_

_

-

Теория металлов

Энергетический спектр и оптические свойства фуллерена С ₂₆ в модели Хаббарда	
А. В. Силантьев	339
Электрические и магнитные свойства	
Электрические и магнитные свойства "модели смешения бинарных гетерогенных систем"	
С. Н. Старостенко, К. Н. Розанов, А. Н. Лагарьков	347
Анизотропия магнитной восприимчивости силицида V ₃ Si	
Б. Н. Кодесс, Ф. А. Сидоренко	370
Прохождение микроволн через композитный материал с частицами из сплава Fe–Si–Nb–Cu–B	
А.Б.Ринкевич, Ю.И.Рябков, Д.В.Перов, Я.А.Пахомов, Е.А.Кузнецов	377
Волновая динамика намагниченности ферромагнитной примеси в парамагнитной матрице	
К. Б. Циберкин	384
Электронно-микроскопические исследования выделений избыточных фаз, оказывающих влияние на межкристаллитную коррозию хромоникелевых аустенитных сталей	
оказывающих влияние на межкристаллитную коррозию хромоникелевых аустенитных сталей	
А. Н. Мазничевский, Ю. Н. Гойхенберг, Р. В. Сприкут	388
Механохимическое формирование твердого раствора алюминия в меди	
Т. Ф. Григорьева, С. А. Петрова, С. А. Ковалева, Т. Ю. Киселева, С. И. Жолудев, С. В. Восмериков, Т. А. Удалова, Е. Т. Девяткина, С. Н. Поляков, Н. З. Ляхов	396
Эволюция структурно-фазового состояния системы Pd—In—Ru—H	
О. В. Акимова, Р. Д. Светогоров	402
Эволюция микроструктуры алюминиевого сплава марки 7136 в процессе его термообработки на старение	
Жань Ван, Бинхуи Жэнь, Юньфань Дун, Цзиньфэн Лэн	409
Текстура и магнитострикция сплава Fe–Ga после теплой прокатки и рекристаллизации	
Я. Мансури, В. В. Чеверикин, В. В. Палачева, А. Н. Кошмин, А. С. Алещенко, В. А. Астахов, О. Ю. Дементьева, В. А. Милютин, И. С. Головин	416
Влияние специальных границ на γ → α-превращение в аустенитной нержавеющей стали	
М. Л. Лобанов, В. И. Пастухов, А. А. Редикульцев	424

Прочность и пластичность

Эволюция микроструктуры поверхностного слоя композита литого магниевого сплава марки ZK60 с дисперсными частицами SiC в процессе обработки трением с перемешиванием	
М. Вигнеш Кумар, Ар. Веераппан, Г. Падманабан, В. Баласурраманьян	431
Нестационарное энергетическое распределение каскада выбитых атомов в твердом теле с учетом их энергии связи	
Е. В. Метелкин, М. В. Лебедева	446

ТЕОРИЯ МЕТАЛЛОВ

УДК 669.784:538.958

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФУЛЛЕРЕНА С₂₆ В МОДЕЛИ ХАББАРДА

© 2021 г. А.В.Силантьев*

Марийский государственный университет, пл. Ленина, 1, Йошкар-Ола, 424000 Россия *e-mail: kvvant@rambler.ru Поступила в редакцию 14.11.2020 г. После доработки 01.12.2020 г.

Принята к публикации 01.12.2020 г.

В рамках модели Хаббарда в приближении среднего поля получены в аналитическом виде антикоммутаторные функции Грина и энергетические спектры фуллерена C_{26} и эндоэдрального фуллерена $U@C_{26}$ с группой симметрии D_{3h} . Используя методы теории групп, проведена классификация энергетических состояний, а также определены разрешенные переходы в энергетических спектрах молекул C_{26} и $U@C_{26}$ с группой симметрии D_{3h} .

Ключевые слова: модель Хаббарда, функции Грина, энергетический спектр, фуллерен С₂₆ **DOI:** 10.31857/S0015323021040094

ВВЕДЕНИЕ

После открытия в 1985 г. фуллерена C_{60} [1] началось интенсивное исследование углеродных кластеров. Эти исследования привели к открытию целого ряда фуллеренов $C_n c n > 60$, эндоэдральных фуллеренов A@ C_n , а также нанотрубок. Исследования также проводили по поиску малых фуллеренов $C_n c n < 60$. В настоящее время большое число исследований посвящено изучению свойств малых фуллеренов: C_{20} [2, 3], C_{24} [4, 5], C_{28} [6, 7], C_{36} [8, 9]. Одним из малых является фуллерен C_{26} , существование которого было экспериментально подтверждено в ряде работ [10, 11]. Исследованию физических и химических свойств фуллерена C_{26} посвящено довольно много работ [12–15].

Фуллерен С₂₆ с группой симметрии D_{3h} состоит из 12 пентагонов и 3 гексагонов, как показано на диаграмме Шлегеля, рис. 1. Из диаграммы видно, что фуллерен C₂₆ с группой симметрии D_{3h} содержит пять неэквивалентных связей и четыре группы неэквивалентных атомов углерода: G₁ = $= \{1, 4, 9, 15, 21, 25\}, G_2 = \{2, 3, 5, 6, 8, 10, 14, 16, 20,$ 22, 24, 26}, $G_3 = \{7, 11, 13, 17, 19, 23\}, G_4 = \{12, 18\}.$ Множеству G₁ принадлежат атомы, которые находятся в вершинах сочленения одного гексагона и двух пентагонов, общая граница которых связывает два гексагона. Множеству G2 принадлежат атомы, которые находятся в вершинах сочленения одного гексагона и двух пентагонов, общая граница которых связывает гексагон и пентагон. Множеству G₃ принадлежат атомы, которые находятся в вершинах сочленения трех пентагонов, общая граница которых связывает пентагон и гексагон. Множеству

G₄ принадлежат атомы, которые находятся в вершинах сочленения трех пентагонов, общая граница которых связывает два пентагона.

Для описания электронных свойств углеродных наносистем широко используется модель Хаббарда [16]. В рамках этой модели были изучены электронные и оптические свойства различных наносистем [17-25]. Так, например, в рамках модели Хаббарда в приближении среднего поля были получены энергетические спектры и спектры оптического поглощения фуллерена С₆₀ [18], фуллерена С₇₀ [19], фуллерена С₃₆ с группой симметрии D_{6h} [20], фуллерена C₂₈ с группой симметрии T_d [21], фуллерена C_{24} с группами симметрии O_h , D₆ и D_{6d} [22] и фуллерена C₂₀ с группами симметрии I_h, D_{5d} и D_{3d} [23], в работе [24] были исследованы электронные свойства углеродных нанотрубок. Полученные в работах [18, 19] результаты достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Целью данной работы является исследование энергетического спектра фуллерена C_{26} с группой симметрии D_{3h} в рамках модели Хаббарда в приближении среднего поля.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ФУЛЛЕРЕНА С₂₆

Для описания π-электронной системы фуллерена C₂₆ воспользуемся моделью Хаббарда [16]:

$$H = \sum_{\sigma,i} \varepsilon_i n_{i\sigma} + \sum_{\sigma,i\neq j} t_{ij} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\sigma,i} U_i n_{i\sigma} n_{i\overline{\sigma}}, \qquad (1)$$



Рис. 1. Фуллерен C_{26} с группой симметрии D_{3h} и его диаграмма Шлегеля с указанием положения атомов углерода и связей между атомами углерода.

где $c_{i\sigma}^+$, $c_{i\sigma}^-$ операторы рождения и уничтожения электронов со спином σ на узле *i*; $n_{i\sigma}^-$ оператор числа частиц со спином σ на узле *i*; ε_i^- энергия одноэлектронного атомного состояния на узле *i*; t_{ij}^- интеграл переноса, описывающий перескоки электронов с узла *i* на узел *j*; U_i^- энергия кулоновского отталкивания двух электронов, находящихся на *i*-ом узле; $\overline{\sigma} = -\sigma$.

Найдем энергетический спектр фуллерена C₂₆ в приближении среднего поля. Для этого в гамильтониане (1) сделаем следующую замену:

$$n_{i\sigma}n_{i\overline{\sigma}} \to n_{i\sigma} \langle n_{i\overline{\sigma}} \rangle + n_{i\overline{\sigma}} \langle n_{i\sigma} \rangle, \qquad (2)$$

где $\langle n_{i\sigma} \rangle$ — среднее число электронов со спином σ на узле *i*.

Подставляя соотношение (2) в гамильтониан (1), получим гамильтониан модели Хаббарда в приближении среднего поля:

$$H = \sum_{\sigma,i} \varepsilon'_{i\sigma} n_{i\sigma} + \sum_{\sigma,i\neq j} t_{ij} c^+_{i\sigma} c_{j\sigma}, \qquad (3)$$

где

$$\dot{\varepsilon_{i\sigma}} = \varepsilon_i + U \langle n_{\overline{\sigma}} \rangle. \tag{4}$$

Поскольку в фуллерене С₂₆ имеется четыре типа неэквивалентных связей, то, как видно из диаграммы Шлегеля, в рамках модели Хаббарда этим связям соответствуют четыре интеграла переноса:

$$t_{1,9} = t_{4,15} = t_{21,25} = t_a,$$

$$t_{1,2} = t_{1,6} = t_{3,4} = t_{4,5} = t_{8,9} = t_{9,10} = t_{14,15} =$$

$$= t_{15,16} = t_{20,21} = t_{21,22} = t_{24,25} = t_{25,26} = t_b,$$

$$t_{2,3} = t_{5,6} = t_{8,20} = t_{10,22} = t_{14,24} = t_{16,26} = t_c,$$

$$t_{2,11} = t_{3,13} = t_{5,17} = t_{6,7} = t_{7,8} = t_{10,11} = t_{13,14} =$$

$$= t_{16,17} = t_{19,20} = t_{19,26} = t_{22,23} = t_{23,24} = t_d,$$

$$t_{7,18} = t_{11,12} = t_{12,13} = t_{12,23} = t_{17,18} = t_{18,19} = t_e.$$

Используя гамильтониан (3) и данные рис. 1, запишем уравнения движения для всех операторов рождения $c_{f\sigma}^+(\tau)$, заданных в представлении Гейзенберга:

$$\frac{dc_{1\sigma}^{+}}{d\tau} = \varepsilon_{\sigma}^{+}c_{1\sigma}^{+} + t_{b}\left(c_{2\sigma}^{+} + c_{6\sigma}^{+}\right) + t_{a}c_{9\sigma}^{+}$$

$$\dots \qquad (5)$$

$$\frac{dc_{26\sigma}^{+}}{d\tau} = \varepsilon_{\sigma}^{+}c_{26\sigma}^{+} + t_{b}c_{25\sigma}^{+} + t_{c}c_{16\sigma}^{+} + t_{d}c_{19\sigma}^{+}$$

Система уравнений (5) имеет точное аналитическое решение. Используя это решение, можно найти фурье-образы антикоммутаторных функций Грина:

$$\left\langle \left\langle c_{j\sigma}^{+} \left| c_{j\sigma} \right\rangle \right\rangle = \frac{i}{2\pi} \sum_{m=1}^{18} \frac{Q_{j,m}}{E - E_m + ih}, \quad E_m = \varepsilon' + e_m, \quad (6)$$

где

$$Q_{x,1} = Q_{x,4} = Q_{x,5} = Q_{x,6} = Q_{x,7} = Q_{x,8} = Q_{x,9} =$$

= $Q_{p,1} = Q_{p,2} = Q_{p,3} = Q_{s,1} = Q_{s,2} = Q_{s,3} = Q_{s,4} =$
= $Q_{s,5} = Q_{s,6} = Q_{s,14} = Q_{s,15} = Q_{s,16} = Q_{s,17} = Q_{s,18} = 0;$
 $Q_{x,2} = \frac{\sqrt{(t_a - t_c)^2 + 8t_b^2} + t_c - t_a}{12\sqrt{(t_a - t_c)^2 + 8t_b^2}},$

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 4 2021

$$\begin{split} Q_{x,3} &= \frac{\sqrt{(t_a - t_c)^2 + 8t_b^2 - t_c + t_a}}{12\sqrt{(t_a - t_c)^2 + 8t_b^2}}, \\ Q_{x,k} &= \frac{1}{6}(e_k^3 - e_k^2t_c - e_k\left(2t_d^2 + 3t_c^2\right) + \\ &+ 3t_tt_c^2\right)/(4e_k^3 - 3e_k^2(t_a + t_c) + 2(t_ct_a - 3t_c^2 - \\ &- 2t_b^2 - 2t_d^2\right)e_k + 3t_c^2(t_a + t_c) + 2t_d^2t_a), \\ &k = 10, 11, 12, 13; \\ Q_{x,k} &= \frac{2}{3}(e_k^4 - e_k^2\left(2t_d^2 + 2t_c^2 + t_c^2\right) + e_kt_ct_d^2 + \\ &+ 2t_d^2t_b^2\right)/(5e_k^4 - 3e_k^2\left(2t_d^2 + t_c^2 + t_a^2 + 4t_b^2\right) + \\ &+ 2t_ct_d^2e_k + t_c^2t_a^2 + 4t_b^2t_d^2 + 2t_d^2t_d^2 + 2t_b^2t_at_c + 4t_b^4), \\ &k = 14, 15, 16, 17, 18; \\ Q_{y,1} &= \frac{1}{12}; \quad Q_{y,2} &= \frac{\sqrt{(t_a - t_c)^2 + 8t_b^2 - t_c - t_a}}{24\sqrt{(t_a - t_c)^2 + 8t_b^2}}, \\ Q_{y,k} &= \frac{1}{3}\frac{e_k^2 - t_d^2}{3e_k^2 - t_c^2 - 2t_d^2}, \quad k = 4, 5, 6; \\ Q_{y,k} &= \frac{1}{12}\frac{e_k^2 - 3t_c^2}{3e_k^2 - 2t_ce_k - 3t_c^2 - 2t_d^2}, \quad k = 7, 8, 9; \\ Q_{y,k} &= \frac{1}{12}(e_k^2 - 3t_c^2)(e_k - t_a)/(4e_k^3 - 3e_k^2(t_a + t_c) + \\ &+ 2t_d^2t_a), \quad k = 10, 11, 12, 13; \\ Q_{y,k} &= \frac{2}{3}(e_k^4 - e_k^2\left(2t_b^2 + t_a^2 + t_a^2\right) + t_d^2t_a^2)/(5e_k^4 - \\ &- 3e_k^2\left(2t_d^2 + t_c^2 + t_a^2 + 4t_b^2\right) + 2t_dt_d^2e_k + t_c^2t_a^2 + 4t_b^2t_d^2 + \\ &+ 2t_d^2t_d^2 + 2t_b^2t_dc_c + 4t_b^4), \quad k = 14, 15, 16, 17, 18; \\ Q_{p,k} &= \frac{1}{6}\frac{e_k(e_k - c_c)}{3e_k^2 - 2t_c^2 - 2t_d^2}, \quad k = 7, 8, 9; \\ Q_{p,k} &= \frac{1}{6}\frac{e_k(e_k - c_c)}{3e_k^2 - 2t_c^2 - 2t_d^2} + t_c^2 + t_c^2 + 4t_b^2t_d^2 + \\ &+ 2t_a^2t_d^2 + 2t_b^2t_dc_c + 4t_b^4), \quad k = 14, 15, 16, 17, 18; \\ Q_{p,k} &= \frac{1}{6}\frac{e_k(e_k - c_c)}{(4e_k - 3e_k^2 - 2t_d^2 - 2t_d^2 - 2t_d^2)}, \quad k = 7, 8, 9; \\ Q_{p,k} &= \frac{1}{6}\frac{e_k(e_k - c_c)}{(4e_k - 3t_c^2 - 2t_d^2 - 2t_d^2 - 2t_d^2 - 2t_d^2 - 2t_d^2 - 2t_d^2 + 4t_b^2 + 2t_d^2 + 2t_b^2t_dc_c + 4t_b^2 + 2t_d^2 + 2t_d^2$$

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 4 2021

$$Q_{s,k} = \frac{1}{2} \left(e_k^3 - e_k^2 (t_a + t_c) + e_k \left(t_a t_c - 2t_b^2 - 2t_d^2 \right) + 2t_a t_d^2 \right) : \left(4e_k^3 - 3e_k^2 (t_a + t_c) + (7) + 2\left(t_c t_a - 3t_e^2 - 2t_b^2 - 2t_d^2 \right) e_k + 3t_e^2 (t_a + t_c) + 2t_d^2 t_a \right),$$

$$k = 10, 11, 12, 13; \quad x \in G_1, \quad y \in G_2, \quad p \in G_3, \quad s \in G_4;$$

$$\begin{split} e_{1} &= t_{c}, \ e_{2} = -\frac{t_{a} + t_{c}}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{(t_{a} - t_{c})^{2} + 8t_{b}^{2}}, \\ e_{3} &= -\frac{t_{a} + t_{c}}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{(t_{a} - t_{c})^{2} + 8t_{b}^{2}}, \\ e_{4} &= \frac{2}{\sqrt{3}}\sqrt{t_{c}^{2} + 2t_{d}^{2}}\sin\left(\frac{\pi}{6} + \frac{\varphi_{3}}{3}\right), \\ e_{5} &= \frac{2}{\sqrt{3}}\sqrt{t_{c}^{2} + 2t_{d}^{2}}\cos\left(\frac{\varphi_{3} + \pi}{3}\right), \\ e_{6} &= -\frac{2}{\sqrt{3}}\sqrt{t_{c}^{2} + 2t_{d}^{2}}\cos\left(\frac{\varphi_{3}}{3}\right), \\ e_{7} &= \frac{t_{c}}{3} + \frac{2}{3}\sqrt{t_{c}^{2} + 6t_{d}^{2} + 9t_{e}^{2}}\cos\left(\frac{\varphi_{2}}{3}\right), \\ e_{8} &= \frac{t_{c}}{3} - \frac{2}{3}\sqrt{t_{c}^{2} + 6t_{d}^{2} + 9t_{e}^{2}}\cos\left(\frac{\varphi_{2} + \pi}{3}\right), \\ e_{9} &= \frac{t_{c}}{3} - \frac{2}{3}\sqrt{t_{c}^{2} + 6t_{d}^{2} + 9t_{e}^{2}}\sin\left(\frac{\pi}{6} + \frac{\varphi_{2}}{3}\right), \\ e_{10} &= \frac{1}{4}(t_{c} + t_{a} + 2\sqrt{A} + [8A + \frac{(t_{c} + t_{a})((t_{c} - t_{a})^{2} + 8t_{b}^{2} - 12t_{e}^{2}) + 8t_{d}^{2}(t_{c} - t_{a})} - \frac{12z_{c}^{|I|^{2}}}{\sqrt{A}}, \\ e_{11} &= \frac{1}{4}(t_{c} + t_{a} + 2\sqrt{A} - [8A + \frac{(t_{c} + t_{a})((t_{c} - t_{a})^{2} + 8t_{b}^{2} - 12t_{e}^{2}) + 8t_{d}^{2}(t_{c} - t_{a})} - \frac{(t_{c} + t_{a})((t_{c} - t_{a})^{2} + 8t_{b}^{2} - 12t_{e}^{2}) + 8t_{d}^{2}(t_{c} - t_{a})} - \frac{(t_{c} + t_{a})((t_{c} - t_{a})^{2} + 8t_{b}^{2} - 12t_{e}^{2}) + 8t_{d}^{2}(t_{c} - t_{a})} - \frac{(t_{c} + t_{a})((t_{c} - t_{a})^{2} + 8t_{b}^{2} - 12t_{e}^{2}) + 8t_{d}^{2}(t_{c} - t_{a})} - \frac{(t_{c} + t_{a})((t_{c} - t_{a})^{2} + 8t_{b}^{2} - 12t_{e}^{2}) + 8t_{d}^{2}(t_{c} - t_{a})} - \frac{(t_{c} + t_{a})((t_{c} - t_{a})^{2} + 8t_{b}^{2} - 12t_{e}^{2}) + 8t_{d}^{2}(t_{c} - t_{a})} - \frac{(t_{c} + t_{a})((t_{c} - t_{a})^{2} + 8t_{b}^{2} - 12t_{e}^{2}) + 8t_{d}^{2}(t_{c} - t_{a})} - \frac{(t_{c} + t_{a})((t_{c} - t_{a})^{2} + 8t_{b}^{2} - 12t_{e}^{2}) + 8t_{d}^{2}(t_{c} - t_{a})} - \frac{(t_{c} + t_{a})((t_{c} - t_{a})^{2} + 8t_{b}^{2} - 12t_{e}^{2}) + 8t_{d}^{2}(t_{c} - t_{a})} - \frac{(t_{c} + t_{a})((t_{c} - t_{a})^{2} + 8t_{b}^{2} - 12t_{e}^{2}) + 8t_{d}^{2}(t_{c} - t_{a})} - \frac{(t_{c} + t_{a})((t_{c} - t_{a})^{2} + 8t_{b}^{2} - 12t_{e}^{2}) + 8t_{d}^{2}(t_{c} - t_{a})} - \frac{(t_{c} + t_{a})((t_{c} - t_{a})^{2} + 8t_{b}^{2} - 12t_{e}^{2}) + 8t_{d}^{2}(t_{c} - t_{a})}$$

где x_1, x_2, x_3, x_4, x_5 являются корнями следующего уравнения

$$x^{5} - (t_{a}^{2} + 4t_{b}^{2} + t_{c}^{2} + 2t_{d}^{2})x^{3} + t_{d}^{2}t_{c}x^{2} - 4t_{d}^{2}t_{b}^{2}t_{a} - t_{a}^{2}t_{d}^{2}t_{c} + (4t_{d}^{2}t_{b}^{2} + 4t_{b}^{4} + t_{a}^{2}t_{c}^{2} + 2t_{a}^{2}t_{d}^{2} + 2t_{b}^{2}t_{c}t_{a})x = 0.$$
(9)

Зная фурье-образ антикоммутаторной функции Грина, можно найти энергетический спектр квантовой системы, который определяется полюсами функции Грина [26]. Следовательно, энергетический спектр фуллерена C_{26} с группой симметрии D_{3h} определяется величинами E_m , которые входят в функцию Грина (6). Отметим, что величины e_m , которые определяются соотношениями (7), характеризуют энергетический спектр фуллерена C_{26} относительно энергии ε' .

