal of Nondestructive Testing. 2012. V. 48. № 8. P. 495–504.
- 32. Gorkunov E.S., Zadvorkin S.M., Kokovikhin E.A., Tueva E.A., Subachev Yu.V., Goruleva L.S., Podkopytova A.V. The effects of deformations by rolling and uniaxial tension on the structure and the magnetic and mechanical properties of Armco iron, steel 12Cr₁₈Ni₁₀Ti, and a Steel 12Cr₁₈Ni₁₀Ti-Armco Iron-Steel 12Cr₁₈Ni₁₀Ti composite material // Russian J. Nondestructive Testing. 2011. V. 47. № 6. P. 369–380.
- 33. Gorkunov E.S., Subachev Y.V., Povolotskaya A.M., Zadvorkin S.M. The influence of an elastic uniaxial deformation of a medium-carbon steel on its magnetostriction in the longitudinal and transverse directions // Russian J. Nondestructive Testing. 2013. V. 49. № 10. P. 584–594.
- 34. Gorkunov E.S., Subachev Yu.V., Povolotskaya A.M., Zadvorkin S.M. The Influence of a Preliminary Plastic Deformation on the Behavior of the Magnetic Characteristics of High Strength Controllably Rolled Pipe Steel under an Elastic Uniaxial Tension (Compression) // Russian J. Nondestructive Testing. 2015. V. 51. № 9. P. 563–572.
- 35. Gorkunov E.S., Povolotskaya A.M., Zadvorkin S.M., Putilova E.A. Comparative Analysis of the Magnetic Characteristics of Plastically Deformed Metal in Different Zones of a Welded Pipe under Elastic Deformation // Russian J. Nondestructive Testing. 2017. V. 53. № 9. P. 636–643.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.15-194.56:539.89

ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АУСТЕНИТНОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ AISI 316Н ПРИ ТЕПЛОМ МНОГОХОДОВОМ РАВНОКАНАЛЬНОМ УГЛОВОМ ПРЕССОВАНИИ

© 2021 г. К. Хаджизаде^{а, *}, К. Кужыдловски^b

 a Кафедра горно-металлургического машиностроения, Технологический университет Урмии, n/s (P.O.Box 57155-419), пров. Западный Азербайджан, Иран

^bФакультет машиностроения, Белостокский технологический университет, ул. Вьейская, 45, Белосток 15-351, воевод. Подляское, Польша

> *e-mail: kaveh.hajizadeh@uut.ac.ir Поступила в редакцию 02.10.2020 г. После доработки 20.01.2021 г. Принята к публикации 16.06.2021 г.

Аустенитная нержавеющая сталь AISI 316H была подвергнута равноканальному угловому прессованию (РКУП/ECAP) при 350°C до восьми проходов. Полученные механические свойства сравнивали с полученными после холодной прокатки свойствами в качестве репрезентативных для состояния холодной обработки. В начале РКУП внутри крупных зерен наблюдали высокую плотность тонких параллельных полос скольжения. Интенсивное образование полос скольжения микросдвигом происходило при продолжении РКУП процедуры путем добавления большего количества проходов. В то время как в микроструктуре не было обнаружено мартенситного превращения, мы установили, что на поздних стадиях РКУП (при большом числе проходов) происходило деформационное двойникование. Конечная микроструктура после 8 проходов характеризуется трехмодальным распределением зерен по размерам: с равноосными ультрадисперсными зернами 176 нм в диаметре и областями с более крупными зернами размером 217—1376 нм, окруженными полосами сдвига, содержащими зерна нанокристаллических размеров. Внутри нанокристаллических зерен аустенита наблюдаются нанодвойники шириной в среднем 8 нм. Наблюдаемые микроструктурные особенности были объяснены величиной энергии дефектов упаковки и температурным диапазоном мартенситного превращения исследуемого материала. С точки зрения механических свойств обработанный материал продемонстрировал сочетание очень высокого предела текучести, превысившего 1550 МПа (почти в четыре раза больше исходного значения), и хорошей пластичности (с деформацией до разрушения) $\varepsilon_f = 11.6\%$.

Ключевые слова: нержавеющая сталь марки 316H, равноканальное угловое прессование (РКУП/ЕСАР), нанокристаллическая структура, механические свойства, эффект влияния размера зерен

DOI: 10.31857/S001532302130001X

ВВЕДЕНИЕ

Сталь марки AISI 316H — аустенитная нержавеющая сталь, содержащая молибден, с высокой устойчивостью к точечной ("питтинговой") и щелевой коррозии в средах с высоким содержанием хлоридов [1]. Она находит широкое применение в производстве оборудования для химической обработки и хранения материалов. Основным недостатком этой стали является ее низкий предел текучести (ПТ/YS) [2]. Холодная механическая обработка (XM) материала, например, прокатка, является очевидным методом повышения его стойкости к пластической деформации, однако XM сопровождается резким снижением пластичности [3]. В этом контексте более эффек-

тивным является упрочнение измельчением зерна материала, что сохраняет или даже повышает пластичность ГЦК-металлов [4, 5].