Энергетические состояния фуллерена C_{26} с группой симметрии D_{3h} можно классифицировать в соответствии с неприводимыми представлениями группы D_{3h} . Как известно, группа D_{3h} имеет четыре одномерных неприводимых представлений a'_1, a''_1, a'_2, a''_2 и два двумерных неприводимых представлений e', e'' [27]. Можно показать, что энергетические состояния фуллерена C_{26} , определяемые полюсами функции Грина (6), связаны следующим образом с неприводимыми представлениями группы D_{3h} : $E_1(a''_1), E_2(a'_2), E_3(a'_2),$ $E_4(e''), E_5(e''), E_6(e''), E_7(a''_2), E_8(a''_2), E_9(a''_2), E_{10}(a'_1),$ $E_{11}(a'_1), E_{12}(a'_1), E_{13}(a'_1), E_{14}(e'), E_{15}(e'), E_{16}(e'),$ $E_{17}(e'), E_{18}(e').$

Важной физической характеристикой каждого энергетического уровня квантовой системы является степень его вырождения. Для того чтобы найти степень вырождения энергетических уровней фуллерена С₂₆, воспользуемся следующим соотношением [18, 19]:

$$g_i = \sum_{j=1}^{N} Q_{j,i},$$
 (10)

где *N* – число узлов в наносистеме.

Подставляя величины $Q_{j,i}$, которые определяются соотношениями (7), в формулу (10), получим для степеней вырождения энергетических уровней фуллерена С₂₆ следующие значения:

$$g_1 = g_2 = g_3 = g_7 = g_8 =$$

= $g_9 = g_{10} = g_{11} = g_{12} = g_{13} = 1,$ (11)
 $g_4 = g_5 = g_6 = g_{14} = g_{15} = g_{16} = g_{17} = g_{18} = 2.$

Таким образом, соотношения (8) и (11) описывают энергетические спектры фуллерена C_{26} с группой симметрии D_{3h} в модели Хаббарда в приближении среднего поля.

Результаты данных вычислений приведены в табл. 1, а также на рис. 2, и из них следует, что энергетический спектр фуллерена C_{26} с группой симметрии D_{3h} состоит из 18 энергетических состояний, из которых 10 состояний не вырождены, а 8 состояний являются двукратно вырожденными.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследования, выполненные в работе [15], показали, что расстояния между атомами углерода в фуллерене C_{26} с группой симметрии D_{3h} имеют следующие значения:

$$x_a = 1.540$$
 Å, $x_b = 1.428$ Å, $x_c = 1.450$ Å,
 $x_d = 1.473$ Å, $x_e = 1.410$ Å. (12)

Для того чтобы найти численные значения интегралов переноса, которые соответствуют фуллерену C_{26} , воспользуемся следующим соотношением [19, 22]:

$$t_s = -8957.33 \exp(-6.0207 x_s). \tag{13}$$

Подставляя (12) в соотношение (13), получим численные значения интегралов переноса для фуллерена С₂₆ с группой симметрии D_{3h}:

$$t_a = -0.84231 \ \Im B, \quad t_b = -1.65319 \ \Im B,$$

 $t_c = -1.44809 \ \Im B, \quad t_d = -1.26083 \ \Im B,$ (14)
 $t_a = -1.84241 \ \Im B.$

Подставляя численные значения интегралов переноса (14) в соотношение (8), получим для фуллерена С₂₆ численные значения для величин e_k , которые приведены в табл. 1.

Теперь, как это следует из (6), для того чтобы получить энергетический спектр фуллерена C_{26} , следует воспользоваться следующей формулой:

$$E_k = \varepsilon' + e_k. \tag{15}$$

Подставляя численные значения для e_k из табл. 1, а также $\varepsilon' = -4.979 \ \Im B$ [19] в соотношение (15), получим энергетический спектр фуллерена С₂₆ с группой симметрии D_{3h}. Результаты вычислений приведены в табл. 1, а также на рис. 2.

Рассмотрим структуру энергетического спектра фуллерена C_{26} . Как видно из соотношения (15) и рис. 2, в энергетической зоне фуллерена C_{26} энергетические уровни сосредоточены вблизи энергии

$$\varepsilon' = \varepsilon + U \langle n_{\overline{o}} \rangle. \tag{16}$$

Из соотношений (15), (8), (11), рис. 2 и табл. 1 следует, что в основном состоянии у фуллерена С₂₆ с группой симметрии D_{3h} на энергетическом уровне, который соответствует энергии $E_{16}(e')$, расположены две связывающие орбитали, на которых отсутствуют электроны. Поэтому фуллерен С₂₆ с группой симметрии D₃, должен обладать довольно высокой химической активностью. Стабилизацию фуллерена C₂₆ можно осуществить при помощи образования эндофуллеренов М@С₂₆ с элементами, которые помещаются внутрь фуллерена и способны принимать электронные конфигурации М⁴⁺. В качестве таких элементов могут выступать, например, Ті, U. При образовании эндоэдральных фуллеренов М@С₂₆, четыре валентных электрона атома металла переходят в оболочку фуллерена С₂₆. Считается, что внедрение атома металла внутрь фуллерена не приводит к существенному изменению его энергетических уровней. Поэтому в первом приближении можно считать, что влияние внедренного атома приводит лишь к добавлению лишних электронов в остов фуллерена [28]. Четыре электрона, перешедшие с атома металла на фуллерен С₂₆, займут энергетический уровень $E_{16}(e')$. Проведенные исследования показали [15], что эндоэдральный фуллерен U@C₂₆, как и фуллерен С₂₆, обладает группой симметрии D_{3h}. Исследования эндоэдрального фуллерена U@C₂₆ также показали [15], что расстояния между атомами углерода в этой молекуле имеют следующие значения:

$$x_a = 1.531$$
 Å, $x_b = 1.480$ Å, $x_c = 1.486$ Å,
 $x_d = 1.514$ Å, $x_e = 1.433$ Å. (17)

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 4 2021

Таблица 1. Энергетический спектр фуллерена С26 с
группой симметрии D _{3h} : значения энергии уровней,
кратность их вырождения и неприводимые представ-
ления группы D _{3h} , к которым они относятся

N⁰	e_j , eV	E_j , eV	g_j	$E\left(\Gamma_{j}\right)$
1	-4.444	-9.423	1	$E_{13}(a'_1)$
2	-3.904	-8.883	1	$E_9(a_2'')$
3	-3.426	-8.405	2	$E_{18}(e')$
4	-2.535	-7.514	1	$E_{12}(a_1)$
6	-2.086	-7.065	2	$E_{17}(e')$
5	-2.036	-7.016	2	$E_{6}(e'')$
8	-1.212	-6.192	1	$E_3(a'_2)$
7	-1.071	-6.051	1	$E_8(a_2'')$
9	-0.454	-5.433	2	$E_5(e'')$
10	-0.286	-5.265	2	$E_{16}(e')$
11	1.058	-3.922	1	$E_{11}(a'_1)$
12	1.448	-3.531	1	$E_1(a_1'')$
13	2.242	-2.738	2	$E_{14}(e')$
14	2.490	-2.489	2	$E_4(e^{\prime\prime})$
16	3.503	-1.477	1	$E_2(a'_2)$
15	3.556	-1.424	2	$E_{15}(e')$
17	3.527	-1.453	1	$E_7(a_2'')$
18	3.630	-1.349	1	$E_{10}(a_{\rm l}')$

Подставляя (17) в соотношение (13), получим численные значения интегралов переноса у молекулы U@C₂₆:

$$t_a = -0.88921 \ \Im B, \quad t_b = -1.20880 \ \Im B,$$

 $t_c = -1.16591 \ \Im B, \quad t_d = -0.98504 \ \Im B,$ (18)
 $t_a = -1.60416 \ \Im B.$

Подставляя численные значения интегралов переноса (18) в соотношение (8), получим для эндоэдрального фуллерена U@C₂₆ численные значения величин e_k , которые приведены в табл. 2.

Из соотношения (16) следует, что при помещении атома металла внутрь фуллерена происходит смещение энергии є':

$$\varepsilon' = \begin{cases} \varepsilon_{C_n}, & \text{для } C_n \\ \varepsilon_{C_n} + qU/n, & \text{для } M^{+q} @ C_n^{-q} \end{cases},$$
(19)

где $\dot{\mathbf{c}}_{C_n}$ — это ε' , который соответствует фуллерену C_n ; q — число электронов, перешедших с атома металла на фуллерен C_n .



Рис. 2. Энергетический спектр C₂₆ с группой симметрии D_{3h}. Вертикальными стрелками показаны разрешенные переходы.

Из соотношения (19) следует, что при помещении атома урана внутрь фуллерена С₂₆ параметр є' смещается на десятые доли электрон-вольта:

$$\dot{\epsilon}'_{U@C_{26}} = \dot{\epsilon}'_{C_{26}} + \frac{qU}{n} = -4.979 + + \frac{4 \times 5.662}{26} = -4.108 \ \Im B,$$
(20)

где *U* = 5.662 эВ [25], є' = -4.979 эВ [19].

Из рис. 2, 3, табл. 1 и 2 видно, что энергетические спектры молекул C₂₆ и U@C₂₆ отличаются друг от друга относительным расположением энергетических состояний $E_{17}(e')$, $E_6(e'')$, $E_3(a'_2)$, $E_8(a''_2)$, $E_2(a'_2)$, $E_{15}(e')$.

Одной из важнейших характеристик квантовой системы является спектр оптического поглощения. Используя полученные выше энергетические спектры молекул C_{26} и U@ C_{26} с группой симметрии D_{3h} , можно найти переходы, которые обуславливают оптические спектры этих молекул. С помощью теории групп [29] найдем, какие



Рис. 3. Энергетический спектр U@C₂₆ с группой симметрии D_{3h}. Вертикальными стрелками показаны разрешенные переходы.

переходы в молекулах C_{26} и U@ C_{26} разрешены, а какие запрещены с точки зрения симметрии.

Можно показать, что в энергетическом спектре молекулы с группой симметрии D_{3h} разрешены следующие переходы:

$$a_{1}' \leftrightarrow e', \ a_{2}' \leftrightarrow e', \ e' \leftrightarrow e', \ a_{1}'' \leftrightarrow e'',$$
(21)
$$a_{2}'' \leftrightarrow e'', \ e'' \leftrightarrow e'', \ a_{1}' \leftrightarrow a_{2}'', \ a_{2}' \leftrightarrow a_{1}'', \ e' \leftrightarrow e''.$$

Из анализа энергетических спектров (8), (11), (15) и (21) следует, что фуллерен C_{26} имеет 45 разрешенных переходов, молекула U@C₂₆ имеет 44 разрешенных перехода. Разрешенные переходы в молекулах C₂₆ и U@C₂₆ показаны вертикальными стрелками на рис. 2 и 3 соответственно. Из рисунков видно, в результате внедрения атома урана в фуллерен C₂₆ семь разрешенных переходов исчезают с двух связывающих орбиталей с энергией $E_{16}(e')$, так как четыре электрона, перешедших с атома урана на фуллерен C₂₆, заполняют четыре свободных энергетических состояния на двух связывающих орбиталях с энергией $E_{16}(e')$.

представления группы D _{3h} , к которым они относятся				
N⁰	e _j ,eV	E_j, eV	g_j	$E(\Gamma_j)$
1	-3.592	-7.700	1	$E_{13}(a_1)$
2	-3.276	-7.384	1	$E_9(a_2'')$
3	-2.644	-6.752	2	<i>E</i> ₁₈ (<i>e</i> ')
4	-2.148	-6.256	1	$E_{12}(a_1)$
5	-1.612	-5.720	2	$E_6(e'')$
6	-1.524	-5.632	2	$E_{17}(e')$
7	-0.910	-5.018	1	$E_8(a_2'')$
8	-0.688	-4.796	1	$E_{3}(a_{2}')$
9	-0.357	-4.465	2	$E_5(e'')$
10	-0.308	-4.416	2	$E_{16}(e')$
11	0.615	-3.493	1	$E_{11}(a_1')$
12	1.166	-2.942	1	$E_1(a_1'')$
13	1.763	-2.345	2	$E_{14}(e')$
14	1.968	-2.140	2	$E_4(e^{\prime\prime})$
15	2.712	-1.396	2	$E_{15}(e')$
16	2.743	-1.365	1	$E_2(a'_2)$
17	3.020	-1.088	1	$E_7(a_2'')$
18	3.070	-1.038	1	$E_{10}(a_1)$

Таблица 2. Энергетический спектр эндофуллерена U@C₂₆ с группой симметрии D_{3h} : значения энергии уровней, кратность их вырождения и неприводимые представления группы D_{3h} , к которым они относятся

При этом появляются шесть новых переходов со связывающих орбиталей с энергией $E_{16}(e')$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование фуллерена С26 с группой симметрии D_{3h} в рамках модели Хаббарда в приближении среднего поля показало, что в основном состоянии в этом фуллерене энергетический уровень $E_{16}(e')$ дважды вырожден и на этом уровне находятся две связывающие орбитали, при этом электроны на них отсутствуют. Это приводит к тому, что фуллерен C₂₆ с группой симметрии D_{3h} является неустойчивой молекулой. Образование эндофуллерена U@C₂₆ приводит к образованию устойчивой молекулы за счет перехода четырех электронов от атома урана на фуллерен С₂₆. Кроме того, данные исследования показали, что в формировании оптических спектров поглощения молекул C₂₆ и U@C₂₆ участвуют 45 и 44 разрешенных переходов соответственно.

Отметим также, что исследования оптических свойств фуллеренов C_{60} и C_{70} , выполненные в рамках модели Хаббарда [18, 19], показали хорошее соответствие между экспериментальными данными и теоретическими результатами. Это позволяет считать, что модель Хаббарда в приближении среднего поля достаточно хорошо описывает электронные свойства углеродных наносистем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. C₆₀: Buckminsterfullerene // Nature 1985. V. 318. P. 162–163.
- Yi-Peng An, Chuan-Lu Yang, Mei-Shan Wang, Xiao-Guang Ma, De-Hua Wang. First-principles study of structure and quantum transport properties of C₂₀ fullerene // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. P. 024311.
- Katin K.P., Maslov M.M. Stone-Wales defects in nitrogen-doped C₂₀ fullerenes: Insight from ab initio calculations // Physica E. 2018. V. 96. P. 6–10.
- Lin W.-H., Tu Ch.-Ch., Lee S.-L. Theoretical studies of growth mechanism of small fullerene cage C₂₄(D_{6d})⁺// Inter. J. Quantum Chem. 2005. V. 103 P. 355–368.
- Zhang Y., Cheng X. Hydrogen storage property of alkali and alkaline-earth metal atoms decorated C₂₄ fullerene: A DFT study // Chem. Phys. 2018. V. 505. P. 26–33.
- Dognon J.-P., Clavaguera C., Pyykko P. A Predicted Organometallic Series Following a 32-Electron Principle: An@C₂₈ (An = Th, Pa⁺, U²⁺, Pu⁴⁺) // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 238–243.
- Enyashin A.N., Ivanovskii A.L. Structural, electronic and elastic properties of ultra-light diamond-like crystalline allotropes of carbon-functionalized fullerenes C₂₈ // Chem. Phys. Letters. 2009. V. 473. P. 108–110.
- Naderi I F., Rostamian S., Naderi B. A study on the electronic and structural properties of fullerene C₃₆ and its interaction with amino acid // Inter. J. Phys. Sci. 2012. V. 7. 2006–2009.
- Grishakov K.S., Katin K.P., Maslov M.M. Strain-induced semiconductor-to-metal transitions in C₃₆based carbon peapods: Ab initio study// Diamond & Related Materials. 2018. V. 84. P. 112–118.
- Hallett R.P., McKay K.G., Balm S.P., Allaf A.W., Kroto H.W., Stace A.J. Reaction studies of carbon clusters// Z. Phys. D. 1995. V. 34. P. 65–70.
- Wang Z.X., Wang W.M., Zhu F.Y., Li X.P., Ruan M.L., Chen H., Huang R.B., Zheng L.S. Synthesis of C₂₆ crystallite polyethylene by C₂⁺ ion bombardment // High Energy Phys. Nucl. Phys. 2001. V. 25. P. 69–73.
- Kent R.C., Towler M.D., Needs R.J., Rajagopal G. Carbon clusters near the crossover to fullerene stability// Phys. Rev. B. 2000. V. 62. P. 15394.
- Maruyama M., Okada S. Two-Dimensional Metallic Molecular Sheet of Fused C₂₆ Fullerene // J. Phys. Soc. Jpn. 2013. V. 82. P. 043708.
- Hong B., Chang Y., Jalbout A.F., Su Z., Wang R. On the chlorides of C₂₆ fullerene. A theoretical study // Molecular Physics. 2007. V. 105. P. 95–99.
- 15. *Manna D., Ghanty T.K.* Prediction of a New Series of Thermodynamically Stable Actinide Encapsulated

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 4 2021

Fullerene Systems Fulfilling the 32-Electron Principle // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 25630–25641.

- Hubbard J. Electron correlations in narrow energy bands // Proc. Roy. Soc. London A. 1963. V. 276. P. 238–257.
- 17. Силантьев А.В. Исследование наносистем в модели Хаббарда в приближении среднего поля // Известия Вузов. Поволжский регион. Физ.-мат. науки. 2016. № 1. С. 101–112.
- Силантьев А.В. Энергетический спектр и оптические свойства фуллерена С₆₀ в модели Хаббарда // ФММ. 2017. Т. 118. № 1 С. 3–11.
- 19. *Силантьев А.В.* Энергетический спектр и оптические свойства фуллерена С₇₀ в модели Хаббарда // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 124. № 2. С. 159–166.
- Силантьев А.В. Энергетический спектр и оптические свойства фуллерена С₃₆ в модели Хаббарда // Оптика и спектроскопия. 2019. Т. 127. № 2. С. 191–199.
- Силантьев А.В. Энергетический спектр и оптические свойства фуллерена С₂₈ в модели Хаббарда // ФММ. 2020. Т. 121. № 6. С. 557–563.

- Силантьев А.В. Энергетический спектр и оптические свойства фуллерена С₂₄ в модели Хаббарда // ФММ. 2020. Т. 121. № 3. С. 227–234.
- Силантьев А.В. Влияние деформации на энергетический спектр и оптические свойства фуллерена С₂₀ в модели Хаббарда // ФММ. 2018. Т. 119. № 6. С. 541–549.
- Иванченко Г.С., Лебедев Н.Г. Проводимость двухслойных углеродных нанотрубок в рамках модели Хаббарда // ФТТ. 2007. Т. 49. С. 183–189.
- Силантьев А.В. Энергетический спектр и спектр оптического поглощения фуллерена С₆₀ в модели Хаббарда // ЖЭТФ. 2015. Т. 148. № 4. С. 749–757.
- Тябликов С.В. Методы квантовой теории магнетизма. М.: Наука, 1975. 527 с.
- 27. *Каплан И.Г.* Симметрия многоэлектронных систем. М. Наука, 1969. 427 с.
- Елецкий А.В. Эндоэдральные структуры // УФН. 2000. Т. 170. № 2. С. 113–142.
- Вигнер Е.П. Теория групп и ее приложения к квантовомеханической теории спектров. М.: ИИЛ, 1961. 564 с.

346

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.226.2:537.621.3

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА "МОДЕЛИ СМЕШЕНИЯ БИНАРНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ"

© 2021 г. С. Н. Старостенко^{а, *}, К. Н. Розанов^а, А. Н. Лагарьков^а

^аИнститут теоретической и прикладной электродинамики РАН, ул. Ижорская, 13, Москва, 125412 Россия

*e-mail: snstar@itae.ru Поступила в редакцию 17.08.2020 г. После доработки 12.11.2020 г. Принята к публикации 17.11.2020 г.

Приведен сравнительный анализ моделей смешения, используемых в радиофизике для описания эффективных свойств композитных материалов, сформулированы ограничения применимости моделей смешения и критерии проверки их корректности. Выбраны две наиболее общие модели, учитывающие трансформацию структуры композита при изменении его состава. Рассмотрена проблема соответствия выбранной модели результатам эксперимента. Показано влияние структуры композита на частоту максимума и форму линии его диэлектрического поглощения. Из проведенного анализа следует, что усложнение моделей по сравнению с уже известными и увеличение числа определяемых из эксперимента параметров нецелесообразно при имеющейся погрешности измерений состава, материальных параметров (диэлектрической и магнитной проницаемостей) композита, а также существенном вкладе размерных и поверхностных эффектов, не учитываемом в квазистатических моделей смешения.

Ключевые слова: композит, модель смешения, комплексная восприимчивость, частотная дисперсия, форм-фактор, порог перколяции, матричная и симметричная структуры, спектральная геометрическая функция

DOI: 10.31857/S0015323021040100

введение

Большая часть используемых в технике и встречающихся в природе материалов является гетерогенными системами. Модели смешения (физически обоснованные формулы, связывающие свойства смеси со свойствами и концентрацией ее компонентов) используют для расчета широкого круга явлений переноса в гетерогенных средах, а также состава и структуры этих сред: в медицине для оценки пористости костной ткани по измерениям ее импеданса [1], в химии для оценки коэффициентов диффузии [2], в геологии для оценки влагопроницаемости почв (ламинарное течение жидкости по порам) [3, 4] в теплофизике для оценки теплопроводности композитов [5, 6], в механике для расчета модуля упругости и скорости звука [7, 8] и т.д. Классические бинарные (двухкомонентные) модели (формулы Максвелла Гарнетта [9], Брюггемана [10], Ландау–Лифшица– Лоенги [11, 12]) выведены из первых принципов и являются строгими, но описывают идеализированные структуры, редко встречающиеся на практике. Дальнейшее развитие теории шло по пути использования коэффициентов, определяемых из эксперимента. Обзорные работы по связи свойств композита и его компонентов известны с 50-х гг. [13, 14], но подобные работы продолжают появляться до настоящего времени [15–17], что свидетельствует об отсутствии удовлетворительного решения и, соответственно, об актуальности этой проблемы.

Наиболее высокие требования к формулам смешения предъявляет радиофизика, в рамках которой и проводится представленный ниже анализ известных моделей смешения. В радиофизике обычно требуется описание динамических материальных параметров композитов, а именно зависящих от частоты комплексных диэлектрической и магнитной проницаемостей, тогда как известные модели смешения выведены в статическом приближении. В них не рассматривается масштаб неоднородности в композите по отношению к длине волны и игнорируется тот факт, что линамические параметры композита могут быть обусловлены не только свойствами составляющие его компонентов, но и, например, гранулометрией, формой и чистотой поверхности электропроводящих частиц. Частично эти проблемы решаются введением эффективных свойств частиц наполнителя. Эффективные свойства частицы, в отличие от свойств составляющего ее вещества, могут зависеть от ее формы, размера, чистоты поверхности и т.д.

При анализе композита (гетерогенной системы) с требуемыми свойствами (упругостью, проводимостью, диэлектрической или магнитной проницаемостью и т.д.) необходимо усреднить эти свойства по объему системы путем введения эффективных (соответствующих гомогенной системе) параметров, корректно учитывающих структуру композита. С практической точки зрения при этом возникают две задачи: (1) вычисление восприимчивости смеси по составу и восприимчивости ее компонентов (прямая задача смешения) и (2) определение восприимчивости одного из компонентов смеси по измеренной восприимчивости смеси и ее составу (обратная задача смешения). Решению этих задач препятствует неопределенность в выборе молели смешения из множества известных (табл. 1–4) даже в бинарных системах.

Цель настоящей работы — анализ и сравнение моделей смешения применительно к оценке высокочастотной магнитной проницаемости металла, прямое измерение которой невозможно из-за влияния скин-эффекта, а также высокочастотной диэлектрической проницаемости композитов с электропроводящими включениями. Детали вывода конкретных моделей смешения можно найти в обзорных статьях, цитируемых выше.

Для анализа и сравнения моделей смешения, как правило, исследуют концентрационные серии композитных образцов. Обычно используется жидкое полимерное связующее, наполненное частицами исследуемого металла известных размеров и формы. Для измерений проницаемости необходимы образцы заданных размеров и формы, поэтому после перемешивания частиц наполнителя и связующего смесь отверждается (за счет полимеризации, охлаждения и т.д.). Измеряют комплексные материальные параметры серии образцов, содержание частиц металла в которых меняется от единиц объемных процентов до величины, ограниченной доступной технологией приготовления композита.

Обзор имеет следующую структуру. В разд. 2 рассмотрена связь уравнений диффузионного переноса с характеристической функцией Бергмана— Милтона и формулами смешения и определены понятия обобщенной проводимости и нормированной восприимчивости. В разд. 3 рассмотрены способы учета динамических эффектов за счет введения эффективных свойств частиц наполнителя. В разд. 4 сформулированы принципы отбора и систематизации формул смешения и рассмотрен учет анизотропии смеси. В разд. 5 формулы систематизированы по группам, оценены их области применимости и ограничения. В разд. 6 проведено сравнение концентрационных и частотных зависимостей диэлектрической проницаемости, описываемых моделями смешения для композитов с электропроводящими частицами. В разд. 7 рассмотрены спектральные геометрические функции основных моделей смешения. В разд. 8 рассмотрены проблемы экспериментальной верификации моделей смешения.

2. УРАВНЕНИЯ ДИФФУЗИОННОГО ПЕРЕНОСА, Связь с моделями смешения

В твердом теле (здесь рассматриваются только твердые композиты), где какие-либо механические, например, конвективные, потоки невозможны, актуальным является лишь механизм диффузионного переноса (массы, заряда, температуры, и т.д.), когда движущей силой потока \vec{A} является исключительно градиент скалярного поля (потенциала ϕ).

Рассматриваемые композиты не имеют внутренних источников, поэтому в любой точке такой гетерогенной системы дивергенция потока равна нулю div $\vec{A} = 0$. В пределах каждого однофазного участка системы div $[-\text{grad}(\phi)] = \nabla \phi = 0$, или

$$\operatorname{div}\vec{A} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = 0.$$
(1)

То, что магнитное поле не является потенциальным, не препятствует использованию уравнения Лапласа (1) при поставленных граничных условиях, когда замыкающие потоки проходят вне рассматриваемой системы.

Решение интегрального уравнения переноса в такой системе сводится к закону переноса, связывающего поток с градиентом потенциала через скалярный множитель, являющийся обобщенной проводимостью Л. Частными случаями закона переноса являются закон Фика в случае переноса массы, где Λ является коэффициентом диффузии, ф является концентрацией; закон Фурье для переноса тепла, где Л является теплопроводностью, ф – температурой; закон Ома для статического переноса заряда, где Λ является электропроводностью, ϕ – электрическим потенциалом; закон Хагена-Пуазейля для ламинарного переноса жилкости. гле Л является функцией вязкости и параметров канала (поры), ф является градиентом давления, и т.д.

Для однозначного решения уравнения переноса в случае гетерогенной системы достаточно знать геометрическую конфигурацию этой системы, обобщенную проводимость каждого компонента системы и потенциал на граничных поверхностях. В общем случае для получения интегрального уравнения переноса требуется решение системы дифференциальных уравнений в частных производных для локальных полей на границах раздела фаз [19, 20].

Необходимо отметить, что в таком чисто структурном подходе отсутствует концентрация компонентов в явном виде, и он не учитывает особенности переноса на границе раздела фаз гетерогенной системы, например, контактные явления при расчете электропроводности [21, 22]. Пренебрежение явлениями на границе раздела фаз является недостатком всех известных моделей смешения (см. разд. 3).

Результатом решения уравнения переноса является характеристическая геометрическая функция Бергмана—Милтона, связывающая отношение обобщенной проводимости смеси к соответствующей проводимости включений (частиц наполнителя) $m = \Lambda_{\text{mix}} / \Lambda_{\text{incl}}$ (или обратную ей величину) со структурой (с геометрической конфигурацией) системы [19, 20]. Существенным для практических задач недостатком такого подхода является отсутствие однозначной связи обобщенной проводимости лакого подхода является отсутствие однозначной связи обобщенной проводимости Λ с концентрацией *p* компонентов гетерогенной системы.

При выводе моделей смешения обычно исходят из какой-либо умозрительной структуры смеси, а модель лишь описывает изменение этой структуры, обусловленное изменением концентрации компонентов смеси. В этом случае характеристическая геометрическая функция уже включает в себя в качестве параметров и объемную концентрацию *p*, и форму включений (форм-фактор *N*, разд. 4). Таким образом, она становится функциональной зависимостью $m(p) = \Lambda_{mix} (p) / \Lambda_{incl}$, специфичной для конкретной модели смешения.

При анализе модели смешения удобнее пользоваться не характеристической, а спектральной геометрической функцией, а именно зависимостью плотности распределения форм-факторов кластеров включений (спектром эффективных форм-факторов) от концентрации включений b(n, p) (разд. 7) [24]. В литературе анализ спектральных геометрических функций предлагаемых моделей смешения встречается редко [26, 27, 30], хотя вид частотной дисперсии материальных параметров смеси определяется как свойствами компонентов, так и спектральной геометрической функци-ей (разд. 6, 7).

Для облегчения сравнения моделей, используемых в различных дисциплинах, все приведенные ниже формулы записаны в терминах обобщенной восприимчивости, т.е. обобщенной проводимости, нормированной на соответствующую проводимость компонента, являющегося непрерывной средой или матрицей. Переход от диэлектрической є или магнитной µ проницаемости к соответствующей восприимчивости χ упрощает сравнение и адаптацию рассматриваемых моделей для

расчета любой обобщенной проводимости [13, 21], описывающей процесс диффузионного переноса в бинарной смеси: заряда (электропроводность σ), электрической и магнитной поляризации (диэлектрическая є и магнитная µ проницаемости), массы (коэффициент диффузии), тепла (коэффициент теплопроводности), механического напряжения (модуль Юнга), и т.д. Так, например, нормированная диэлектрическая восприимчивость частиц и смеси записывается как $\chi_{12} = \epsilon_1/\epsilon_2 - 1$ и $\chi_{32} = \epsilon_3/\epsilon_2 - 1$, где ϵ – диэлектрическая проницаемость. Индекс 1 относится к частицам наполнителя (металла в рассматриваемом случае), индекс 2 – к полимерной матрице, индекс 3 – к смеси. Заметим, что при немагнитной матрице ($\mu_2 = 1$) нормированная восприимчивость совпадает с общепринятым определением магнитной восприимчивости: для частиц металла $\chi_{12} = \mu_1 - 1$, а для смеси $\chi_{32} = \mu_3 - l$, где μ_1 — магнитная проницаемость частицы, µ₃- магнитная проницаемость смеси.

Приведенные выше обозначения используются далее для единообразия записи и удобства сравнения моделей смешения.

3. ЭФФЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ЧАСТИЦ, УЧЕТ ДИНАМИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ

В известных моделях смешения принимается, что свойства компонентов постоянны и не зависят от концентрации компонентов и условий измерения. Эти модели описывают только статические параметры и не учитывают особенности переноса на границе частиц (контактные явления, например). Частично это ограничение снимается учетом эффективных свойств компонентов. Так, наличие оксидной оболочки на частицах металла учитывается введением конформной диэлектрической "скорлупы" с соответствующей коррекцией объемной доли частиц наполнителя и их эффективных свойств [13, 29, 35]. При расчете электропроводности смеси делаются оценки площади контакта частиц, зависящей от морфологии смеси, и вводится контактная проводимость, отличная от проводимости массивного компонента смеси [21, 22].

Расчет динамических свойств смеси осложняется тем, что частотная дисперсия диэлектрической и магнитной проницаемостей частицы зависит не только от свойств составляющего ее металла, но и от ее размеров и формы [30–33]. Так, на частоте f эффективные (с учетом скин-эффекта) свойства частиц с диэлектрической проницаемостью ε_1 и магнитной проницаемостью μ_1 в виде сфер диаметром d определяются их оптической толщиной $\theta = 2\pi f d \sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_1 \mu_0 \mu_1}$. В этом выражении ε_1 и μ_1 – внутренние проницаемости материала частицы, $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \ \Phi/m$, $\mu_0 = 1.257 \times 10^{-6} \ \Gamma H/m$.

Для частиц металлов диэлектрическая проницаемость определяется электропроводностью σ и частотой *f*: $\varepsilon = 1 + i\sigma/(2\pi f \varepsilon_0)$. Эффективная восприимчивость сферических частиц определяется

как
$$\chi_{12\text{eff}} = \chi_{12} \frac{2(\text{tg}\theta - \theta)}{(\theta^2 - 1)\text{tg}\theta + \theta}$$
 [11, 34], тонких пле-

нок (дисков или чешуек толщиной d) – как $\chi_{12\text{eff}}$ = $\chi_{12} \frac{\text{tg}\theta}{\theta}$ [30], сильно вытянутых эллипсоидов (иголок, волокон, нитей) – как $\chi_{12\text{eff}}$ = = $\chi_{12} \frac{J_1(\theta)}{\theta \times J_0(\theta) - J_1(\theta)}$. Здесь J_0 и J_1 – функции Бесселя, μ_1 – магнитная проницаемость, d – диаметр нити [35].

Приведенные оценки вклада скин-эффекта являются грубыми по двум причинам. Во-первых, оптическая толщина θ точно определена только для сфер, бесконечных пленок и бесконечных нитей. Во-вторых, эти оценки не учитывают распределение частиц наполнителя по размерам и форме.

Необходимо отметить, что динамические эффекты не сводятся только к скин-эффекту. Когда длина *l* вытянутой частицы ($l \ge d$) сопоставима с длиной волны λ , следует учитывать полную комплексную проводимость частицы. При $d \ll l \le 0.5\lambda$ проводимость имеет индуктивный характер. Индуктивность *L* нити приближенно определяется

как $L = l \frac{\mu_0}{\pi^2} \ln(l/d)$ [11]. Тогда эффективная вос-

приимчивость проводящей нити χ_{12eff} обусловлена не только восприимчивостью материала нити, но также ее размерами *l*, *d* и частотой *f* [35]:

$$\chi_{12\text{eff}} = \frac{\chi_{12}}{1 - \chi_{12}\pi d^2 \ln\left(\frac{l}{d}\right) \left(f\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}\right)^2} - 1.$$
(2)

При этом дисперсия диэлектрической восприимчивости композита с такими частицами может иметь резонансный характер (см. разд. 6).

При неупорядоченном расположении отрезков высокопроводящих нитей в композите помимо омических потерь появляются потери на излучение, обусловленные излучением нитей как полуволновых диполей [35].

Другой размерный эффект проявляется в магнитной восприимчивости композита. Он обусловлен тем, что частота ферромагнитного резонанса частиц с минимальным размером *d*, близким или меньшим размера домена, определяется не только материалом частицы, но и ее формой [30–32]. Поэтому динамическая магнитная проницаемость, в отличие от статической, является эффективным свойством, характеризующим скорее конкретную частицу, чем составляющее ее вещество.

Из-за этих эффектов в моделях смешения для расчета высокочастотных свойств композитов вместо восприимчивости материала включения χ_{12} приходится использовать эффективную восприимчивость χ_{12eff} , зависящую еще от формы и размеров включения.

4. ПРИНЦИПЫ ОТБОРА, СРАВНЕНИЯ И ВЕРИФИКАЦИИ МОДЕЛЕЙ СМЕШЕНИЯ

Общее число опубликованных формул смешения сложно подсчитать точно, многие из них дублируют друг друга, являются эмпирическими или применимыми для каких-либо частных случаев, поэтому при анализе формул смешения необходимо, прежде всего, сформулировать принципы их выбора и сравнения.

Выбранные формулы группируются ниже по типу структуры смеси и по числу параметров, которые определяются из экспериментальных данных.

Выбранные формулы должны физически корректно описывать частотную дисперсию комплексных материальных параметров смеси, в которой контраст проводимостей Λ_1/Λ_2 компонентов может меняться от нуля до бесконечности. Формулы должны учитывать форму включений, обычно характеризуемую коэффициентом деполяризации N, и порог перколяции p_c (концентрацию включений, выше которой они образуют бесконечные кластеры).

Необходимо заметить, что величину p_c формально определяют как переход от изолятора к проводнику, то есть при $\chi_{12} = \infty$ на пороге перколяции наблюдается разрыв производной восприимчивости по концентрации включений $\partial \chi_{32}/\partial p = \infty$. Заметим, что при таком определении величина p_c зависит от отношения размеров образца (или в динамике длины волны λ) к радиусу перколяции, который, в свою очередь, зависит от размеров включений. При конечных размерах образца, включений, конечной восприимчивости включений $\chi_{12} < ∞$ и неизбежных флуктуациях концентрации включений р, эффект перколяции удобнее рассматривать как фазовый переход второго рода, где величине p_c соответствует точка перегиба на концентрационной зависимости восприимчивости. В реальных композитах именно наличие максимума $\partial \chi_{32} / \partial p$, положение которого на оси концентрации не зависит от величины χ_{12} , является проявлением эффекта перколяции (фазовый переход является перестройкой структуры, которая не зависит от величины обобщенной проводимообщепринятый подход имеет низкую селективность к тестируемым формулам и часто не позволяет выбрать наиболее подходящую формулу из нескольких, удовлетворительно описывающих свойства концентрационной серии образцов, даже при известных свойствах компонентов смеси. Оценка применимости выбранной модели смешения к композитам заданного качественного состава (т.е. из заданных компонентов) является существенно более сложной, чем простое сравнение расчета по выбранной модели с измеренной зависимостью материального параметра смеси от концентрации ее компонентов. Несоответствующая структуре смеси модель может быть с успехом использована для интерполяции измеренной зависимости материального параметра от концентрации, являясь в то же время лишь эмпирической формулой с какими-то формальными параметрами, как, например, в работе [30]. При этом экстраполяция по ошибочно выбранной модели в сторону больших концентраций частиц наполнителя будет давать неизвестную погрешность. Попытка применить явно ошибочную модель смешения для расчета другого материального параметра той же смеси с иным контрастом в свойствах компонентов ведет к высокой невязке с измеренными

Применимость выбранной модели смешения к исследуемым композитам обычно оценивается

по величине среднеквадратичного расхождения

(невязке) между экспериментальной и расчетной

восприимчивостью серии образцов композитов с

различной концентрацией частиц наполнителя. Предполагается, что чем меньше невязка иссле-

дуемой восприимчивости, тем точнее выбранная

модель описывает исследуемый композит. Такой

Использование эмпирических формул ограничивается тем, что они неприменимы для описания широкого круга свойств компонентов смеси, а их область применимости неизвестна.