Технологический этап интенсивной пластической деформации (ИПД) был внедрен в последние годы в качестве практического подхода к измельчению размера зерна материала [3, 5, 6]. Различные методы ИПД, такие как равноканальное угловое прессование (РКУП/ЕСАР) [2, 7], кручение под высоким давлением (КВД/НРТ) [8] и гидростатическая экструзия [9], были успешно испробованы на аустенитных нержавеющих сталях. В результате обычно получали нанокристалическую структуру (d < 100 нм), что приводило к значительному повышению предела текучести и предела прочности [7—9].

Дислокационное скольжение, двойникование деформационно-индуцированное мартенситное превращение являются типичными механизмами деформации в аустенитных нержавеющих сталях [2]. Одним из факторов, играющих ключевую роль в возникновении каждого из этих механизмов во время деформации, является энергия дефекта упаковки (ЭДУ/SFE) материала [2]. ЭДУ является функцией химического состава, и в этом отношении углерод является очень эффективным химическим элементом [7]. Поэтому следует ожидать, что во время ИПД произойдут различные микроструктурные изменения в типе стали, маркированном как 316Н, который является более высокоуглеродистым (литера H означает "High") вариантом типа (стали) 316, в сравнении со сталью типа 316L (литера L означает "Low") с низким содержанием углерода. Это, в свою очередь, может повлиять на степень диспергизации исходной микроструктуры и результирующие механические свойства обрабатываемого материала. Несмотря на большую активность в публикациях по обработке РКУП нержавеющей стали 316, обзор литературы показывает, что в большинстве более ранних исследований были изучены стали типа 316L. Настоящая же работа представляет собой попытку исследовать деформированную микроструктуру и механические свойства нержавеющей стали типа 316Н при обработке РКУП. В связи с этим для наблюдения микроструктуры использовались световая (ОМ/LМ) и растровая просвечивающая электронная микроскопия (РПЭM/STEM). Для оценки влияния обработки РКУП на механические свойства стали были проведены испытания на растяжение и твердость.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве материала для исследования была выбрана промышленная горячекатаная аустенитная нержавеющая сталь типа AISI 316H. Ее номинальный состав (в объемных процентах): 16.5% Сг, 13.8% Ni, 2.8% Mo, 0.079% C, 0.10% N, 1.68% Mn, 0.42% Si, остальное — Fe. Сначала материал отжигали при температуре 1150°C в течение одного часа, а затем закаливали в воду. Образцы для обработки РКУП длиной 70 мм и диаметром 14.5 мм были выточены из отожженного материала. Эти образцы подвергали РКУП в прессовой матрице с каналами, пересекающимися под внутренним углом $\Phi = 105^{\circ}$ и внешним углом $\Psi \approx 20^{\circ}$, что обеспечивало эффективную деформацию за проход около 0.8 [10]. Процедуру РКУП выполняли за 8 проходов при 350°C при постоянной скорости подачи пуансона 1 мм/с с использованием схемы-маршрута спецификации В_С, когда заготовку поворачивают на 90° против часовой стрелки между следующими друг за другом проходами. Микроструктуры РКУП-спрессованных образцов отслеживали как с помощью светового микроскопа, так и с помощью сканирующего (растрового) просвечивающего электронного микроскопа (Hitachi HD 2700, работавшего при 200 кВ).

Образцы для РПЭМ наблюдений вырезали из срединных участков прессованных заготовок параллельно направлению прессования. Тонкие фольги сначала механически шлифовали примерно до 40 мм толщины и, наконец, электрополировали в установке двойной струйной полировки Tenupol 5 в растворе 10 об. % перхлорной кислоты и этанола при комнатной температуре.

Для оценки механического поведения РКУПобрабатываемого материала были проведены испытания на микротвердость и растяжение. Измерения микротвердости по Виккерсу проводили с помощью тестера микротвердости модели Future-Tech FM-700 на плоскости, параллельной продольной оси РКУП образцов, с нагрузкой 200 г со временем экспозиции 15 с. Образцы для испытаний на растяжение размером $2 \times 3 \times 12$ мм были разрезаны вдоль продольной оси заготовок в соответствии с требованиями Стандарта JIS Z2201. Все испытания на растяжение проводили при комнатной температуре с использованием автоматически регулируемой испытательной машины MTS 810, работавшей при начальной скорости деформации 5×10^{-3} с⁻¹. Эксперименты были повторены на трех однотипных образцах, чтобы проверить воспроизводимость результатов.