данными [31].

Восстановление микроволновой магнитной проницаемости металлических включений из измерений соответствующей проницаемости композита осложняется тем, что высокочастотная проницаемость (и, следовательно, контраст свойств компонентов смеси) изменяется из-за частотной дисперсии от единицы до нескольких сотен или выше в зависимости от используемого ферромагнитного сплава. Определяемые аппроксимацией экспериментальных данных параметры ошибочно выбранной формулы смешения (восприимчивость наполнителя χ_{12} является не параметром, а исходной, или наоборот, искомой величиной) меняются с частотой аналогично контрасту проницаемостей $\varepsilon_1/\varepsilon_2$ или μ_1/μ_2 , тогда как параметры верной формулы смешения не должны зависеть от частоты. В реальных измерениях динамической восприимчивости подобранные параметры зависят от часто-

сти Λ_1 или восприимчивости χ_{12} включений, то есть $p_c \neq f(\chi_{12})$). Величина максимума $\partial \chi_{32} / \partial p$ и ширина переходной зоны Δp_c обусловлены флуктуациями концентрации компонентов по объему образца.

Для учета эффектов, не описываемых в рамках первых принципов, в формулы могут вводиться параметры, подбираемые из обработки экспериментальных данных. Число этих параметров должно быть минимальным, а сами параметры должны иметь ясный физический смысл.

В известных моделях смешения частицы аппроксимируются эллипсоидами вращения, форма которых описывается двумя осями. В зависимости от объемной концентрации один или оба компонента бинарной смеси рассматриваются как сильно вытянутые или сплюснутые эллипсоиды; при этом отношение длины осей эллипсоида (удлинение или эксцентриситет) может быть близко к нулю для чешуек, к бесконечности для нитей, или к единице для сфер. Ограничения на отличие формы частиц от сферической обусловлено в настояшем обзоре приближенным учетом анизотропии смеси, заключающемся в учете не действительной, а эффективной концентрации частиц. При этом учитываются лишь частицы, большая ось которых параллельна возбуждающему электрическому или магнитному полю. Этот подход справедлив только для частиц с коэффициентами деполяризации $N \approx 1/3$ (сферы), $N \rightarrow 0$ (нити и диски). Таким образом, приводимые ниже формулы описывают изотропные композиты со сферическими частицами, анизотропные одномерные композиты с волокнами и плоско-анизотропные композиты с чешуйками или дисками. Для изотропных композитов с волокнами эффективная концентрация составляет 1/3 от реальной концентрации волокон; для изотропных композитов с чешуйками эффективная концентрация составляет 1/2 от реальной концентрации чешуек. Этот метод широко используется для оценки свойств изотропного композита с частицами, сильно отличающимися от сфер [32]. При незначительных отличиях формы частиц от сферической зависимостью поляризуемости частицы от направления обычно пренебрегают.

выпадает. Эти параметры обычно связаны с эффектами, которые не учитывают в моделях, выведенных из первых принципов. Таким образом, оценки области применимости той или иной модели строго в литературе не рассматривали.

Известно много публикаций, посвященных ана-

лизу и классификации моделей смешения [14-16].

Модели обычно сравнивают на основе физиче-

ских предположений, на которых они построены.

при этом различие в числе параметров, подбирае-

мых из экспериментальных данных, из сравнения

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

том 122

Nº 4

2021

ты для любой модели из-за ошибок измерения, а также потому, что все модели справедливы лишь для идеализированных упрощенных структур смеси. Поэтому выбор модели смешения формально является задачей математической статистики (чем сильнее зависимость параметров модели от контраста восприимчивостей при одном и том же числе подбираемых параметров, тем менее достоверна тестируемая модель). К сожалению, подобные вероятностные оценки применимости той или иной модели смешения мало актуальны для практических задач.

Более близкий к практике метод верификации выбранной модели смешения предложен в работах [30, 31]. Он основан на том, что в исследуемой серии различающихся по составу образцов измеряют как минимум две различные по физической природе обобщенные проводимости, имеющие для одних и тех же компонентов смеси разный контраст свойств, но одинаково зависящие от структуры смеси.

Таким методом восстанавливается магнитная проницаемость металлических частиц [30, 31], которая меняется в широких пределах в зависимости от частоты. В качестве второй обобщенной проводимости выбрана диэлектрическая проницаемость смеси. Для одних и тех же образов композитов измеряются высокочастотные диэлектрическая и магнитная проницаемости. Объемное содержание частиц в образцах варьируется от нуля до максимума. Максимальное наполнение ограничивается хрупкостью образцов и используемой технологией их изготовления.

Чем меньше влияет концентрация металлических частиц в композите на восстановленную частотную зависимость магнитной проницаемости частиц, тем точнее выбранная модель смешения описывает исследуемые композиты. Соответственно, тем ближе полученная частотная зависимость магнитной проницаемости к реальным свойствам частиц металла.

Для упрощения выбора и верификации моделей смешения необходимо систематизировать и критически сравнить известные модели. Это позволит оценить области применимости и ограничения рассматриваемых моделей и исключить из процедуры верификации модели, явно неподходящие для описания свойств исследуемых композитов.

Из литературы известно более пятидесяти моделей смешения. Число оригинальных формул много меньше, так как одни и те же формулы выводятся несколько раз и называются по именам новых авторов. Так формула Максвелла Гарнета, записанная для эллипсоидальных включений, называется формулой Оллендорфа [37], формула Брюггемана [10] имеет названия формул Полдера–Ван Сантена, Дас–Дас Гупта или Рао [38–40]. Дополнительным осложнением является то, что при цитировании формулы редактируют или видоизменяют для описания конкретных образцов; видоизмененная формула часто имеет мало общего с оригинальной. Например, формула Винера обычно записывается в виде $\varepsilon_3 = \varepsilon_1 p_1 + \varepsilon_2 p_2$, или в терминах нормированной восприимчивости:

$$\chi_{32} = \chi_{12} p_1, \tag{3}$$

где $\chi_{12} = \epsilon_1/\epsilon_2 - 1$ и $\chi_{32} = \epsilon_3/\epsilon_2 - 1$.

На самом деле выражение (3) является лишь упрощением формулы Винера [41] для анизотропного композита, в котором оба компонента образуют взаимопроникающую анизотропную слоистую или нитевидную структуру. В этой структуре слои или нити ориентированы параллельно внешнему полю. Оригинальная формула Винера сложнее и включает, как дополнительный параметр, величину локальной восприимчивости χ_{local2} вблизи частицы наполнителя

Модели, рассматриваемые в данном обзоре, отобраны по следующим принципам. Эти модели должны описывать комплексные материальные параметры и их частотную дисперсию (комплексные диэлектрическую $\varepsilon(f)$ и магнитную $\mu(f)$ проницаемости) композита при восприимчивости включений (см. разд. 2) от нуля до бесконечности. Модели должны учитывать форму включений (коэффициент деполяризации N) и порог перколяции. Формулы смешения должны включать в себя минимальное число подбираемых из эксперимента параметров, а эти параметры должны иметь ясный физический смысл.

Из рассмотрения исключаются численные алгоритмы (их обзор представлен в работе [17]) и модели, применимые лишь к каким-либо частным структурам смеси, формам включений [42], ограниченному контрасту свойств компонентов [43], диапазону концентраций и т.д.

В частности, оригинальная формула Винера [41] не рассматривается, так как используемая в ней величина локальной восприимчивости в общем случае не определена, и формула не дает явной функциональной связи между составом смеси, ее проводимостью и проводимостью компонентов.

В зависимости от объемной доли *p* один или оба компонента можно рассматривать как вытянутые или сплюснутые эллипсоиды [44]. Отношение длины поперечного размера эллипсоида *d* к длине оси вращения *D* (эксцентриситет или удлинение) может быть близким к нулю (диски или хлопья), к бесконечности (нити или волокна), или к единице (сферы). Коэффициент деполяризации, или форм-фактор *N*, входящий в большинство формул смешения как определяемый из эксперимента параметр, является функцией эксцентриситета *d*/*D* [25, 30, 31, 44–46]. Для нитей

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Матричные структуры	Симметричные структуры	Малый контраст свойств компонентов
$\chi_{32} = \frac{3\chi_{12}p}{\chi_{12}(1-p)+3}$ прямая формула Клаузиус-Мосотти, 1850; Лорентц-Лоренц, 1880; Максвелл-Гарнетт, 1904; Вагнер, 1914	$\frac{p(\chi_{12} - \chi_{32})}{3 + \chi_{12} + 2\chi_{32}} = \frac{\chi_{32}(1 - p)}{3 + 2\chi_{32}}$ симметричная формула Брюггеман, 1936	$(\chi_{32} + 1)^{1/3} - 1 = p [(\chi_{12} + 1)^{1/3} - 1]$ Ландау–Лифшиц–Лоенга, 1938, 1965 $\lg (\chi_{32} + 1) = p \lg (\chi_{12} + 1)$ Лихтенекер, 1926, $\chi_{12} (1 - p) = (\chi_{12} - \chi_{32}) (\chi_{32} + 1)^{-1/3}$ асиммет- ричная формула Брюггемана, низкое наполне- ние 1935, формула Ханая (обобщение на динамические свойства), 1968

Таблица 1. Строго выведенные модели, не имеющие эмпирических параметров

(вытянутых эллипсоидов при d/D > 1) минимальный коэффициент деполяризации (вдоль оси вращения) вычисляется как:

$$N_{\text{needle}} = \frac{1}{(d/D)^2 - 1} \times \left[\left(\frac{d}{D} \right) \frac{\operatorname{arch}(d/D)}{\sqrt{(d/D)^2 - 1}} - 1 \right].$$
(4)

Для дисков (при d/D < 1) коэффициент деполяризации минимален (вносит основной вклад в поляризуемость) в плоскости диска:

$$N_{\text{disk}} = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{1}{1 - (d/D)^2} \times \left[1 - \left(\frac{d}{D}\right) \frac{\operatorname{arch} (d/D)}{\sqrt{1 - (d/D)^2}} \right] \right\}.$$
(5)

Максимальный вклад в поляризуемость частицы вносит минимальный коэффициент деполяризации.

Ограничение на отклонение от сферичности, неявно присутствующее в большинстве моделей, накладывается приближенным учетом анизотропии смеси с помощью эффективной концентрации (доли частиц, взаимодействующих с однородным внешним полем). Этот учет точен для сферических частиц (N = 1/3) и для частиц с формфактором, близким к нулю (волокна $N_1 \approx 0$, $N_2 = N_3 \approx 0.5$ и диски $N_2 = N_3 \approx 0$, $N_1 \approx 1$).

Рассматриваемые ниже модели описывают изотропную смесь в случае сферических частиц, одномерную одноосно анизотропную смесь в случае волокон, двумерную плоско анизотропную смесь в случае дисков. Очевидно, что учет анизотропии методом эффективной концентрации (разд. 3) является приближенным [25], но более точный учет, общий для всех моделей смешения, неизвестен.

В обзоре приведены оригинальные выражения из первоисточников, однако ради удобства сравнения эти выражения переписаны в терминах нормированной восприимчивости (нормированной обобщенной проводимости, см. раздел 2). Из удобства классификации и сравнения, представленные формулы разделены по группам (таблицам) с одинаковым числом подбираемых из эксперимента параметров.

Внутри каждой таблицы в столбцах формулы сгруппированы по типу структуры, принципу вывода или области применимости.

5. КЛАССИФИКАЦИЯ МОДЕЛЕЙ СМЕШЕНИЯ

Модели смешения, отобранные в соответствии с изложенными выше принципами, представлены в табл. 1—4. В правой колонке таблиц представлены формулы, полученные дифференцированием по концентрации формул, описывающих смеси с симметричной структурой [28], а также полученные для случая малого контраста проницаемостей компонентов [11].

Эти формулы выделены в отдельную группу из-за малой чувствительности к структуре смеси.

В табл. 1 приведены классические формулы, выведенные для смесей, содержащих сферические включения. Эти формулы не имеют эмпирических параметров и не допускают отклонения от идеализированных гипотетических структур, для которых они были выведены.

Формула Максвелла—Гарнетта (известная также как формула Клаузиуса—Моссотти и Лоренц— Лорентца) и формула Брюггемана (первая и вторая колонки) имеют ограниченную применимость и низкую точность, так как даже идеально сферические частицы агрегируются в кластеры с эффективной формой, отличающейся от сферической. Вывод этих формул основан на том, что суммарная поляризуемость включений, помещенных в среду, являющуюся либо матрицей (компонент 2), либо самой смесью (компонент 3) обусловливает проницаемость однородной эффективной среды.

В настоящее время эти формулы представляют скорее исторический интерес, тем не менее их выводили и публиковали повторно [48–51] с незначительными вариациями, претендующими на увеличение точности. В современной практике

2	5	1
2	5	4

Матричные структуры	Гибридные структуры	Симметричные структуры	Малый контраст свойств компонентов, дифференциальные формулы
$ \chi_{32} = \frac{p}{(1-p)N + \frac{1}{\chi_{12}}} $ обобщенная прямая формула Максвелла Гарнетта, Оллендорф, 1931, Оделевский, 1947 $\chi_{32_inv} = p\chi_{12} \times \times \frac{1 + \chi_{12} - N\chi_{12}}{1 + \chi_{12} - Np\chi_{12}}$ обобщенная инверсная формула Максвелл Гарнетта	$\chi_{a} = \frac{3\chi_{12}p}{\chi_{12}(1-p)+3}$ $\chi_{b} = p\chi_{12}\frac{3+3\chi_{12}-\chi_{12}}{3+3\chi_{12}-p\chi_{12}}$ $\chi_{\underline{\text{mix}}} = \frac{3P_{\text{fit}}\chi_{a/b}}{\chi_{a/b}+3-P_{\text{fit}}\chi_{a/b}}$ Mycan-XaH-БуШ, 1988	$\frac{p(\chi_{12} - \chi_{32})}{1 + N\chi_{12} + \chi_{32}(1 - N)} =$ $= \frac{(1 - p)\chi_{32}}{1 + \chi_{32}(1 - N)}$ обобщенная симметрич- ная формула Брюггемана $\frac{p(\chi_{12} - \chi_{32})}{1 + N\chi_{12} + \chi_{32}} = \frac{(1 - p)\chi_{32}}{1 + \chi_{32}}$ когерентный потенциал 1968	$\begin{aligned} & (\chi_{32}+1)^{1/(1-2N)}-1 = \\ &= p \Big[(\chi_{12}+1)^{1/(1-2N)}-1 \Big] \\ & \text{Лоенга-Бойль, 1985,} \\ & \text{Ig} (\chi_{32}+1) = \\ &= p (1-N) \text{Ig} (\chi_{12}+1) \\ & \text{Лихтенеккер-Ротер, 1931} \\ & \chi_{12} (1-p) = (\chi_{12}-\chi_{32}) (\chi_{32}+1)^{-N} \\ & \text{асимметричная формула Ханай-} \\ & \text{Брюггеман для низкого напол-} \\ & \text{нения,} \\ & \text{Буссиан, Бонед-Пейреласс, 1983} \\ & p\chi_{12} (\chi_{32}+1)^{N} = \chi_{32} (\chi_{12}+1)^{N} \\ & \text{асимметричная формула Брюгге-} \\ & \text{мана для высокого наполнения,} \\ & \text{Семенов, 2018} \end{aligned}$

Таблица 2. Модели с эмпирическим форм-фактором N компонента 1 (включений)

эти формулы обычно используют без должных процедур верификации (разд. 4), оказываясь при этом лишь популярными эмпирическими формулами для интерполяции экспериментальных данных.

Экспоненциальные [12, 28, 52] и логарифмические [53, 54] формулы, полученные дифференцированием по концентрации формул для симметричной [28] или матричной [52] смеси, широко используются в геологии для оценки влагопроницаемости почв, несмотря на ограничение по контрасту свойств компонентов. Для согласования с экспериментальными данными в оригинальные формулы включаются эмпирические коэффициенты, полученные выражения известны как формулы Арчи и Топпа [3, 4, 55, 56].

Исключением из ограничения по контрасту свойств компонентов является асимметричная формула Брюггемана, примененная Ханаем для расчета динамических свойств [52]. Эта формула известна в двух вариантах, для низкой и для высокой концентраций компонента 1 (табл. 2) [28].

В табл. 2 представлены формулы, в которых учитывается форма включений как выбираемый из эксперимента эмпирический параметр. Исключением является формула Мусала—Хана—Буша [57], полученная применением формул для прямой и инверсной матричной смесей и рассмотрением новых квазикомпонентов (χ_a и χ_b) в качестве наполнителя и матрицы. В ней эмпирический параметр $P_{\rm fit}$, предназначенный для достижения

согласия между теорией и экспериментом, не имеет физического обоснования. Последовательное применение нескольких моделей смешения встречается и в более новых публикациях [57, 58]. Однако анализ частотной дисперсии динамической восприимчивости, а также геометрической спектральной функции показывает, что последовательное применение формул, описывающих различные структуры смеси, приводит к физически некорректным результатам (к появлению ложных максимумов спектральной геометрической функции и соответствующих им пиков поглощения).

Заметим, что в формулах табл. 2 форма включений аппроксимируется эллипсоидом вращения с коэффициентом деполяризации, или форм-фактором *N*. При этом формулы табл. 2 и далее описывают восприимчивость анизотропных смесей с эллипсоидами, параллельными внешнему (электрическому для проводимости или диэлектрической проницаемости, магнитному для магнитной проницаемости) полю, тогда как формулы табл. 1 описывают свойства изотропных смесей со сферическими частицами.

Именно отличная от сферической форма включений и их ориентация определяют анизотропию всего композита. Наиболее интересными для практики являются композиты, наполненные либо сильно вытянутыми эллипсоидами (иголки или волокна), либо, напротив, сильно сплюснутыми эллипсоидами (диски, чешуйки, хлопья). Такое отличие формы частиц от сферической и оправдывает применение метода эффективных концентраций для учета хаотической ориентации несферических включений в изотропных композитах. Учет является приближенным, так как в нем не учитывают поляризуемость эллипсоидов, ориентированных перпендикулярно внешнему полю (вкладом больших коэффициентов деполяризации). При этом метод эффективных концентраций неприменим к включениям с формой, близкой к сферической ($N \sim 0.3$).

Приведенные в табл. 2 формулы широко применяются в расчетах в настоящее время, поэтому рассмотрим их подробнее.

Из них наиболее известны обобщенные для эллипсоидов вращения формулы Максвелла Гарнетта [13, 37] и симметричная формула Брюггемана. Формула Максвелла Гарнетта может быть записана в двух вариантах. Обычно используется формула для прямой матричной смеси (6):

$$\chi_{32} = \frac{p}{(1-p)N + 1/\chi_{12}}.$$
 (6)

Инверсная формула Максвелла—Гарнетта (7) описывает смесь, в которой роли матрицы (компонент 2) и включений (компонент 1) инвертированы [28] и форм фактор N относится к компоненту 2:

$$\chi_{32} = \chi_{12} p \frac{\chi_{12} (1 - N) + 1}{\chi_{12} (1 - pN) + 1}.$$
(7)

Для анизотропной смеси прямая и инверсная (при $N_2 = N_1$) формулы Максвелла—Гарнетта (6), (7) совпадают с границами Хашина—Штрикмана [18], включающими физически допустимые величины обобщенной проводимости для изотропного композита.

Отличительной чертой моделей симметричного типа является учет появления сквозной проводимости по кластерам включений при концентрации включений, равной порогу перколяции p_c . В моделях матричного типа (6), (7) такая проводимость появляется при $p_1 = 1$, либо при $p_1 = 0$. В модели Брюггемана для сферических частиц (табл. 1) $p_c = 1/3$.

Широко используемое обобщение симметричной формулы Брюггемана на несферические частицы (8) является физически противоречивым (компоненты симметричной бинарной смеси могут иметь одинаковую форму только в случае сфер, иначе появляется третий компонент — поры) [28, 61] и некорректным (например, расхождение с формулой (7) при $p_1 \rightarrow 1$ [62]). Помимо этого, симметричная модель Брюггемана пренебрегает важными физико-химическими эффектами, определяющими агрегацию частиц в гетерогенной системе (смачивание, технология перемешивания, и т.д.).

В результате в этой модели порог перколяции определяется исключительно формой частиц наполнителя и равен их форм-фактору $p_c \equiv N$:

$$\frac{p(\chi_{12} - \chi_{32})}{1 + N\chi_{12} + \chi_{32}(1 - N)} = \frac{(1 - p)\chi_{32}}{1 + \chi_{32}(1 - N)}.$$
 (8)

Более новая и малоизвестная модель когерентного потенциала [60] дает зависимость восприимчивости смеси от наполнения, близкую к обобщенной симметричной модели Брюггемана, и имеет все ее недостатки. Отличие формулы когерентного потенциала (9) от формулы Брюггемана (8) лишь в том, что порог перколяции оказывается несколько меньше коэффициента деполяризации:

$$\frac{p(\chi_{12} - \chi_{32})}{1 + N\chi_{12} + \chi_{32}} = \frac{(1 - p)\chi_{32}}{1 + \chi_{32}}.$$
(9)

Отличительно чертой моделей симметричного типа, осложняющей решение задач смешения, является наличие двух корней.

Обобщенные на несферические включения степенная [38]:

$$(\chi_{32}+1)^{1/(1-2N)}-1=p\Big[(\chi_{12}+1)^{1/(1-2N)}-1\Big] \quad (10)$$

и логарифмическая [47, 48] модели,

$$\lg(\chi_{32} + 1) = p(1 - N)\lg(\chi_{12} + 1)$$
(11)

учитывают более высокую поляризуемость эллипсоидов по сравнению со сферами (табл. 2, колонка 4). Формулы (10), (11) наследуют ограничение низкого контраста свойств компонентов смеси, свойственное исходным формулам (табл. 1, колонка 3). Это ограничение ведет к нулевому порогу перколяции ($p_c = 0$), проявляющемуся при расчетах с электропроводящим наполнителем [19]. Очевидно, что степенная и логарифмическая модели [45, 53, 54] не могут описывать восприимчивость смесей диэлектрика с резистивным материалом.

Более гибкой является асимметричная модель Брюгтемана, обобщенная Буссианом [63] и Ханаем [52] для эллипсоидальных включений. По аналогии с прямой и инверсной формулами Максвелла Гарнетта получены две асимметричных формулы Брюггемана—Буссиана [10, 63]. Первая (12) получена дифференцированием (8) для смеси с низкой концентрацией компонента 1, вторая (13) – для смеси с высокой концентрацией компонента 1 [10, 28, 52]. При этом модель (12) оказывается близка к прямой (6), а (13) – к инверсной (7) моделям Максвелла Гарнетта.

Модель Брюггемана–Буссиана–Ханая описывает *S*-образную зависимость $\chi'_{32}(p)$ с точкой перегиба, похожую на зависимость, свойственную перколяционным моделям. Но положение точки перегиба $\chi''_{32}(p)$ в формулах (12), (13) зависит от

Таблица 3. Модели с двумя эмпирическими параметрами

Матричные смеси	Симметричные смеси
$\chi_{32} = \frac{p}{\left(1 - \frac{p}{p_c}\right)N + \frac{1}{\chi_{12}}}$ Оделевский, 1947 $\frac{(1 - p)\chi_{12}}{D(\chi_{12} - p\chi_{32})} = N\left(1 - \frac{p}{p_c}\right) - \frac{p}{\chi_{32}}$ Розанов-Колединцева-Древняк, 2012	$\frac{\chi_{32}}{\chi_{12}} = p \frac{\sum_{k=1}^{3} \frac{1 + a\chi_{32}}{1 + a\chi_{32} + N_k\chi_{12}}}{3 - p\chi_{12}\sum_{k=1}^{3} \frac{N_k}{1 + a\chi_{32} + N_k\chi_{12}}} $ Сихвола, 1999

восприимчивости включений χ₁₂, поэтому модели Брюггемана–Буссиана–Ханая не описывают эффект перколяции:

$$1 - p = \frac{\chi_{12} - \chi_{32}}{\chi_{12}} \left(\frac{1}{\chi_{32} + 1} \right)^{N}; \qquad (12)$$

$$p = \frac{\chi_{32}}{\chi_{12}} \left(\frac{\chi_{12} + 1}{\chi_{32} + 1} \right)^{N}.$$
 (13)

Недостатки обоих асимметричных формул Брюггемана-Буссиана-Ханая те же, что и в исходной обобщенной симметричной формуле Брюггемана (8). Эти модели "игнорируют имеющуюся структуру смеси, при расчете эффекта от добавления малого количества одного из компонентов" [28].

Общий недостаток моделей (табл. 2), которые учитывают форму включений и описывают эффект перколяции, заключается в пренебрежении эффектами, определяющими агрегацию включений, и, соответственно, оказывающими не менее сильное влияние на величину порога перколяции *p*_c (критическое наполнение, или пороговую объемную концентрацию включений), чем форма этих включений.

В табл. 3 приведены формулы смешения с двумя эмпирическими параметрами. Первым, как и в более простых моделях предыдущей группы, является форм-фактор включений N. Вторым — порог перколяции p_c , который зависит не только от формы включений, но и от ряда других факторов, которые сложно определить и перечислить.

Простейшая из этих моделей, предложенная Оделевским [13], является, по сути, формулой Максвелла Гарнетта для анизотропной смеси с регулярно расположенными эллиптическими включениями (6). Отличие заключается в перенормировке концентрации включений на порог перколяции (на диапазон наполнений, в пределах которого смесь сохраняет матричную структуру):

$$\chi_{32} = \frac{p}{(1 - p/p_c)N + 1/\chi_{12}} \approx \frac{p}{\chi_{12} \to \infty} (1 - p/p_c)N. \quad (14)$$

Очевидными недостатками модели Оделевского (14) являются ограниченный диапазон концентраций ($0 , тогда как корректные модели должны быть применимы в диапазоне <math>0) и расхождение аппроксимации низкого контраста проницаемостей со строгой формулой Ландау–Лифшица–Лоенги [11, 12] вблизи <math>p_c$.

За порогом перколяции предполагается, что концентрационная зависимость проницаемости смеси близка к популярной версии формулы Винера (3), в которой одним из компонентов является смесь с критическим наполнением, а вторым — компонент 1, из которого состоят включения.

Подход, предложенный Оделевским, является кусочной сшивкой прямой матричной и симметричной моделей на пороге перколяции. Очевидно, что вблизи критического наполнения p_c точность такой модели низка, потому что эти структуры сильно различаются и перестройка структуры смеси в реальности происходит постепенно в каком-то переходном диапазоне концентраций. Более корректна модель Сихволы [15, 39, 57], также имеющая два эмпирических параметра:

$$\frac{\chi_{32}}{\chi_{12}} = p \frac{\sum_{k=1}^{3} \frac{1 + a\chi_{32}}{1 + a\chi_{32} + N_k\chi_{12}}}{3 - p\chi_{12}\sum_{k=1}^{3} \frac{N_k}{1 + a\chi_{32} + N_k\chi_{12}}}.$$
 (15)

Первым является, как и в модели Оделевского, форм-фактор включений N, второй параметр aСихвола определяется как некий формальный структурный параметр. Заметим, что оригинальная модель Сихволы (15) предполагает точное описание изотропной смеси с несферическими частицами с тремя разными размерами (различающимися форм-факторами $N_1 \neq N_2 \neq N_3$).

Для удобства сравнения формула (13) переписана для случая анизотропного композита с регулярно ориентированными несферическими частицами (14), а восприимчивость изотропной смеси учитывается методом эффективной концентрации (см. разд. 2). При такой записи легко показать [30],

Матричные смеси	Симметричные смеси
$\chi_{32} = \frac{\chi_{12}p \left[1 + (1 - N) \left(\frac{N}{p_c} \frac{1 - p_c}{1 - N} \right) p \chi_{12}^{w(p)} \right]}{N\chi_{12} (1 - p) + \left[1 + (1 - N) \left(\frac{N}{p_c} \frac{1 - p_c}{1 - N} \right) p \chi_{12}^{w(p)} \right]}$	$p \frac{(\chi_{12} + 1)^{\Omega} - (\chi_{32} + 1)^{\Omega}}{(\chi_{32} + 1)^{\Omega} + N \left[(\chi_{12} + 1)^{\Omega} - (\chi_{32} + 1)^{\Omega} \right]} = \frac{(1 - p) \left[(\chi_{32} + 1)^{\Psi} - 1 \right]}{(\chi_{32} + 1)^{\Psi} - N \left[(\chi_{12} + 1)^{\Psi} - 1 \right]}$
Старостенко–Розанов, 2020	МакЛахлан, 1992

Таблица 4. Модели с тремя эмпирическими параметрами

что формальный параметр *a* функционально связан с порогом перколяции $a = N(p_c^{-1} - 1)$, а параметры формулы Сихволы оказываются теми же параметрами, что и в формуле Оделевского, с ясным физическим смыслом:

$$\frac{p(\chi_{12} - \chi_{32})}{1 + N\chi_{12} + N(p_c^{-1} - 1)\chi_{32}} = \frac{(1 - p)\chi_{32}}{1 + N(p_c^{-1} - 1)\chi_{32}}.$$
 (16)

Модель Сихволы весьма универсальна, формула (16) может быть превращена в формулу Максвелла Гарнетта (6), Брюггемана (8), когерентного потенциала (9), за счет выбора соответствующего значения порога перколяции ($p_c = 1, p_c = N$, $p_c = N/(1+N)$) [30]. Формула Оделевского (14) при $p < p_c$ также является частным случаем (16), но лишь при бесконечном контрасте $\chi_{12} \rightarrow \infty$.

В отличие от (14), формула Сихволы (16) справедлива при 0 и учитывает неоднородноевзаимодействие включений за счет распределения эффективных форм-факторов, не учитываемое в моделях матричного типа (разд. 7).

Легко показать, что симметричная формула Брюггемана (8) приводит к $p_c = N$ (заметим, что модель (8) предполагает, что оба компонента смеси имеют одинаковую форму). Совместное решение (7) и (16) показывает, что при $p < p_c$ компонент 2, являющийся средой или матрицей, можно описать форм-фактором $N_2 = p_c$. Таким образом, модель Сихволы является моделью симметричной смеси с корректным учетом формы эллипсоидальных включений.

Следующую модель (формулу Розанова–Колединцевой–Древняка [65]) можно поместить и в табл. 2, и в табл. 3 потому, что третьим параметром является мерность гетерогенной системы D (15). При выводе принимается, что мерность может принимать лишь фиксированные целочисленные значения (D = 1, 2, 3). Для анизотропных композитов D = 1, 2, для изотропных – D = 3, поэтому отнести мерность к эмпирическим параметрам можно весьма условно. Анизотропия задается технологией изготовления композита и не является идеально линейной или плоской. В этой модели остается неясным описание композитов, не относящихся к идеальным линейным, плоским или объемным структурам (с мерностью $1 \le D \le 3$):

$$\frac{(1-p)\chi_{12}}{D(\chi_{12}-p\chi_{32})} = N\left(1-\frac{p}{p_c}\right) - \frac{p}{\chi_{32}}.$$
 (17)

Оставшиеся два параметра (коэффициент деполяризации N и критическое наполнение p_c), входящие в формулу (17), идентичны параметрам формул Оделевского (14) и Сихволы (16). Необходимо отметить, что геометрическая спектральная функция выбрана в формуле (15) с одним максимумом, поэтому форм фактор включений и мерность смеси не связаны друг с другом, и применение метода эффективных концентраций к модели (17) некорректно. По этой же причине модель (17) применима лишь к включениям с формой, близкой к сферической $N \approx 1/3$.

В табл. 4 представлены формулы, имеющие три параметра, определяемые из массива экспериментальных данных. Модель МакЛахлана [66] — модель эффективной среды (описывает смесь с симметричной структурой). Первым эмпирическим параметром является форм-фактор включений, который входит во все модели, имеющие подгоночные параметры. Оставшиеся в формуле (18) два свободных параметра — показатели экспонент Ψ и Ω — формальные критические индексы, т.е. эмпирические параметры, физический смысл которых не определен:

$$p \frac{(\chi_{12} + 1)^{\Omega} - (\chi_{32} + 1)^{\Omega}}{(\chi_{32} + 1)^{\Omega} + N\left[(\chi_{12} + 1)^{\Omega} - (\chi_{32} + 1)^{\Omega}\right]} = \frac{(1 - p)\left[(\chi_{32} + 1)^{\Psi} - 1\right]}{(\chi_{32} + 1)^{\Psi} - N\left[(\chi_{12} + 1)^{\Psi} - 1\right]}.$$
(18)

Выражение (18) получено без строгого вывода эвристически, и даже спустя 30 лет после публикации [66] остаются сомнения в экспериментальном подтверждении и в физической корректности этой модели. В частности, формула (18) не описывает частотную дисперсию диэлектрической проницаемости электропроводящих композитов ($\chi_{32} \sim (2\pi\rho f)^{-1}$, где ρ – удельное сопротивление, f – частота).



Рис. 1. Зависимость весового множителя w от концентрации включений для $\delta = 0.05$ (точки), $\delta = 0.5$ (сплошная линия), $\delta = 4$ (пунктир) и $p_c = 0.33$. Серым тоном залита область структурного перехода Δp_c для $\delta = 0.5$. Черные линии соответствуют распределению (20), серая — аппроксимирующей формуле (21) для $\delta = 4$. При $\delta < 1$ кривые, рассчитанные по формулам (20) и (21), совпадают с графической точностью.

Недостатком наиболее пригодных по точности для прикладных расчетов моделей Максвелла Гарнетта, Оделевского, Брюггемана и Сихволы является то, что каждая из этих моделей применима лишь к одной структуре смесей из трех возможных (прямая матричная, симметричная, обратная матричная). Сходство между матричной и симметричной структурами при низкой концентрации компонента 1 (разд. 6, рис. 2, 3) является кажущимся. Попытка описать в рамках одной модели диэлектрическую и магнитную проницаемости (с различным контрастом свойств компонентов) одного и того же образца проявляет различие моделей [5, 30, 31].

Более общей представляется модель [44], учитывающая возможность инверсии матричной структуры, при этом структура, подобная симметричной, рассматривается как переходная область Δp_c в окрестности точки инверсии, которая обозначена аналогично порогу перколяции p_c .

Одинаковые обозначения выбраны потому, что величины критической концентрации и концентрации инверсии матричной структуры близки при малой ширине переходной области, хотя и имеют разный физический смысл:

$$\chi_{32} = \frac{\chi_{12}p \left[1 + (1 - N) \left(\frac{N}{p_c} \frac{1 - p_c}{1 - N} \right) p \chi_{12}^{w(p)} \right]}{N\chi_{12} (1 - p) + \left[1 + (1 - N) \left(\frac{N}{p_c} \frac{1 - p_c}{1 - N} \right) p \chi_{12}^{w(p)} \right]}.$$
(19)

Вывод формулы (19) основан на предположении о том [44], что локальная в окрестности включения восприимчивость χ_{local2} (восприимчивость среды, в которой по модели Винера [41] находится включение) является средним между восприимчивостями прямой χ_{12} и обратной χ_{22} матричных смесей. В моделях, описывающих смеси с симметричной структурой, среда имеет восприимчивость смеси χ_{32} , в моделях с матричной структурой, среда имеет восприимчивость смеси χ_{32} , в моделях с матричной структурой, среда имеет восприимчивость смеси χ_{32} , в моделях с матричной структурой, среда — один из компонентов смеси. В инверсно-матричной модели (19) восприимчивость χ_{local2} определяется как взвешенное среднее между восприимчивостями прямой $p \times \chi_{12}$ и обратной $(1-p)\chi_{22} \equiv 0$ матричных смесей (только такое усреднение описывает эффект перколяции [44]):

$$\chi_{\text{local2}} = \sqrt{(1-p)^2 \chi_{22}^{1-w} + p^2 \chi_{12}^{1+w}} = p \chi_{12}^{0.5(1+w)}$$

Локальная концентрация включений флуктуируют относительно средней по объему образца величины p, характеризующей композит. Предполагается, что разброс локальных концентраций относительно средней по образцу концентрации p описывается нормальным (гауссовым) распределением. При этом весовой множитель w, входящий в формулу (17) является кумулятивным (интегральным) гауссовым распределением локальной концентрации, нормированной на отклонение от точки инверсии p_c :

$$w(p) = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{2}{\pi} \int_{0}^{-\frac{1}{\sqrt{2\delta}p(1-p)}} e^{-t^{2}} dt \right).$$
(20)

Величина флуктуации δ в этом распределении является стандартным отклонением и определяется технологией изготовления композита. Это стандартное отклонение δ является третьим (помимо *N* и *p_c*) параметром, определяемым из эксперимента. Оно определяет диапазон переходных концентраций Δp_c , в котором локальное наполнение *p* отличается от *p_c* на величину, не превышающую δ с вероятностью 95%: $\Delta p_c \approx 2\delta(1 - p_c) p_c$. Внутри переходной области образуется структура, близкая по свойствам к симметричной, за пределами Δp_c флуктуации концентрации не влияют на структуру композита (смесь остается либо прямой, либо инверсной матричной).

При выводе формулы (17) закон распределения Гаусса (18) выбран как наиболее вероятный, но было показано (рис. 1), что закон распределения можно заменить на простое аппроксимирующее выражение практически без потери точности [44]:

$$w(p) = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \operatorname{th}\left[\frac{p - p_c}{p(1 - p)\delta}\right] \right\}.$$
 (21)

Несмотря на кажущуюся сложность инверсноматричной модели (17), решение прямой и обратной задач смешения для этой модели проще, чем для моделей симметричного типа (14), так как формула (17) имеет единственное решение, не требующее выбора физически значимого корня.

Из приведенной выше классификации для дальнейшего анализа имеет смысл выбрать наиболее универсальные модели, представляющие интерес для практических расчетов. Очевидно, что модели без эмпирических параметров описывают лишь идеализированные гипотетические структуры, не встречающиеся в реальности. Также нецелесообразно анализировать модели с ограничением по контрасту обобщенных проводимостей компонентов, так как эти модели являются асимптотикой более обших моделей и не учитывают влияние формы включений. Выбор сужается еще больше, если учесть, что обобщенные модели Максвелла-Гарнетта, Брюггемана и когерентного потенциала, имеющие один эмпирическиий параметр, являются частным случаем модели Сихволы с двумя параметрами. Обобщенные модели Максвелла-Гарнетта являются частным случаем и модели Сихволы, и инверсно-матричной модели.

Таким образом, интерес представляет анализ наиболее общих, но полученных из разных подходов моделей, а именно, модели Оделевского (14) как обобщение модели (6), асимметричной модели Брюггемана—Ханая (12), модели Сихволы (16) и модели с инверсией матричной структуры (19).

6. КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ И ЧАСТОТНЫЕ ДИСПЕРСИИ ВОСПРИИМЧИВОСТИ В РАЗЛИЧНЫХ МОДЕЛЯХ СМЕШЕНИЯ

Сравнение выбранных моделей смешения проведено методом компьютерного моделирования. Из приведенного выше многообразия моделей для расчетов выбраны наиболее общие из тех, которые не имеют ограничений на контраст свойств компонентов и описывают эффект перколяции. Так как все модели симметричного типа являются частными случаями модели Сихволы (16), то рассматриваются результаты расчета комплексной восприимчивости по формулам (16), (19), (12).

Расчеты по формулам Максвелла Гарнетта и частному случаю формулы Винера (3) приведены как ограничение области допустимых для анизотропной смеси значений восприимчивости (границы Хашина–Штрикмана [18]).

Форма включений и порог перколяции выбраны близкими к величинам, встречающимся на практике для композитов, наполненных сферическими частицами: $p_c = 0.33$, N = 0.24 [30, 31]. Включения считаются электропроводящими с удельной проводимостью $\sigma_1 = 55.62$ Ом⁻¹ м⁻¹. На

постоянной частоте f мнимая часть восприимчивости смеси χ_{32}'' связана с проводимостью σ : $\chi_{32}^{"}\epsilon_{2}\epsilon_{0} = 2\pi f \sigma$ ($\epsilon_{0} = 8.82 \times 10^{-12} \text{ Ф/м}$). Таким образом, контраст диэлектрических проницаемостей компонентов смеси $\varepsilon_1/\varepsilon_2$ является комплексной величиной, зависящей от частоты. В расчетах моделируется измерение диэлектрической проницаемости на частоте $f = 10 \Gamma \Gamma \mu$, обеспечивающей контраст в два порядка в проницаемости компонентов смеси: $\chi_{12} = \varepsilon_1/\varepsilon_2 - 1 = 0 + i100$. Beличины проводимости и частоты выбраны для отчетливого проявления эффекта перколяции и для того, чтобы пики диэлектрического поглощения, описываемые различными моделями смешения, для удобства совмещения кривых на одном графике находились при средних наполнениях в диапазоне частот 3-30 ГГц.

На рис. 2 представлены результаты расчетов по наиболее общим моделям (16), (19). На рис. 3 представлены результаты расчетов по модели Брюггемана–Ханая (12), описывающей эффект перколяции (12), а также по модели Максвелла– Гарнетта (6). Заливкой на рис. 26, 36 выделена об-

ласть допустимых значений χ'_{32} в границах [18].

Инверсно-матричная модель с тремя свободными параметрами (19) является наиболее гибкой, изменением ширины области инверсии можно получить концентрационные зависимости восприимчивости $\chi_{32}(p)$ (рис. 2), подобные зависимостям для симметричных моделей (16) и кусочно-матричной модели Оделевского (14) (рис. 3). Для смесей симметричного типа модель Сихволы (16) является более строгой и общей, поэтому в переходной Δp_c области формула (19) может иметь большую погрешность, чем (16).

Вид годографа концентрационной зависимости восприимчивости смеси $\chi_{32}(p)$ специфичен для каждой модели смешения. Так, в моделях с кусочной сшивкой прямой матричной с симметричной (14), или инвертированной матричной структурой при отсутствии флуктуаций наполнения $\delta \rightarrow 0$ (19) эта сшивка проявляется в виде изломов. По виду этого годографа часто можно определить модель, соответствующую исследуемому композиту, аналогично тому, как по виду годографа частотной дисперсии восприимчивости можно определить тип (форму) линии поглощения (сравним рис. 2а, 2в, 3а, 3в и рис. 4а, 46, 5а, 5б).

Проблема в том, что построение по экспериментальным данным концентрационного годографа восприимчивости смеси возможно лишь в отдельных случаях, так как получение двухфазных композитов с закритическим ($p > p_c$) наполнением твердыми частицами представляет большие технологические проблемы (растет хруп-



Рис. 2. Зависимость а) действительной, б) мнимой частей (залита область Хашина-Штрикмана) восприимчивости смеси от концентрации р; в) годограф комплексной восприимчивости смеси при $\chi_{12} = 0 + i100, p_c = 0.33, N = 0.24.$ Черные сплошная, пунктирная и точечная линии соответствуют модели с инверсией матрицы (19) при $\delta = 0.5.4, 0.05$. Серые линии соответствуют модели Сихволы (16), сплошная $p_c = 0.33$, пунктир $p_c = 0.7$. Точками на годографе отмечено положение *p*_c. Чем меньше величина флуктуаций δ, тем ближе порог перколяции (серая точка) к точке инверсии матричной структуры (черная точка).

кость, появляется неконтролируемая пористость и композит становится трехфазным, что выходит за границы применимости бинарных моделей).



Рис. 3. Зависимость а) действительной, б) мнимой частей (залита область Хашина–Штрикмана) восприимчивости смеси от концентрации; в) годограф комплексной восприимчивости смеси при $\chi_{12} = 0 + i100$, $p_c = 0.33$, N = 0.24. Сплошные линии соответствуют асимметричной модели Брюггемана–Ханая (12), пунктирные – модели Оделевского (14), точечные – модели Максвелла–Гарнетта (6).

При концентрации включений меньше критической ($p < 0.75 p_c$) сравнение с экспериментальными концентрационными зависимостями диэлектрической восприимчивости позволяет отсеять модели, лишь явно не соответствующие исследуемому композиту. Выбор между моделями с одинаковым числом свободных параметров, например, (14), (16), только по концентрационным зависимостям восприимчивости проблематичен [5, 31, 44].



Рис. 4. Частотная зависимость мнимой части восприимчивости (спектр поглощения) - а; б - годограф (частота растет против часовой стрелки) комплексной восприимчивости композита с 20 об. % частиц с проводимостью ($\sigma_1 = 55.62 \text{ Om}^{-1} \text{ м}^{-1}$) при N = 0.24. Инверсно-матричная модель (19) представлена черными линиями, сплошной — $\delta = 0.5$, пунктиром δ = 0.8. Серыми линиями представлена модель Сихволы (16), сплошной $- p_c = 0.7$, пунктиром $p_c = 0.33.$

В противоположность концентрационным годографам, построение годографов частотной дисперсии восприимчивости (рис. 46, 56) по результатам измерений комплексной восприимчивости проблем не представляет.

Очевидно, что структура композита определяет форму спектра диэлектрического поглощения наравне с проводимостью, размерами и формой частиц наполнителя. Впервые эта связь была выведена в работе [34] для композита, наполненного сферическими электропроводящими частицами и описываемого моделью Максвелла Гарнетта (6). Сравнение частотных (рис. 46, 56) и концентрационных (рис. 2в, 3в) годографов показывает, что в композитах с матричной структурой и электропроводящими включениями диэлектрическое поглощение является релаксационным с единственным временем релаксации (линия Дебая) (22)

$$\chi(f) = \chi(0)/(1 + i f/F_{rel}).$$
 (22)

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 4



Рис. 5. Частотная зависимость мнимой части восприимчивости (спектр поглощения) – а; б – годограф (частота растет против часовой стрелки) комплексной восприимчивости композита с 20 об. % частиц с проводимостью ($\sigma_1 = 55.62 \text{ Om}^{-1} \text{ м}^{-1}$) при N = 0.24. Сплошной линий представлена асимметричная модель Брюггемана-Буссиана-Ханая (12), пунктиром модель Максвелл Гарнетта (6), точками – модель Оделевского (14) с $p_c = 0.33$.

Для удобства сравнения с графиками частотных зависимостей восприимчивости (рис. 4, 5) выражения, описывающие спектр поглощения, записаны в терминах текущей частоты f, частоты релаксации F_{rel} и статической восприимчивости $\chi(0)$. В этом случае, с точки зрения радиофизики композит можно рассматривать как набор идентичных RC-цепочек. Совместное решение (14), (22) (для оценок выбрана модель (14), как более общая по сравнению с (6)) позволяет определить и частоту F_{rel} максимума потерь, и их величину $\chi''_{32 \text{ max}}$:

$$F_{\rm rel} = \frac{\left(1 - p/p_c\right)}{\left[N\left(1 - p/p_c\right) + 1\right]} \times \frac{N\sigma}{2\pi\varepsilon_0\varepsilon_2};$$
 (23)

$$\chi_{32\,\text{max}}^{"} = \frac{p \left[N \left(1 - p/p_c \right) - 1 \right]}{2N \left(1 - p/p_c \right) \left[N \left(1 - p/p_c \right) - 1 \right]^2}.$$
 (24)

2021

Величина максимальных потерь $\chi''_{32\,max}$ определяется исключительно концентрацией и формой включений, частота максимума потерь $F_{\rm rel}$ определяется также проводимостью включений и ди-электрической проницаемостью матрицы ε_2 .

В композитах с тем же наполнителем и симметричной или инверсно-матричной структурой линия поглощения близка при докритическом наполнении к линии Гавриляка—Негами [67], в которой имеется асимметричное распределение времен релаксации:

$$\chi(f) = \frac{\chi(0)}{\left[1 + i\left(f/F_{\rm rel}\right)^{\beta}\right]^{\alpha}}.$$
(25)

В этом выражении параметр β характеризует ширину распределения времен релаксации, α – его асимметрию.

Заметим, что пренебрежение абсолютным максимальным размером (учет только скин-эффекта) не позволяет получить наблюдаемую в экспериментах с высокопроводящими волокнами [35] резонансную дисперсию диэлектрической проницаемости, с лоренцевой формой (26) линии поглощения:

$$\chi(f) = \frac{\chi(0)}{1 - \left(\frac{f}{F_{\text{rez}}}\right)^2 + i\left(\frac{f}{\Gamma F_{\text{rez}}}\right)}.$$
 (26)

В этом выражении f – текущая частота, F_{rez} – резонансная частота, Γ – коэффициент затухания, $\chi(0)$ – статическая восприимчивость.

Резонансное поглощение описывается моделями смешения только в том случае, когда учитывается размер включения, нормированный на длину волны (когда учитывается его индуктивность L).

При этом композит можно рассматривать как набор идентичных резонансных RCL-цепочек [35], а годограф частотной дисперсии восприимчивости трансформируется при уменьшении коэффициента затухания, из полуокружности в окружность при $\Gamma \to 0$ (при $\Gamma \to \infty$ и $F_{\rm rel} = \Gamma F_{\rm rez}$ выражение (26) трансформируется в (22)).

Характерным отличием инверсно-матричной (19) от модели Сихволы (16) является одновременное (при p = const) наличие в модели (19) двух механизмов поглощения: за счет статической проводимости и за счет релаксационной дисперсии восприимчивости. В модели (16) в зависимости от концентрации включений наблюдается лишь один из этих механизмов поглощения. Так, на годографе (рис. 46, черный пунктир) появляется линейный участок, а на частотной зависимости мнимой части диэлектрической восприимчивости $\chi_{32}''(f \to 0)$ появляется подъем (рис. 4а), обусловленный статической проводимостью.

В противоположность этому, в моделях с симметричной структурой смеси линия поглощения при приближении к порогу перколяции уширяется, смещается в низкочастотную сторону, но смесь остается изолятором. За порогом перколяции статическая проводимость растет с увеличением концентрации включений, а действительная часть восприимчивости падает. Именно это различие может позволить разделить модели смешения, описывающие близкие концентрационные зависимости диэлектрической восприимчивости (рис. 2).

Для иллюстрации различий в спектрах поглощения, описываемых различными моделями смешения для одинакового состава смеси, на рис. 6 представлены трехмерные зависимости мнимой части восприимчивости χ'_{32} от частоты *f* и концентрации *p* включений для моделей Максвелла Гарнетта (6), Брюггемана–Ханая (12), Оделевского (14), Сихволы (17) и инверсно-матричной модели (19).

Проводимость и форма включений соответствуют выбранным для графиков на рис. 2–4 ($\sigma_1 = 55.62 \text{ Om}^{-1} \text{ m}^{-1}$, N = 0.24). В связи с широким диапазоном изменения восприимчивости ($10^{-10} \le \chi_{32}^{"} \le 10^{10}$), частоты ($100 \text{ МГц} \le f \le 100 \text{ ТГц}$), а также с необходимостью представления спектра поглощения и при малых, и при близких к единице концентрациях включений ($0.01 \le p \le 1$), по осям концентрации р и восприимчивости χ " (рис. 6) выбрана логарифмическая система координат. На всех графиках при малых концентрациях включе-

ний ($p < 10^{-1}$) видна линия поглощения в области 10—12 ГГц. Приближение к порогу перколяции ($p_c = 0.33$) вызывает изменение механизма поглощения с релаксационного на поглощение за счет проводимости всего композита.

Понижение частоты вызывает увеличение контраста проницаемостей компонентов смеси $|\varepsilon_1/\varepsilon_2|$ и соответствующее увеличение скачка восприим-

чивости χ'_{32} на пороге перколяции p_c . В модели Максвелла Гарнетта (6) порог перколяции соответствует материалу включений $p_c \equiv 1$, а перегиб,

наблюдающийся на зависимости $\chi_{32}'(p)$ в модели (12) при высокой концентрации включений, не является перколяционным переходом. В асимметричной модели Брюггемана—Ханая концентрация *p*, соответствующая точке перегиба, зависит от частоты (от контраста $|\varepsilon_1/\varepsilon_2|$). В моделях перколяционного типа (14), (16), (19) концентрация, соответствующая точке перегиба, от частоты не зависит.



Рис. 6. Зависимость мнимой части диэлектрической восприимчивости смеси $\chi_{32}^{"}$ от объемной концентрации *p* проводящих включений ($\sigma_1 = 55.62 \text{ Om}^{-1} \text{ m}^{-1}$, N = 0.24) и частоты *f* [Гц]: а – для модели Максвелла Гарнетта (6); б – для асимметричной модели Брюггемана–Буссиана–Ханая (12); в – для модели Оделевского (14) при $p_c = 0.33$; г – для модели Сихволы (16) при $p_c = 0.33$; д – для инверсно-матричной модели смешения (19) при $p_c = 0.33$ и $\delta = 0.5$.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 4 2021

Совместное решение формул смешения (12), (16), (19) с наиболее общей формулой, описывающей спектр поглощения (25), аналогичное совместному решению формул (23), (24) для матричной смеси, невозможно. Проблема в том, что более сложные модели смешения (12), (16, (19) описывают спектры поглощения, для которых формула Гавриляка–Негами (25) является лишь грубым приближением. Тем не менее соответствие эффективного (вероятнейшего) коэффициента деполяризации и частоты максимума потерь (23) сохраняются.

Распределение времен релаксации определяет форму спектра поглощения. Оно обусловлено распределением форм-факторов кластеров включений. При этом вид частотной дисперсии диэлектрической восприимчивости смесей с проводящими включениями связан со спектральной геометрической функцией, описывающей плотность распределения форм-факторов кластеров при заданной концентрации и форме включений [24].

7. СПЕКТРАЛЬНЫЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ МОДЕЛЕЙ СМЕШЕНИЯ

Вывод моделей смешения основан на гипотезе о конкретной структуре композита, поэтому топология спектральной геометрической функции специфична для каждой модели смешения, а данные по частотной зависимости одного материального параметра образца композита из компонентов с известными свойствами могут использоваться для восстановления любой обобщенной проводимости этого образца [30, 31, 44, 64].

Известно несколько методов определения плотности распределения эффективных форм-факторов (спектральной геометрической функции Бергмана—Милтона) b(n) из зависимости восприимчивости смеси $\chi_{32}(p)$ от объемной концентрацией включений p, характеризуемых формфактором N [19, 20, 61]. Проще всего спектральная геометрическая функция выбранной формулы смешения определяется методом Гоша—Фукса [24]:

$$b(n) = \frac{1}{\pi p} \lim_{s \to 0} [\chi_{32}(p, N, \chi_{12})].$$
(27)

Расчет (27) основан на том, что эффективная восприимчивость идеально проводящего кластера включений определяется его текущим формфактором $n: \chi_{12} = -(n + is)^{-1}$. Формальный параметр $s \rightarrow 0$ — величина, пропорциональная удельному сопротивлению кластера включений, а текущий форм-фактор n — аргумент геометрической спектральной функции.

Заметим, что текущий эффективный форм-фактор *n* характеризует кластер включений и отличается от исходного форм-фактора N одиночной частицы (n = N лишь при $p \to 0$).

Спектральные геометрические функции экспоненциальных и логарифмических формул смешения рассмотрены в работах [27, 69]. Ниже рассматриваются спектральные функции наиболее общих моделей смешения (см. разд. 6).

В моделях матричного типа (6), (14) форма включений одинакова и увеличение концентрации ведет к одинаковому удлинению всех кластеров, поэтому для этих моделей плотность распределения форм-факторов является дельта-функций, смещающейся с ростом концентрации p к n = 0 при p = 1 (6), или при $p = p_c$ (14).

На рис. 7–9 приведены зависимости плотности распределения форм-факторов кластеров от концентрации *p* и исходной формы *N* включений, рассчитанные для моделей (12), (16), (19). Под трехмерными картами спектральных геометрических функций b(n, N, p) приведено их сечение при концентрации включений ниже порога перколяции $p \ll p_c$, близкой к порогу перколяции $p \approx p_c$ и превышающей порог перколяции $p > p_c$.

Сравнение трехмерных карт геометрической спектральной функции (рис. 7—9) показывает, что при увеличении концентрации включений до порога перколяции все модели описывают формирование кластеров, образующих удлиненные цепочки из исходных включений. Коренное отличие анализируемых моделей от моделей с матричной структурой (6), (14) в том, что в последних длина всех цепочек идентична и зависит только от концентрации и исходной формы включений.

Плотность распределения эффективных (описывающих форму кластеров частиц) форм факторов моделей (6), (14) представляет собой δ -функцию. Увеличение концентрации включений ведет к уменьшению эффективного форм-фактора. Бесконечный (с $N_{\text{eff}} = 0$) кластер образуется для модели Оделевского (14) при $p = p_c$, а для модели Максвелла–Гарнетта (6) при p = 1.

Модели (12), (16), (19) также описывают уменьшение эффективного форм-фактора по сравнению с форм-фактором отдельного включения N, но одновременно с увеличением концентрации включений растет и разброс форм факторов n относительно наивероятнейшей величины $N_{\rm eff}$. Закон распределения эффективных форм-факторов как функция концентрации и исходной формы включений определяется выбранной моделью смешения.

Наиболее простой закон распределения (рис. 6), описывающий монотонное уплощение кривой плотности распределения и сдвиг максимума с увеличением концентрации включений к $N_{\rm eff}=0$



Рис. 7. Зависимость плотности распределения эффективных форм-факторов b(n) от форм-фактора кластеров для низконаполненной асимметричной модели Брюггемана–Буссиана–Ханая (12) при формфакторе исходных включений N = 0.24 - a; сечение b(n) при концентрации включений p = 0.01, 0.33, 0.68более темная и толстая линия соответствует большей концентрации – б.

при $p = p_c$, задается асимметричной моделью Брюггемана–Буссиана–Ханая (10).

В модели Сихволы (16) закон распределения (рис. 7) сложнее. Увеличение концентрации включений выше порога перколяции $p > p_c$ ведет к одновременному образованию бесконечно длинных кластеров с $N_{\rm eff} = 0$ (плотность распределения близка к δ -функции) и коротких фрагментов с широким распределением по длинам в модели Сихволы (16).



Рис. 8. Плотность распределения эффективных форм-факторов для модели Сихволы (16). Трехмерный график вверху представляет зависимость b(n) от объемной концентрации p и форм-фактора кластеров при N = 0.24 исходных включений. Затемнение поверхности соответствует увеличению b(n) - a; сечение поверхности b(n, p) для концентрации включений p = 0.02, 0.33, 0.6; более темная линия соответствует большей концентрации – б.