Рентгеновские дифрактограммы (РД) регистрировали на дифрактометре Bruker AXS D8-ADVANCE в CuK_{α} -излучении с длиной волны 0.15406 нм, при 40 кВ и 50 мА. Образцы были сняты в диапазоне $2\theta:40^{\circ}-100^{\circ}$, с шагом $\Delta \sim 0.01^{\circ}$ и временем выдержки 1 с. Чтобы лучше понять разницу между обработкой ИПД, методом РКУП и холодной обработкой, холодную прокатку (ХП) осуществляли при комнатной температуре на двух образцах исходного материала после их обработки отжигом. Образцы ХП имели прямоугольные сечения размерами $12 \times 12 \times 70$ мм. Уменьшение их толщины на 50 и 90% было осуществлено без какого-либо промежуточного отжига.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 представлены ОМ-изображения, воспроизводящие микроструктуру нержавеющей стали 316H до и после 1—8 проходов РКУП. Исходная микроструктура (рис. 1а) состояла из равноосных зерен со средней длиной ~57 мкм, определенной по методу секущих. Кроме того, внутри некоторых зерен видны двойники отжига с ориентацией, изменяющейся от зерна к зерну. Иногда встречаются включения размером менее нескольких микрометров. После одного прохода РКУП исходные равноосные зерна стали сильно

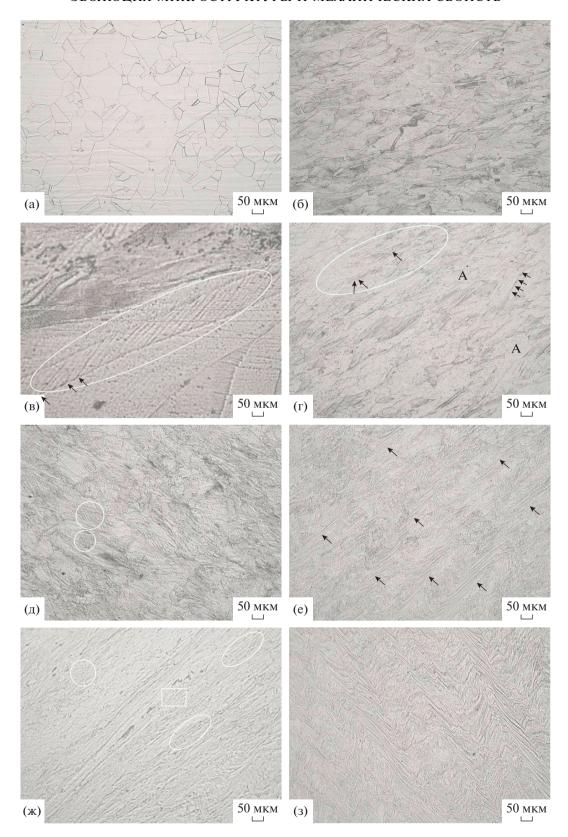


Рис. 1. ОМ-микрофотографии, показывающие микроструктуру нержавеющей стали 316H: (а) до РКУП и после повторяющегося РКУП: (б, в) 1 проход, (г) 2 прохода, (д, 3 прохода, (е, ж) 6 проходов и (з) 8 проходов.

вытянутыми и разделенными на составляющие фрагменты. Внутри некоторых зерен можно обнаружить высокую плотность тонких параллельных полос скольжения средней ширины 1.6 мкм. Пример этих полос показан на увеличенном изображении, рис. 1в. Следы скольжения (обозначенные стрелками) хорошо видны в конце полос скольжения, демонстрирующих тот факт, что они являются полосами скольжения и образованы в результате скольжения, а не двойникования. После двух проходов наблюдали частично неоднородную микроструктуру. Области с сильно вытянутыми зернами (окруженными эллипсом на рис. 1г), разбитые на фрагменты размером в несколько микрометров (например, обозначенные стрелками), вместе с исходными крупнозернистыми кристаллитами, которые слегка удлинены (обозначены буквой А на рис. 1г), видны в структуре одновременно. Дисперсные области, вероятно, содержат благоприятно ориентированные зерна для скольжения, которые достаточно деформированы, в результате чего там образовались относительно мелкие фрагменты. Еще одной особенностью микроструктуры после двух проходов является образование локализованной области деформации в виде полос сдвига внутри некоторых исходных крупных зерен. Пример таких полос сдвига отмечен рядом коротких черных стрелок на рис. 1г. Дальнейшее увеличение РКУП-проходов до 3-х в сумме приводит к более однородной микроструктуре. Здесь все зерна пересечены многочисленными тонкими полосами. Пересечение полос скольжения (например, окруженных двумя кругами на рис. 1д) часто встречается и приводит к фрагментации ламелей, возникших при предшествующих проходах. Пересечение полос вызвано активацией отличных от предшествующих систем скольжения в последующих проходах, поскольку вращения образца вокруг его продольной оси изменяют плоскость сдвига [8]. После шести проходов микроструктура претерпевает значительные изменения: Во-первых, начальные границы зерен уже больше не распознаются. Во-вторых, по всей микроструктуре произошло широкое распространение полос сдвига (некоторые из них обозначены стрелками на рис. 1е). В-третьих, вне полос сдвига микроструктура интенсивно измельчается, так что в большинстве областей образуется много равноосных ультрадисперсных зерен или очень коротких/тонких полос (пример таких областей выделен кружком на рис. 1ж, который представляет собой изображение с более высоким увеличением после шести РКУП-проходов). На рис. 1ж показаны две характерные особенности в области полосы сдвига: (1) структура вытянутых (удлиненных) зерен, как правило, менее 1 мкм в ширину, вытянутая в направлении сдвига (например, окруженная двумя эллипсами на рис. 1ж) и (2) равноосные зерна субмикронного размера

(обведены там же прямоугольником). Наконец, рис. 1з показывает микроструктуру после восьми проходов РКУП, очень похожую на микроструктуру после 6-го прохода РКУП. Эта микроструктура была исследована РПЭМ-методом, и ее детали представлены ниже на рис. 2.