В инверсно-матричной модели (19) приближение к точке инверсии ведет к образованию двух раздельных пиков плотности распределения эффективных форм-факторов (рис. 8). Пик с $N_{\rm eff} \rightarrow 0$ тоже соответствует формированию длинных кластеров, но в отличие от модели (16) здесь наблюдается широкое распределение кластеров по длинам при незначительной доле бесконечных кластеров с $N_{\rm eff} = 0$. Положение второго пика обусловлено и исходной формой отдельного включения, и концентрацией. Как и в модели (16), он обусловлен

365



Рис. 9. Плотность распределения эффективных форм-факторов для инверсно-матричной (19) при $\delta = 0.5$. Трехмерный график вверху представляет зависимость b(n) от объемной концентрации p и форм-фактора кластеров при N = 0.24 исходных включений. Затемнение поверхности соответствует увеличению b(n) - a; 6 - сечение поверхности <math>b(n, p) для концентрации включений p = 0.2, 0.33, 0.6; более темная линия соответствует большей концентрации.

ориентацией близких по форме кластеров перпендикулярно внешнему полю, но в инверсно-матричной модели этот пик плотности распределения форм-факторов близок по форме к Δ -функции. При $p \rightarrow 1 b(n)$ представляет собой сумму двух Δ -функций, первая соответствует бесконечным кластерам, ориентированным вдоль поля, вторая – перпендикулярно полю. Знание спектральной геометрической функции необходимо для правильного выбора модели по форме спектра поглощения. Измерение частотной зависимости диэлектрического поглощения $\chi_{32}^{"}(f)$ композитов с электропроводящими включениями ($\varepsilon_1 = 2\pi f \sigma_1/\varepsilon_0$) может быть дополнительным (помимо концентрационной зависимости восприимчивости $\chi_{32}(p)$) условием, позволяющим выбрать модель смешения, наиболее соответствующую структуре исследуемого композита.

Спектры диэлектрического поглощения (рис. 4, 5) и спектры плотности распределения эффективных форм-факторов (рис. 76–96) функционально связаны. Казалось бы, достаточно измерить зависимость $\chi_{32}^{"}(f)$ образца композита с известным содержанием (p = const) электропроводящих включений, чтобы определить его геометрическую спектральную функцию b(n). Знание этой функции позволяет решать прямую и обратную задачу смешения для любой обобщенной проводимости Λ_{mix} исследуемого образца, так как характеристическая геометрическая функция $m = \Lambda_{\text{mix}}/\Lambda_{\text{incl}} = = (\chi_{32} + 1)/(\chi_{12} + 1)$ определяется лишь структурой этого образца.

В более общем случае по измеренным зависимостям диэлектрического поглощения серии композитов от концентрации частиц и частоты $\chi''_{32}(f, p)$ (рис. 6) и спектрам плотности распределения эффективных форм-факторов b(n, p) (рис. 7а–9а) можно выбрать модель смешения, наиболее корректно описывающую исследуемые образцы.

Описанные выше подходы на практике не реализованы из-за ряда проблем.

Во-первых, восстановление спектральной геометрической функции из дисперсионной зависимости комплексной восприимчивости композита является некорректной задачей [68], а возможное решение [70] осложняется тем, что частицы реальных порошков неоднородны по форме.

Во-вторых, в случае композитов с частицами металлов, максимум поглощения оказывается в области жесткого ультрафиолета (оценка частоты релаксации по формуле (23) для сфер железа дает при $p \ll p_c \ F_{\rm rel} \approx 10^{16} \ \Gamma$ ц). В этом диапазоне и размер частиц металла, и расстояние между ними намного превышают длину волны $\Lambda_{\rm rel} \approx 0.01$ мкм. К тому же учет скин-эффекта является приближенным для несферических частиц, в нем не учитывается гранулометрическое распределение частиц, а поверхностная проводимость дисперсных порошков может существенно отличатся от удельной проводимости металла.

В-третьих, наблюдаемые в микроволновой области широкие полосы диэлектрического поглощения композитов с высоким содержанием металлических включений [30–32, 71] имеют низкую интенсивность и плохую воспроизводимость тонкой структуры. Это обусловлено, по-видимому, поверхностными и контактными явлениями, выходящими за рамки бинарных моделей смешения.

Поэтому для верификации модели при восстановлении магнитной проницаемости частиц металла обычно используют не спектры диэлектрического поглощения, а данные по концентрационной зависимости статической или низкочастотной диэлектрической проницаемости [30, 44].

8. ВЫВОДЫ

Анализ моделей смешения показывает, что для интерполяции измеренных концентрационных зависимостей обобщенной восприимчивости смеси можно использовать практически любую из описанных формул. Но формула, выбранная без проверки соответствия модели структуре композита, является лишь эмпирическим уравнением. Так модели, не имеющие определяемых из эксперимента параметров (табл. 1), верны лишь для идеализированных структур, редко встречающихся в реальности. Ошибка в выборе модели проявляется при экстраполяции экспериментальных данных в область более высоких концентраций включений и, в радиофизике, в описании частной дисперсии восприимчивости композита. Наиболее жесткие требования к корректности выбора модели смешения проявляются при попытке экстраполировать концентрационную зависимость комплексной восприимчивости смеси на неизвестную восприимчивость материала включений. Расчеты показывают, что расхождение между величинами χ_{12} , предсказываемыми моделями (12), (14), (16), (19), являющимися наиболее общими из рассмотренных (табл. 2-4), может составлять несколько порядков.

Для выбора корректной модели смешения необходимо проводить исследования концентрационной зависимости нескольких различных по физической природе и контрасту величин обобщенной восприимчивости (в радиофизике такими величинами могут являться, например, магнитная и диэлектрическая восприимчивости). Чем ближе структура композита к структуре в основе выбранной модели, тем меньше невязка с измеренными данными в описании всех восприимчивостей при выбранных параметрах модели (разд. 4). При этом в практических расчетах, по мнению авторов, целесообразно использовать наиболее общие модели смешения (16), (19), так как остальные модели являются, по сути, их частными случаями, получающимися при искусственном введении связи между порогом протекания и формой частиц, при

ограничении контраста в проницаемостях компонентов смеси, и т.д.

Необходимо отметить, что погрешность методов измерения и состава, и восприимчивости смеси растет с увеличением концентрации включений. Известные методы [24, 56, 72] измерения микроволновой диэлектрической и магнитной проницаемостей имеют относительную погрешность порядка 10% (точную величину погрешности привести невозможно, эта величина зависит от многих факторов: частоты, тангенса потерь, величин восприимчивости, методики измерений, и т.д.), пикнометрическая погрешность измерения концентрации включений имеет тот же порядок.

Здесь же следует упомянуть эффекты, влияюшие на восприимчивость смеси, но не рассматриваемые бинарными моделями смешения. Это, прежде всего, гранулометрическое распределение включений, влияющее на микроструктуру смеси. Во-вторых, это поверхностные эффекты. из-за которых свойства вещества на поверхности и в объеме включения различаются. Например, проводимость контактов между включениями может быть существенно ниже объемной проводимости включений. Это может сказаться как на проводимости смеси за порогом перколяции, так и на вкладе скин-эффекта в динамическую восприимчивость включения. Попытка учета свойств поверхностного слоя приводит к тому, что смесь престает быть бинарной.

Кроме того, квазистатические модели смешения имеют дополнительные погрешности, растущие с увеличением частоты. Так, при линейном размере (длине нити) высокопроволяшего включения, близком к длине волны, частотная дисперсия диэлектрической восприимчивости становится резонансной, а линия Дебая (22) превращается в линию Лоренца (26). Высокочастотная магнитная восприимчивость оказывается также зависимой от абсолютного размера (толщины) включений. В результате модели смешения связывают высокочастотную восприимчивость композита со свойствами конкретных частиц, а не вещества. Пересчет восприимчивости частицы на удельные свойства вещества является грубо приближенным, использует дополнительные параметры, определяемые экспериментально, и, строго говоря, выходит за рамки моделей смешения.

При погрешностях измерений концентрации компонентов *p* и восприимчивости смеси χ_{32} порядка 10%, а также при пренебрежении контактными явлениями и грубом учете размерных эффектов (гранулометрическое распределение частиц обычно заменяют монодисперными частицами с наивероятнейшим размером и формой), статистически достоверное разделение моделей (16) и (19) проблематично. Поэтому, по мнению авторов, усложнение квазистатической модели смешения, например, за счет учета мультипольного взаимодействия включений, и увеличение числа опреде-

ляемых из эксперимента параметров выше трех нецелесообразно.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант 20-52-53020).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Bonifasi-Lista C., Cherkaev E.* Electrical impedance spectroscopy as a potential tool for recovering bone porosity // Phys. Med. Biol. 2009. V. 54. P. 3063–3082.
- Carrique F., Arroyo F.J., Jimenez M.L., Delgado A.V. Dielectric response of concentrated colloidal suspensions // J. Chem. Physics. 2003. V. 118. № 4. P. 1945–1956.
- Glover P.W.J. Archie's law a reappraisal // Solid Earth. 2016. V. 7. P. 1157–1169.
- Cosenza P., Ghorbani A., Camerlynck C., Rejibal F., Guérin 1 R., Tabbagh A. Effective medium theories for modeling the relationships between electromagnetic properties and hydrological variables in geomaterials: a review // Near Surface Geophysics. 2009. P. 563–578.
- 5. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов // Ленинград, Энергия, 1974. 264 с.
- Логинов В.И., Кучеров В.Г. Теплопроводность гомогенных смесей // Прикладная механика и техническая физика. 1991. Т. 32. № 4(188). С. 120–125.
- 7. *Berryman J.G.* Effective medium theory for elastic composites, in Elastic wave scattering and propagation. Ed. V.K. Varadan, V.V. Varadan, Ann Arbor, 1982.
- 8. *Mavko G., Mukerji T., Dvorkin J.* The Rock Physics Handbook, Cambridge University Press, 2009.
- Maxwell Garnett J.C. Colours in metal glasses and in metallic films, Philosophical Transactions of the Royal Society. 1904. V. 203. P. 359–371.
- Bruggeman D.A.G. Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen, i. dielektrizitätskonstanten und leitfähigkeiten der mischkörper aus isotropen substanzen, Ann. Phys. 1935. P. 636–664.
- 11. *Ландау Л., Лифшиц Е.* Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982.
- 12. *Looyenga H*. Dielectric constants of mixtures, Physica. 1965. V. 31. P. 401–406.
- 13. Оделевский В.И. Обобщенная проводимость гетерогенных систем. Дис. ... канд. техн. наук, 1947.
- Reynolds J.A., Hough J.M. Formulae for Dielectric Constant of Mixtures // Proc. Phys. Soc. 1957. B 70. P. 769–780.
- 15. *Sihvola A.H.* Electromagnetic Mixing Formulas and Applications. London: The institution of Electrical Engineers, 1999, 296 p.
- Scheller M., Jansen C., Koch M. Applications of Effective Medium Theories in the Terahertz Regime, in *Recent Optical and Photonic Technologies*, ed. Ki Young Kim, InTech. 2010. P. 231–250.
- Brosseau C. Modelling and Simulation of Dielectric Heterostructures: A Physical Survey from an Historical Perspective // J. Physics D, Applied Physics, 2006. V. 39. N
 № 7. P. 1277–1290.
- Hashin Z., Shtrikman S. A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. № 10. P. 3125–3131.

- Bergman D.J. Dielectric constant of a two-component granular composite: A practical scheme for calculating the pole spectrum // Phys. Rev. 1979. V. 19. N
 № 4. P. 2359–2368.
- Bergman D.J. Bounds for the complex dielectric constant of a two component material, Phys. Rev. B. 1981. V. 23. P. 3058–3065
- Pal R. Electromagnetic, Mechanical, and Transport Properties of Composite Materials, 2015, CRC press, Taylor&Frances.
- 22. Sancaktar E., Lan Bai. Electrically Conductive Epoxy Adhesives // Polymers. 2011. V. 3. P. 427.
- 23. *Mamunya Ye.P., Davydenko V.V., Pissis P., Lebedev E.V.* Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders // European Polymer J. 2002. V. 38. P. 1887–1897.
- Ghosh K., Fuchs R. Spectral theory for two-component porous media // Phys Rev. B. 1988. V. 38. № 8. P. 5222–5236.
- Старостенко С.Н. Розанов К.Н., Простой метод калибровки для измерений магнитной проницаемости в короткозамкнутой полосковой ячейке // Радиотехника и электроника, 2013. Т. 58. № 10. С. 1–9.
- Tuncer E. Geometrical Description in Binary Composites and Spectral Density Representation // Materials. 2010. V. 3. P. 585–613.
- Goncharenko A.V., Lozovski V.Z., Venger E.F. Lichtenecker's equation: applicability and limitations // Optics Communic. 2000. V. 174. P. 19–32.
- Semenov A.K. On applicability of differential mixing rules for statistically homogeneous and isotropic dispersions // J. Phys. Commun. 2018. V. 2. P. 035045.
- Maklakov S.S., Lagarkov A.N., Maklakov S.A., Adamovich Y.A., Petrov D.A., Rozanov K.N., Ryzhikov I.A., Zarubina A.Yu., Pokholok K.V., Filimonov D.S. Corrosion-resistive magnetic powder Fe@SiO₂ for microwave applications // J. Alloys & Compounds. 2017. V. 706. P. 267–273.
- Starostenko S.N., Rozanov K.N., Shiryaev A.O., Lagarkov A.N. A technique to retrieve high-frequency permeability of metals from constitutive parameters of composites with metal inclusions of arbitrary shape, estimate of the microwave permeability of nickel // PIER M. 2018. V. 76. P. 143–155.
- Starostenko S.N., Rozanov K.N., Shiryaev A.O., Lagarkov A.N., Shalygin A.N. Determination of sendust intrinsic permeability from microwave constitutive parameters of composites with sendust spheres and flakes // J. Appl. Phys. 2017. V. 121. P. 245107.
- Розанов К.Н., Петров Д.А., Маратканова А.Н., Чулкина А.А., Ломаева С.Ф. // ФММ. 2018. Т. 115. № 7. С. 682–690.
- Кузнецов П.А., Старицын М.В., Самоделкин Е.А., Климов В.Н. Исследование радиотехнических параметров порошков аморфного магнитомягкого сплава AMAG-200 // ФММ. 2018. Т. 119. С. 459–464.
- Meyer E., Scmitt H., Severin H-Y. Dielektrizitatskonstante und Permeabilitat kunstlicher Dielectrica bei 3 cm Wellenlange // Zeitscrift fur angewandte Physik, 1956. Bd. 8. S. 257–263.
- Starostenko S.N., Rozanov K.N., Microwave screen with magnetically controlled attenuation, Progress In Electromagnetics Research // PIER 2009. V. 99. P. 405–426.

- 36. Lagarkov A.N., Rozanov K.N. High-frequency behavior of magnetic composites // J. Mag. Magnet. Mater. 2009. V. 321. № 14. P. 2082–2092.
- 37. *Ollendorff F.* Magnetostatik der Massekerne // Arch. f. Eledtrotechnik., 1931. Bd. 25. S. 436–447.
- Polder D., van Santen J.H. The effective permeability of mixtures of solids // Physica. 1946. V. 12. № 5. P. 257– 270.
- Das C.J., Das-Gupta D.K. Inorganic ceramic/polymer ferroelectric composite electrets // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. 1996. V. 3. № 5. P. 706–734.
- 40. *Rao Y., Qu J., Marinis T., Wong C.P.* A precise numerical prediction of effective dielectric constant for polymer-ceramic composite based on effective-medium theory // IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, 2000. V. 23. P. 680.
- O. Wiener, Der Abhandlungen der Mathematisch-Physischen Klasse der Konigl // Sachsischen Gesellschaft der Wissenschaften. 1912. Bd. 32. S. 509.
- 42. *Moore R.* Development of a volume fraction scaling function for demagnetization factors in effective media theories of magnetic composites // AIP Advances. 2019. V. 9. P. 015115-14.
- Doyle W.T., Jacobs I.S. Effective cluster model of dielectric enhancement in metal-insulator composites // J. Appl. Phys. 1992. V. 71. № 8. P. 3927.
- 44. StarostenkoS.N., Rozanov K.N., Bovtun V., Shiryaev A.O. A mixing formula accounting for inversion of matrix structure // AIP Advances. 2020. V. 10. P. 015115.
- 45. *Boyle M.H.* The electrical properties of heterogeneous mixtures containing an oriented spheroidal dispersed phase // Colloid and Polymer Science. 1985. V. 263. P. 51–57.
- 46. Sihvola A. Dielectric Polarization and Particle Shape Effects // J. Nanomater. 2007. Article ID 45090. https://doi.org/10.1155/2007/45090
- Moroz A. Depolarization field of spheroidal particles // J. Opt. Soc. Am. B. 2009.V. 26. P. 517–527.
- Tinga W.R., Voss W.A.G., Blossey F. Generalized Approach to Multiphase Dielectric Mixture Theory // J. Applied Physics. 1973. V. 44. № 9. P. 3897–3902.
- Sillars R.W. The properties of a dielectric containing semiconducting particles of various shapes // J. Institution of Electrical Engineers. 1937. V. 80. Iss. 484. P. 378–394.
- 50. *Bottcher C.J.F.* Theory of electric polarization, 1973. Elsevier, Amsterdam. P. 377.
- Kerner E.H. The Elastic and Thermoelastic Properties of Composite Media // Proceedings of the Physical Society Section B. 1956. V. 69. P. 808–813.
- Hanai T. Dielectric theory on the interfacial polarization for two phase mixtures // Bull. Inst. Chem. Res. 1961. V. 39. P. 341–367.
- Lichtenecker K., Rother K. Die herleitung des logarithmischen mischungsgesetzes aus allgemeinen prinzipien der stationären strömung // Phys. Zeitschr. 1931. Bd. 32. S. 255–260.
- Rother M. Über das Konkurrenzverhalten von Dielektrika bei der Mikrowellenerwärmung, KIT scientific publishing, 2010. P. 196.
- 55. *Hunt A., Ewing R.* Percolation Theory for Flow in Porous Media, 2005, Springer, Switzerland.

- Topp G.C., Davis J.L., Annan A.P. Electromagnetic determination of soil water content: Measurement in coaxial transmission lines // Water Resour. Res. 1980. V. 16. P. 574–582.
- 57. Musal H.M., Hahn J.H.T., Bush G.G. Validation of mixture equations for dielectric-magnetic composites // J. Appl. Phys. 1988. V. 63. № 8. P. 3768–3770.
- Yuan L., Wang B., Xu Y., Wu Q. Calculating the effective permittivity and permeability of composites based on the dilution process model // Advanced Composites Letters. 2017. V. 25. Iss. 6. P. 189–193.
- Boned C., Peyrelasse J. Some comments on the complex permittivity of ellipsoids dispersed in continuum media // J. Phys. D: Appl. Phys. 1983. V. 16. P. 1777–1784.
- Garner A.L., Parker G.J., Simone D.L. Predicting effective permittivity of composites containing conductive inclusions at microwave frequencies // AIP Advances. 2012. V. 2. P. 032109-6.
- 61. *Markel V.A.*, Introduction to the Maxwell Garnett approximation: tutorial // J. Optical Society of America A. 2016. V. 33. № 7. P. 2237–2255.
- Jamaian S.S., Mackay T.G., On limitations of the Bruggeman formalism for inverse homogenization // J. Nanophotonics, April 2010. https://doi.org/10.1117/1.3460908
- 63. *Bussian A.E.* Electrical conductance in a porous media // Geophysics. 1983. V. 48. P. 1258–1268.
- Sihvola A. Homogenization principles and effect of mixing on dielectric behavior // Photonics and Nanostructures – Fundamentals and Applications. 2013. V. 11. Iss. 4. P. 364–373.
- 65. *Rozanov K.N., Koledintseva M.Y., Drewniak J.* A mixing rule for predicting frequency dependence of material parameters in magnetic composites // J. Magn. Magn. Mater. 2012. V. 324. P. 1063–1066.
- 66. *McLachlan D.S., Priou A., Chenerie I., Isaac E., Henry F.* Modeling of the permittivity of composite materials with a general effective medium equation // Waves&Appl. 1992. V. 6. P. 1099–1131.
- 67. *Causley M.F., Petropoulos P.G.* On the Time-domain Response of Havriliak-Negami Dielectrics // IEEE Trans. on Ant.&Prop. 2013. V. 61. Iss. 6. P. 3182–3189.
- Cherkaev E., Zhang Dali. Coupling of the effective properties of a random mixture through the reconstructed spectral representation // Physica B. 2003. V. 338. P. 16–23.
- 69. *Simpkin R*. Derivation of Lichtenecker's Logarithmic Mixture Formula From Maxwell's Equations // IEEE Trans. on MTT. 2010. V. 58. № 3. P. 545–550.
- Cherkaev E., Yvonne Ou M-J. Dehomogenization: reconstruction of moments of the spectral measure of the composite // Inverse Problems. 2008. V. 24. P. 065008– 065017.
- 71. Ломаева С.Ф., Маратканова А.Н., Сюгаев А.В., Розанов К.Н., Петров Д.А. Структурнофазовый состав, строение поверхности, магнитостатические и СВЧ свойства порошков, полученных измельчением Fe в полистироле с добавками поверхностно активных веществ // ФММ. 2015. Т. 116. № 8. С. 803–810.
- Heuermann H., Schiek B. Procedures for the Determination of the Scattering Parameters for Network Analyzer Calibration // IEEE Trans. Inst&Meas. 1993. V. 42. N
 № 2. P. 528–531.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.6:538.915

АНИЗОТРОПИЯ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ СИЛИЦИДА V₃Si

© 2021 г. Б. Н. Кодесс^{*a*, *}, Ф. А. Сидоренко^{*b*}

^аВсероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы, ВНИИМС-МЦНИ, Москва, 119361 Россия

^bУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, *Екатеринбург, 620002 Россия* *e-mail: kodess@mail.ru Поступила в редакцию 08.07.2020 г. После доработки 12.11.2020 г. Принята к публикации 27.11.2020 г.