Как и ожидалось, при деформировании до уровня, эквивалентного значению 6.4, начальная крупнозернистая структура подверглась очевидному измельчению до размеров с десятков микрон до величин ультрадисперсного/нанокристаллического диапазона. Микроструктура имеет трехмодальный характер (рис. 2а) и состоит в основном из областей с равноосными ультрадисперсными зернами среднего размера 176 нм (пример их показан на рис. 2а, 2б) и области с более крупными зернами размером 217-1376 нм, окруженными и/или включенными в полосы чрезвычайно тонких удлиненных зерен (например, области, выделенные прямоугольником на рис. 2а). Типичное изображение с более высоким увеличением из числа этих областей показано на рис. 2в. Относительно крупные зерна с субмикрометрическим (суб-мкм) размером наблюдаются в средней части изображения; они окружены двумя наборами, каждый из которых содержит большое количество коротких/тонких полос. Области, содержащие эти тонкие пластинки (обведены двумя эллипсами на рис. 2в), фактически являются теми же областями локализации сдвига (полосами сдвига), появление которых ранее было отмечено на металлографических изображениях. Микроструктура в полосах сдвига в основном состоит из удлиненных зерен со средней длиной 228 нм и средней шириной 66 нм. Вместе с тем часто можно обнаружить чрезвычайно мелкие равноосные зерна, обычно размером менее 50 нм (например, зерна, обозначенные короткими белыми стрелками на рис. 2в).

В некоторых областях можно увидеть другой тип зеренной структуры. Ультрадисперсные зерна, хотя и небольшие по количеству, встречаются в структуре, внутри которой имеется несколько плоских интерфейсов, параллельных друг другу (кружки на рис. 2г обозначают некоторые из таких зерен). Средняя ширина этих ультратонких полос составляет всего 8 нм. Позже будет обсуждаться, что в исследуемой стали мартенситная фаза имеет очень мало шансов образоваться, поэтому эти ультра-узкие полосы, скорее всего, являются двойниками деформации. Образование нано-размерных двойников является общей особенностью, которая наблюдается при сильной пластической деформации материалов с низкой энергией дефектов упаковки, таких как нержавеющая сталь типа 316L [2, 8].

На рис. 3 показаны инженерные кривые "напряжение—деформация" для нержавеющей стали 316H, полученные при испытаниях на растяжение

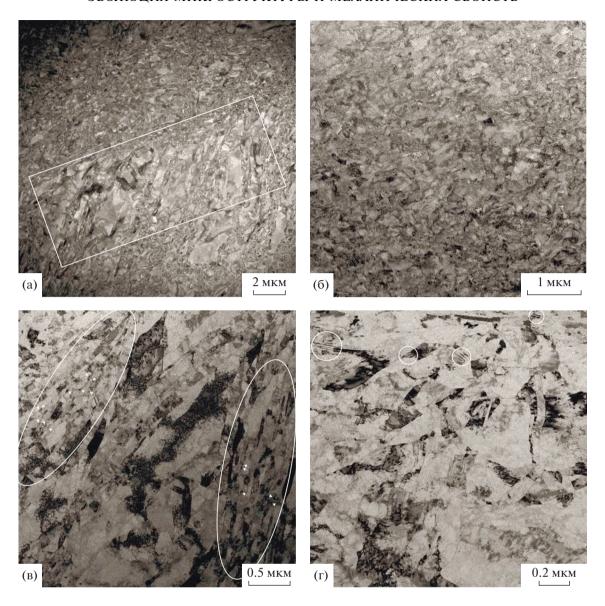


Рис. 2. Микрофотографии микроструктуры нержавеющей стали 316H по данным РПЭМ/STEM после РКУП через 8 проходов при 350°C, сделанные с продольного сечения РКУП-обрабатываемого образца: (а, б) низкое и (в, г) высокое увеличение.

при комнатной температуре для исходного материала вместе с образцами, подвергнутыми РКУП для различного числа проходов. Кроме того, на рис. 3 показаны кривые для прокатанных на 50% и 90% холоднокатаных образцов как представителей состояния материала после холодной обработки. Свойства на растяжение, полученные из кривых напряжение—деформация, а также значения микротвердости образцов приведены в табл. 1. Видно, что микротвердость увеличивается от значения 148 HV, относящегося к отожженному образцу, до 309 HV — после одного прохода РКУП и возрастает до 350 HV — после второго прохода РКУП. После этого микротвердость немного увеличивается до максимального значения 426 HV

после в общей сложности восьми проходов. Из рис. 3 и табл. 1 видно, что в целом обработка "восемь проходов РКУП" привела к заметному повышению предела текучести, примерно в четыре раза — от 407 до 1584 МПа и предела прочности при растяжении более чем в два раза — от 753 до 1670 МПа. Такое значительное упрочнение сопровождается очевидной потерей пластичности, при которой относительное удлинение до разрушения (ε_f) уменьшается от 51% в исходном материале до ~12% после восьми проходов РКУП. Очевидно также, что холодная прокатка значительно повысила прочность и твердость нержавеющей стали 316H. Видно, что предел текучести (на растяжение) образца (ПТР), подвергнутого

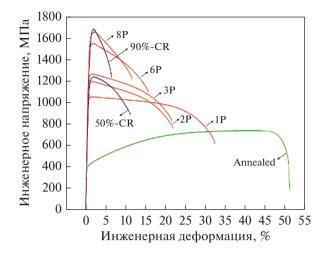


Рис. 3. Кривые растяжения и деформации нержавеющей стали 316H при комнатной температуре, полученные после различных условий обработки: отожженный материал (зеленая кривая), после РКУП при различном количестве проходов (красные кривые) и после уменьшения толщины образца на 50 и 90% предварительной холодной прокаткой (синие кривые).

предварительному 50% уменьшению толщины (прокаткой), достигало 1160 МПа; это значение сопоставимо с таковым для образца после трех РКУП проходов, а затем значение ПТР приближалось к ~1700 МПа после предварительного 90% уменьшения толщины образца, что больше, чем ПТР, соответствующего образцу, деформированному РКУП за восемь проходов. В то же время холоднокатаный материал демонстрировал плохую пластичность $\varepsilon_{\rm f}=10.7$ и 6.4% соответственно после уменьшения толщины на 50 и 90%.

ОБСУЖДЕНИЕ

Аустенитные нержавеющие стали деформируются в результате действия различных механизмов деформации. Дислокационное скольжение,

двойникование, мартенситное превращение, вызванное напряжением, являются типичными явлениями в этих сталях, возникновение кажлого из которых зависит главным образом от "запасенного" значения энергии дефектов упаковки (ЭДУ) материала, а также от условий обработки, таких как температура и скорость деформации [2]. В зависимости от химического состава материала, ЭДУ аустенитных нержавеющих сталей колеблется от 9.2 до 80.7 мДж/м^2 [7]. В литературе последовательность механизмов деформации аустенитных сталей при уменьшении энергии дефектов упаковки описывается следующим образом [11]: при ЭДУ < 20 мДж/м 2 мартенситное превращение ($\gamma \rightarrow \acute{\alpha}_{\rm OHK}$ или $\gamma \rightarrow \epsilon_{\Gamma\Pi V}$) является доминирующим механизмом. При энергиях дефектов упаковки примерно в диапазоне $20 < ЭДУ < 45 мДж/м^2$ происходит двойникование. При ЭДУ выше 45 мДж/м², пластическая деформация контролируется дислокационным скольжением. ЭДУ аустенитных сталей можно оценить по их химическому составу по следующему эмпирическому уравнению [7]:

$$ЭДУ (мДж/м^2) =$$
= 25.7 - 2.0 × %Ni + 410.0 × %C - 0.9 × %Cr - (1)
- 77.0 × %N - 13.0 × %Si - 1.2 × %Mn.

В выражении (1) фигурируют весовые проценты. Для номинального химического состава стали, используемой в настоящем исследовании, эта формула дает оценку $ЭДУ = 55.4 \text{ мДж/м}^2$.

При таком значении ЭДУ литературные данные [12] показывают, что доминирующими механизмами деформации при РКУП обработке, как ожидается, будет единственно дислокационное скольжение, что согласуется с результатами микроструктурных наблюдений. Аналогичная формула может быть использована для оценки диапазона температур мартенситного превращения: $M_{\rm S}$ (температура начала мартенситного превраще-

Таблица 1. Свойства стали AISI 316H в тестах на растяжение после обработки в различных условиях деформации

Условия обработки	ПТР, МПа	ППР, МПа	$\epsilon_{ m f},$ %	$\epsilon_{\rm u},$ %	Микротвердость, HV
Annealed	407	753	51	40.9	148
РКУП-1П	1036	1066	32.2	1.68	309
РКУП-2П	1173	1208	21.9	1.72	350
РКУП-3П	1240	1278	21.6	1.64	367
РКУП-6П	1486	1564	15.7	1.86	405
РКУП-8П	1584	1670	11.6	2.15	426
50% Cr	1160	1253	10.7	1.92	348
90% Cr	1557	1697	6.4	1.94	415

ПТР – предел текучести в тестах на растяжение.

ППР – предел прочности при растяжении.

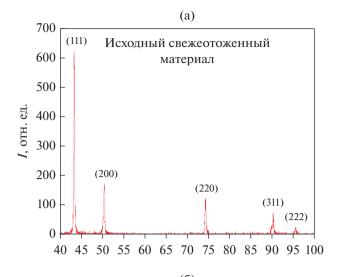
ния) и $M_{\rm d30}$ (самая низкая температура, при которой 50% lpha-мартенсита образуется при деформации на 30%-ную величину истинной деформации).

Значения этих температур получены как $M_{\rm S} = -555^{\circ}{\rm C}$, $M_{\rm d30} = -96^{\circ}{\rm C}$ по формуле, представленной в [7]. Соответственно мартенситное превращение вряд ли произойдет при РКУП обработке при 350°C в случае стали, исследуемой в данной работе, из-за относительно высокого содержания углерода и азота в химическом составе стали, которые известны как сильные аустенитные стабилмартенситу. Авторы работы [12] показали, что образование двойников в нержавеющих сталях AISI 316 и AISI 316LN сильно зависит от величины внешнего приложенного напряжения. Они предложили выражение для оценки критического уровня напряжения, выше которого происходит зарождение двойников:

$$\sigma_{\rm T} = \frac{1}{S_{\rm F}} \frac{2\gamma_{\rm SFE}}{b},\tag{2}$$

где σ_T — одноосное критическое напряжение двойникования, γ_{SFE} — энергия дефектов упаковки (ЭДУ/SFE) материала, S_F – среднее значение фактора Шмидта, b — абсолютная величина вектора Бюргерса. Подставив 145 нм для b и расчетное значение 55.4 мДж/м 2 для γ_{SFE} и положив фактор Шмидта равным 0.5 в соответствии с работами [13] и [14], критическое напряжение двойникования получается равным 1528 МПа, что значительно превышает величину, сообщенную в [12]. (т.е. $\sigma_{\rm T} = 600 \ {\rm M}\Pi {\rm a}$ при комнатной температуре). Такая большая разница может быть вызвана, во-первых, разницей в $\gamma_{\rm SFE}$ настоящей стали с той, которая использована в их исследовании, а во-вторых, разницей в температурах деформации (указанных двух исследований) Следует ожидать, что двойникование происходит значительно более сложным образом с увеличением температуры деформации, поскольку напряжение двойникования увеличивается с увеличением температуры.

На рис. 5 показаны кривые "нагрузка-смещение" при прессовании, снятые во время РКУП обработки исследуемой стали AISI 316H при 350°C вплоть до восьми проходов. Можно видеть, что установившаяся нагрузка, необходимая для одного прохода РКУП обработки, составляла около 139 кН и постепенно увеличивалась с дальнейшими проходами и в конечном итоге достигла примерно 252 кН к моменту восьмого РКУПпрохода. При делении зарегистрированных нагрузок на площадь поперечного сечения заготовки максимальные нормальные напряжения, приложенные к заготовкам, получаются 844, 945, 1068, 1312 и 1530 МПа соответственно за 1, 2, 3, 6 и 8 проходов. Сравнивая эти значения с критическим уровнем напряжения двойникования, рассчитанным для исследуемого материала по урав-



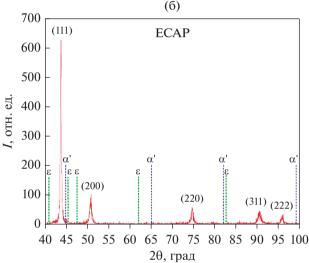


Рис. 4. Рентгенограммы нержавеющей стали AISI 316H, относящиеся к исходному крупнозернистому материалу после отжига (а), и после 8 проходов РКУП при 350°C (б). Пунктирные линии в (б) указывают положения, в которых появляются пики, связанные с мартенситными фазами α и ε, если они существуют.

нению (2) (т.е. $\sigma_T = 1528$ МПа), можно заметить, что двойникование, вероятно, происходит при поздних РКУП-проходах, где экспериментальное приложенное нормальное напряжение превышало критическое расчетное значение, подобно тому, что наблюдается на момент восьмого прохода. Это говорит о том, что ультратонкие параллельные полосы, образованные внутри некоторых нанокристаллических зерен (отмечено кругами на рис. 2г), скорее всего, являются двойникованными полосами.

Сравнение полученных значений прочности и твердости после РКУП с измеренными для холоднокатаных образцов показывает, что холодная прокатка так же эффективна, как и РКУП, или даже более эффективна, чем при упрочнении

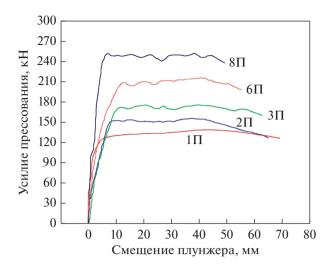


Рис. 5. Кривые зависимости величины усилия прессования от смещения плунжера, снятые на нержавеющей стали — 316H при 350°C при РКУП различного числа проходов.

нержавеющей стали 316Н методом РКУП. Отличительным аспектом РКУП с предварительной холодной прокаткой является то, что, поскольку образец сохраняет одинаковую площадь поперечного сечения во время РКУП, возможно использование повторяющегося прессования, чтобы обеспечить возможность наложения на материал высоких уровней пластической деформации. Это позволяет малоугловым границам, образованным при небольших значениях деформации во время начальных проходов, эволюционировать в высокоугловые (границы) за счет поглощения большего количества решеточных дислокаций [10].

Напротив, такая эволюция не может происходить при обычных процессах деформации, таких как холодная прокатка, из-за присущего им ограничения на увеличение деформации, возникающего в результате уменьшения толщины образца. В результате, несмотря на то что РКУП-обработанные материалы содержат массивы ультрадисперсных зерен, окруженных в основном высокоугловыми границами зерен [15], микроструктура холоднокатаных образцов ГЦК-металлов обычно состоит из ячеистых структур и субзерен, разделенных малоугловыми границами [3, 10]. Границы субзерен не являются непреодолимыми барьерами движению дислокаций и проницаемы для них. Таким образом, на первый взгляд можно ожидать, что холоднокатаная структура будет демонстрировать меньшую прочность, чем структура материала после РКУП. Однако следует отметить, что при том, что предварительную прокатку производили при комнатной температуре, РКУП-обработку проводили в теплой области деформации ($T = 350^{\circ}$ C). Совершенно очевидно, что повышение температуры деформации снижает плотность дислокаций

внутри зерен, поскольку при этом ускоряются термически активированные механизмы деформации, такие как переползание дислокаций, их поперечное скольжение и т. д. Тем самым высокая прочность холоднокатаного материала может быть объяснена главным образом его гораздо более высокой плотностью дислокаций по сравнению с материалом, прошедшем РКУП-обработку. Кроме того, целесообразно учитывать, что холоднокатаная структура получает больший вклад от тонких двойников, и их границы должны быть усилены, поскольку двойникование происходит легче при более низких температурах деформации. Основное преимущество микроструктуры после РКУП, по сравнению со структурой холоднокатаного материала, заключается в том, что, несмотря на свою большую прочность, она все еще сохраняет разумную пластичность. Мы не наблюдали такого поведения в холоднокатаном материале. Например, в то время как прочность образца, прокатанного на 90% вхолодную, и образца, прошедшего 8-кратную РКУП-обработку, почти идентичны, пластичность после РКУП почти в два раза выше, чем после холодной прокатки ($\varepsilon_{\rm f}$ (РКУП) = 11.6% против $\varepsilon_f(X\Pi) = 6.4\%$). Такую же тенденцию в эволюции пластичности наблюдали в алюминиевом сплаве 3004 [15], где РКУП-обработка в конечном итоге привела к сохранению пластичности в большей степени, чем холодная прокатка. Такое поведение было обусловлено более высоким процентом содержания большеугловых границ зерен внутри микроструктуры после РКУП и, следовательно, с возросшей ролью скольжения границ зерен и их ротацией в объеме материала — своего рода механизмов, которые обеспечивают аккомодацию деформированных фрагментов материала между собой, что является залогом его хорошей пластичности [10, 16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Равноканальное угловое прессование (РКУП) проводили на нержавеющей стали типа 316H до 8 проходов ($\epsilon_f = 11.6\%$). По полученным результатам можно сделать следующие выводы:

1. В целом, РКУП при 8 проходах приводит к очевидному измельчению зерен от 57 мкм вплоть до ультрадисперсного/наноразмерного диапазона. Измельченная микроструктура демонстрирует трехмодальный характер распределения зерен по размерам, состоящий из областей в основном с равноосными ультрадисперсными зернами 176 нм и областей с более крупными зернами 217—1376 нм, окруженных полосами сдвига областей, содержащих в основном зерна нанокристаллических размеров. Нанодвойники, средняя ширина которых составляет 8 нм, наблюдаются внутри зерен нанокристаллического аустенита после 8 проходов.

- 2. Формирование ультрамелкодисперсной/нанокристаллической зеренной структуры в нержавеющей стали 316H после 8 проходов приводит к значительному повышению:
 - а микротвердости от 148 до 426 HV,
 - б предела текучести от 407 до 1584 МПа,
- в предела прочности на растяжение от 753 до $1670\ M\Pi a$.

В то же время в материале сохраняется умеренная пластичность — 11.6%.

3. Несмотря на аналогичную способность к упрочнению, теплая интенсивная пластическая деформация стали AISI 316H методом РКУП приводит в конечном итоге к сохранению пластичности материала на более высоком уровне, чем в случае холодной прокатки (почти в два раза).

Автор хотел бы поблагодарить Варшавский технологический университет за оказанную финансовую поддержку, сделавшую возможной проведение исследовательской работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Mushnikova S. Yu., Kostina S. K., Sagaradze V.V., Kataeva N.V. Structure, properties, and resistance to stress-corrosion cracking of a nitrogen-containing austenitic steel strengthened by thermomechanical treatment // Phys. Met. Metallogr. 2017. V. 118. P. 1155–1166.
- 2. Yapici G.G., Karaman, Luo Z.P., Maier H.J., Chumlyakov Y.I. Microstructural refinement and deformation twinning during severe plastic deformation of 316L stainless steel at high temperatures // J. Mater. Res. 2004. V. 19. P. 2268–2278.
- 3. Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I.V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation // Prog. Mater. Sci. 2000. V.45. P. 103–189.
- Vasilev L.S., Lomaev I.L. On possible mechanisms of nanostructure evolution upon severe plastic deformation of metals and alloys // Phys. Met. Metallogr. 2006. V. 101. P. 386–392.
- Brodova I.G., Zel'dovich V.I., Khomskaya I.V. Structure—Phase Transformations and Properties of Non-Ferrous Metals and Alloys under Extreme Conditions // Phys. Met. Metallogr. 2020. V. 121. P. 631–663.

- Nayzabekov A.B., Volokitina I.E. Effect of the Initial Structural State of Cr—Mo High-Temperature Steel on Mechanical Properties after Equal-Channel Angular Pressing // Phys. Met. Metallogr. 2019. V. 120. P. 177–183.
- Ueno H., Kakihata K., Kaneko Y., Hashimoto S., Vinogradov A. Nanostructurization assisted by twinning during equal channel angular pressing of metastable 316L stainless steel // J. Mater. Sci. 2011. V. 46. P. 4276–4283.
- 8. Scheriau S., Zhang Z., Kleber S., Pippan R. Deformation mechanisms of a modified 316L austenitic steel subjected to high pressure torsion // Mater. Sci. Eng. 2011. V. A 528. P. 2776–2786.
- 9. Pisarek M., Kedzierzawski P., Janik-Czachor M., Kurzy-dlowski K.J. The effect of hydrostatic extrusion on resistance of 316 austenitic stainless steel to pit nucleation // Electrochem. Commun. 2007. V. 9. P. 2463–2466.
- 10. *Valiev R.Z.*, *Langdon T.G.* Principles of equalchannel angular pressing as a processing tool for grain refinement // Prog. Mater. Sci. 2006. V. 51. P. 881–981.
- 11. Lu J., Hultman L., Holmstrom E., Antonsson K.H., Grehk M., Li W., Vitos L., and Golpayegani A. Stacking fault energies in austenitic stainless steels // Acta Mater. 2016. V. 111. P. 39–46.
- 12. *Byun T.S.*, *Hashimoto N.*, *Farrell K.* Temperature dependence of strain hardening and plastic instability behaviors in austenitic stainless steels // Acta. Mater. 2004. V. 52. P. 3889–3899.
- 13. *Moallemi M., Zarei-Hanzaki A., Mirzaei A.* On the Stacking Fault Energy Evaluation and Deformation Mechanism of Sanicro-28 Super-Austenitic Stainless SteelJ // Mater. Eng. Perform. 2015. V. 24. P. 2335—2340.
- 14. *Talonen J.*, *Hanninen H*. Formation of Shear Bands and StrainInduced Martensite During Plastic Deformation of Metastable Austenitic Stainless Steel // Acta. Mater. 2007. V. 55. P. 6108–6118.
- Lezhneva S.N., Volokitinaa I.E., Panina E.A., Volokitina A.V. Evolution of the Microstructure and Mechanical Properties of Copper during the Rolling–ECAP Process // Phys. Met. Metallogr. 2020. V. 121. P. 689– 693.
- Zhu Y.T., Langdon T.G. The fundamentals of nanostructured materials processed by severe plastic deformation // JOM. 2004. V. 56. P. 58.
- 17. Valiev R.Z., Murashkin M.Yu, Ganeev A.V., Enikeev N.A. Superstrength of nanostructured metals and alloys produced by severe plastic deformation // Phys. Met. Metallogr. 2012. V. 113. P. 1193–1201.

———— ПОПРАВКА **——**

ПОПРАВКА

DOI: 10.31857/S0015323021090151

В статье "Электронная структура и оптические свойства сплава Гейслера Mn_2CrAl " авторов Е.И. Шредер, А.В. Лукоянова, А.А. Махнева, С. Даш, А. Патра, М. Васундхара, опубликованной в № 6, т. 121, 2020 года имя соавтора А. Патра следует читать Аджит К. Патра.

Номер проекта финансирования следует читать как Российский фонд фундаментальных исследований — Департамент науки и технологий Нью-Дели, Индия (проект № 19-52-45008_ИНД-а — INT/RUS/RFBR/379).

Для исследованного образца Mn_2CrAl мы провели уточнение кристаллической структуры. Найдено, что образец представляет смесь двух

различных фаз: структура типа β -Mn, пространственная группа $P4_132$ (a=b=c=6.401 Å; 68.55%) и ОЦК структура типа Cr, пространственная группа Im-3m (a=b=c=2.914 Å; 31.45%). Это уточнение не влияет на выводы нашей работы, поскольку металлический характер β -Mn и ОЦК Cr-типа электронной структуры приводит к тому, что уровень Ферми расположен в области высокой плотности 3d-состояний Mn и Cr. По этой причине эти электроны слабо участвуют в проводимости и формировании вклада от внутризонных переходов, что позволяет относить аномалии оптических свойств к особенностям электронной структуры сплава Mn₂CrAl.