Для силицида ванадия V_3 Si, синтезированного из исходных материалов высокой чистоты, измерена магнитная восприимчивость в диапазоне температур 20–300 К. При комнатной температуре изучена зависимость восприимчивости от ориентации монокристалла относительно направления магнитного поля и обнаружена ее анизотропия. Аномалии различных свойств в области 65–75 К и наличие анизотропии восприимчивости сопоставляются с особенностями для чистого ванадия и отмечается генетическая связь (наследуемость) многих характеристик электронной структуры ванадия в его силициде.

Ключевые слова: аномалия магнитной восприимчивости, анизотропия, ванадий, силицид ванадия, химическое сжатие, интерметаллические соединения A3B, спинтроника **DOI:** 10.21857/S00152220210.40022

DOI: 10.31857/S0015323021040033

введение

Силицид ванадия V₃Si обладает максимальной температурой перехода в сверхпроводящее состояние Т_с среди бинарных соединений на основе ванадия. В этом соединении непосредственно вблизи T_C (16.7–17.2 К) наблюдается структурный переход при температуре T_M (20-21 K) с переходом в тетрагональную элементарную ячейку и аномалии магнитных свойств, включая максимум на температурной зависимости магнитной восприимчивости в диапазоне температуры соответствующего фазового перехода при температуре Нееля, T_N (28-30 K) [1-5]. Ранее установлена тесная корреляция температур $T_{\rm c}, T_{\rm M}, T_{\rm N}$ и степени аномального поведения характеристик электронной структуры и динамики решетки для различных соединений АЗВ и их твердых растворов, которые возникают при более высоких температурах задолго до возникновения этих фазовых переходов [2-11].

Сосуществование и/или конкуренция сверхпроводимости и магнитного упорядочения было и остается предметом многих экспериментальных и теоретических работ [12–14]. Для соединений A3B, включая V₃Si, V₃Ga, V₃Al, этот интерес возобновился в связи с возможностью их использования в устройствах спинтроники [15–18].

Кристаллическая структура силицида V_3 Si характеризуется пространственной группой Pm3n—

 O_h^3 . При этом следует отметить, что в кристаллах со структурой A15 для атомов переходного металла, которые расположены вдоль взаимно перпендикулярных цепочек по граням кубической элементарной ячейки, локальная симметрия — тетрагональная (D2d). Это позволяет высказать предположение о возможной анизотропии магнитной восприимчивости, а также других физических свойств этого соединения. Ранее анизотропия магнитной восприимчивости была установлена для некоторых других парамагнитных веществ [19–21]. В данной работе анизотропия магнитной восприимчивости обнаружена для монокристаллического образца V₃Si с высокой температурой перехода в сверхпроводящее состояние.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Чтобы минимизировать влияние возможных примесей, исходные слитки были синтезированы из ванадия, очищенного зонной плавкой (содержание основного элемента более 99.99 мас. %) и полупроводникового кремния (более 99.999 мас. %)

методом плавки компонент во взвешенном состоянии при повышенном давлении в атмосфере очищенного гелия. Монокристалл V₃Si был вырашен бестигельной зонной плавкой с индукционным нагревом при давлении инертного газа 2 атм. [22]. Для исследуемого монокристалла отношение сопротивления при комнатной температуре к сопротивлению при 20 К составило $\rho_{300}/\rho_{20} = 12$. Температура перехода в сверхпроводящее состояние, $T_{\rm C} = 16.7$ K, определена методом магнитной индукции; ширина сверхпроводящего перехода составила 0.3 К. Эти данные свидетельствуют о высоком уровне совершенства кристаллической решетки образца. Параметр кристаллической решетки, определенный на 4-х кружном монокристальном дифрактометре, составил 0.4726 нм и также соответствует составу, близкому к стехиометрическому [9].

На первом этапе измерена магнитная восприимчивость методом Фарадея в широком диапазоне — от температуры кипения жидкого водорода до комнатной температуры [23]. Измерения при комнатной температуре проводили дважды: до начала заливки хладоагента и после отогревания, при этом для образца силицида ванадия получены совпадающие значения (рис. 1).

Значение восприимчивости $\chi = 5.58 \times 10^{-6}$ эме/г, измеренное при 300 К, практически совпало с ранее измеренным для образца V₃Si, в котором не было явных признаков структурного перехода до 20 К, однако задолго до низкотемпературных фазовых переходов присутствовали яркие анизотропные предпереходные явления в электронной структуре и динамике решетки этого образца [2–5, 9–11]. Так же, как и в работах [6, 7] была найдена аномалия восприимчивости в диапазоне 60–75 К. Наличие аномалии и значение χ при комнатной температуре согласуется также с данными, в которых восприимчивость и ее температурная зависимость были измерены для образцов с отношением сопротивления ρ_{300}/ρ_{20} к = 13 и 25 [6].

Эти данные позволили провести сопоставление с аналогичными характеристиками температурной зависимости восприимчивости для высокочистого элементарного ванадия [24] (рис. 1). После заметного роста восприимчивости при снижении температуры до 200 К для ванадия наблюдали замедление роста с образованием затем своеобразного плато, которое имело место и для силицила ваналия при температуре ниже 30 К. Наличие аномалии восприимчивости элементарного ванадия в диапазоне 200-250 К было установлено ранее и в другой работе [25] в образце, содержащем 99.9 мас. % основного вещества, и также содержащем пренебрежимо малое количество кислорода и водорода (0.008 и 0.020 мас. % соответственно).



Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для монокристалла V₃Si. На вставке – аналогичная зависимость магнитной восприимчивости чистого ванадия (в относительных единицах) по данным [24].

Далее приводятся результаты измерений зависимости магнитной восприимчивости от ориентации монокристалла относительно направления магнитного поля (11 кЭ). Использован сферический образец диаметром 5 мм; отклонение от сферичности, составляло не более 10–15 микрон. Образец подвешивали на кварцевой нити вдоль кристаллографического направления [001], вокруг которого осуществляли повороты. Точность ориентировки монокристального шарика составляла 1.5°, что было подтверждено результатами исследования на нейтронном монокристальном дифрактометре (филиал НИФХИ, г. Обнинск) [26].

При поворотах монокристаллического образца V₃Si вокруг оси [001] значения χ при углах 0°, 90° и 180°, 270° ($\chi \times 10^6 = 5.58$, 5.57, 5.56 и 5.59 эме/г соответственно) практически были одинаковы. При углах 45° и 135° наблюдается максимум и минимум на зависимости магнитной восприимчивости от угла поворота (рис. 2).

На втором этапе исследования для получения более подробной зависимости восприимчивости от ориентации относительно магнитного поля тот же образец был помещен в другую установку – анизометр конструкции Циовкина. Эти измерения позволили более детально выделить анизотропную часть восприимчивости (рис. 2).

Значение магнитной восприимчивости в исходном положении хорошо согласовалось со значением, полученным после поворота образца на 180°. Точность отсчета на шкале углов анизометра составляла 1°.

Относительная точность наших измерений составляла 0.5%, на фоне максимального наблюдаемого относительного изменения восприимчивости 1.26% при повороте образца от нуля до 90°.



Рис. 2. Зависимость относительного изменения восприимчивости при комнатной температуре от угла поворота вокруг нити подвеса. Направление нити совпадает с кристаллографическим направлением [001], в начальной точке $\chi = 5.58 \times 10^{-6}$ эме/г; квадраты – данные исходного эксперимента, кружки – результаты, полученные на анизометре.

Общий размах отклонения составил, соответственно, 2.52%. Отметим, что при этом наблюдали достаточно гладкое изменение восприимчивости для всех точек. Наблюдаемое максимальное изменение восприимчивости заметно превосходит возможную относительную погрешность, а "размах" почти вдвое выше, чем абсолютное значение погрешности в один процент, указанное авторами в работе [23]. Найденная зависимость аппроксимируется синусоидальной линией (рис. 2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Следует отметить парадоксальные особенности структуры сверхпроводящих соединений типа A15, которые объединяют их с другими явно анизотропными химическими соединениями. Непереходные компоненты Si, Ge, Sn образуют в этих соединениях объемно-центрированную кубическую решетку с очень сильными, ярко выраженными стабилизирующими ковалентными химическими связями с атомами металлов [27–29]. Однако при образовании ими соединений с переходными металлами такими как V, Nb, Ta атомы этих металлов располагаются в виде цепочек в гранях такой решетки.

Результаты измерений восприимчивости и ее температурной зависимости соединений АЗВ свидетельствуют о том, что атомы переходных металлов в кристаллах обсуждаемых соединений обеспечивают еще более высокую плотность электронных состояний на уровне Ферми, чем в кристаллах чистых металлов, и, как показано в [27], они также образуют ковалентные химические связи между собой. При этом тетрагональная точечная симметрия окружения атомов переходного металла и их расположение в элементарной ячейке силицида, которое похоже на квазиодномерные цепочки, послужила основанием для ряда моделей сверхпроводимости и других свойств, связанных с дополнительным повышением плотности электронных состояний.

Особенности свойств изучаемого силицида можно также рассматривать с точки зрения наследуемости свойств атомов металлов пятой группы Периодической системы, которые проявляются в склонности к понижению симметрии кубической элементарной ячейки. Это отражается в появлении при низких температурах структурного перехода в элементарную ячейку с тетрагональной симметрией. которая найдена и для чистых переходных металлов, таких как V и Nb [30-33], и для сверхпроводящих соединений типа А15, таких как V₃Si, Nb₃Sn, Nb₃(Al-Ge) [2, 34, 35]. Еще одной особенностью V₃Si, которая подробнее будет описана ниже, является наличие сильного химического сжатия атомов металлов за счет ковалентных связей с атомами кремния.

Ранее анизотропию магнитной восприимчивости в парамагнитном состоянии неоднократно наблюдали в переходных металлах с гексагональной структурой, в диборидах переходных металлов, а также в ВТСП соединениях [19-21]. Для чистых парамагнитных металлов с кубической симметрией анизотропия магнитной восприимчивости детально не исследована, хотя для парамагнитных элементов четвертого периода, таких как изовалентный ниобий и молибден, найдена заметная анизотропия магнитострикции [36]. Эффекты анизотропии парамагнитной восприимчивости были предметом рассмотрения большого числа теоретических работ, однако авторы [37] отмечают, что полное объяснение возникновения анизотропии не представлено до сих пор.

При учете спин-орбитального и обменного вкладов, как показывают расчеты, можно ожидать анизотропию общей восприимчивости и для веществ с кубической симметрией элементарной ячейки. Был предложен метод разложения восприимчивости по моментам плотности состояний и показано, что для кубических кристаллов при расчете орбитального парамагнитного вклада появляется анизотропия уже в четвертом порядке теории возмущений [38]. Экспериментальные данные о парамагнитной восприимчивости χ чистых переходных металлов и различные вклады за счет существования спинового и орбитального магнитных моментов были рассмотрены в [39]. Для оценки орбитального вклада на основе данных по ядерному магнитному резонансу и парамагнитной восприимчивости, был предложен метод, который был реализован для V₃Si [40, 41]; показано, что орбитальный вклад может составлять до 56%
Отметим далее некоторые другие экспериментальные наблюдения. Они могут быть связаны с анизотропной составляющей парамагнитной восприимчивости в V₃Si, в котором окружение атомов ванадия, обладает тетрагональной локальной симметрией. Среди них — аналогичная аномалия на температурной зависимости восприимчивости для чистого элементарного ванадия (рис. 1), наблюдаемая при атмосферном давлении.

Есть и различия. Для элементарного ванадия появление плато наблюдается при более высоких температурах, чем в V₃Si; плато на зависимости в V₃Si для ряда образцов [35, 39] преобразуется в четко выраженный экстремум. Эти обстоятельства позволяют предположить, что в рассматриваемом соединении – силициде ванадия – проявляется наследуемая предрасположенность к неустойчивости кристаллической структуры, характерная для чистого ванадия [30-32], для которого наблюдали и метастабильные фазы, в том числе при приложении высокого давления [42]. Для ванадия, кроме уже упомянутой аномалии на температурной зависимости магнитной восприимчивости при понижении температуры, были найдены другие эффекты анизотропии и искажение кристаллической решетки [30, 31].

При повышении давления в элементарном ванадии наблюдали структурные переходы также с понижением симметрии элементарной ячейки; ранее они наблюдались и при добавлении стимулирующих это превращение атомов, внедряемых в кристаллическую решетку. Отметим, что добавление малого числа стимулирующих атомов легкого элемента (водорода или кислорода) сопровождается заметной анизотропией коэффициента теплового расширения (КТР) и заметным искажением кубической ячейки ванадия вблизи 200 К, т.е. в том же температурном интервале, где наблюдается аномалия магнитных свойств ванадия (рис. 1). Анизотропия КТР вблизи температур структурного перехода в V₃Si описана в [9]. При этом степень тетрагонального искажения элементарной ячейки чистого ванадия при температуре 200 К даже несколько выше, чем для V₃Si при температурах ниже 21 К. хотя более слабое искажение кристаллической решетки может наблюдаться для ванадия и при комнатной температуре.

Наиболее важным обстоятельством, на которое следует обратить внимание, является то, что в силициде атомы ванадия подвергаются сильному химическому сжатию. Расстояние между атомами ванадия в силициде ванадия существенно меньше, чем в чистом ванадии, и устойчивость решетки при комнатной температуре определяется также сильными ковалентными связями и между атомами ванадия. Экспериментально наличие таких ковалентных связей в V_3 Si установлено при ана-

лизе распределения зарядовой плотности в этом соединении [27-29].

Влияние химического сжатия на структурные и другие физические характеристики исходных веществ в их соединениях неоднократно рассматривали, например, в [43]. Роль химического сжатия для рассматриваемого силицида также подтверждается существенным повышением температуры сверхпроводящего перехода T_C для чистого ванадия при сильном гидростатическом давлении. Важно, что при 120 ГПа значение T_C для ванадия приближается к 17.2 K, т.е. становится таким же, как и для рассматриваемого V₃Si [44].

Следует также обратить внимание, что в работах по рассеянию поляризованных нейтронов силицидом V₃Si была обнаружена предрасположенность к слабому антиферромагнетизму с магнитным моментом на атом порядка 0.26–0.30 µ_Б [45]. Эта величина сопоставима со значением магнитного момента 0.4 µ_Б для чистого хрома, в котором наблюдается более заметный переход в антиферромагнитное состояние. Для чистого ванадия были проведены аналогичные эксперименты, однако, как отмечали в последующих работах [46], неудачный выбор отражения и очень малая амплитуда рассеяния нейтронов основным изотопом ванадия не смогли обеспечить обнаружение локальных магнитных моментов. В более поздних экспериментах заметный ферромагнетизм был обнаружен для чистого ванадия [47, 48]. Большое число теоретических работ также показали возможность появления в ванадии и антиферромагнитного, и ферромагнитного состояний [49].

В работах [50—52] также отмечается, что для ряда соединений d-металлов, включая ванадий, характерно орбитальное вырождение основного состояния. Показано, что в таких системах может возникать анизотропия намагниченности и искажение элементарной ячейки. Также отмечено, что понижение симметрии, выражающееся в деформации элементарной ячейки силицида V₃Si, может быть аналогом "антиферромагнитного" орбитального упорядочения, которое сопровождается кооперативным эффектом Яна—Теллера [52].

На возможность слабого антиферромагнитного перехода, предваряющего переход в сверхпроводящее состояние в V₃Si, указывает наличие максимума (или плато на различных образцах) на температурной зависимости парамагнитной восприимчивости [2, 3, 6, 7, 35, 39] в диапазоне температур 20–30 К, что не исключает влияния магнитного вклада на сверхпроводящие свойства. Особенно важно, что анализ температурной зависимости восприимчивости для соединения V₃Si, включающий результаты для высоких температур [7], также указывает на возможность определенного вклада Кюри–Вейссовского механизма в общую температурную зависимость χ в этом соединении.

Преобладающий вклад в характеристики электронной структуры естественно дают атомы переходных металлов, обеспечивающие намного более высокую плотность электронных состояний на уровне Ферми. Их локальное окружение в соединениях A15 имеет тетрагональную симметрию, что и определяет склонность к структурным фазовым переходам с понижением симметрии. В то же время наблюдаемое изменение знака анизотропии магнитной восприимчивости через каждые 90° очевидно подчиняется симметрии пространственной группы всей элементарной ячейки.

Аналогичные магнитные аномалии найдены в других сверхпроводящих соединениях A3B с близкими к V₃Si значениями $T_{\rm C}$. Среди них V₃Ga, в котором установлена такая же значительная температурная зависимость магнитной восприимчивости и низкотемпературный мартенситный переход, и V₃Al, в котором была обнаружена сверхпроводимость, но не с ожидаемым более высоким значением $T_{\rm C}$ [53]. Возможной причиной этого обстоятельства были достаточно сильные магнитные взаимодействия. Для этого состава по результатам экспериментов магнитный момент на атомах ванадия оценивается в 1.64 µ_Б с высокой температурой Нееля, $T_{\rm N} = 600$ K.

Теоретические работы последнего времени также описывают параметры антиферромагнитного состояния для V_3 Si и других A3B соединений и оценивают возможности их использования в устройствах спинтроники [15–17].

Химическое сжатие атомов переходного металла в силициде ванадия приводит к повышению плотности электронных состояний на уровне Ферми и повышению доли мягких фононных мод. Это обеспечивает одновременно значительное повышение T_C по сравнению с чистым элементом и высокое значение магнитной восприимчивости, а также склонность к магнитным и другим аномалиям характеристик электронной структуры и динамики решетки [10]. Такая корреляция сверхпроводящих и магнитных характеристик свойственна и многим другим типам химических соединений. обладающих высокими и рекордными характеристиками сверхпроводящего состояния. Дальнейшее изучение природы магнитных аномалий в этих веществах важно, таким образом, с фундаментальной и прикладной точек зрения. Обнаруженная анизотропия магнитной восприимчивости позволит глубже понять природу корреляции аномалий в магнитном поведении соединений A15 с величиной их T_C и с другими особенностям структуры этих соединений, в которых атомы находятся в химически сжатом состоянии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основным новым результатом представленной работы следует считать экспериментальное обнаружение анизотропии магнитной восприимчивости силицида V₃Si, вызываемой локальной тетрагональной симметрией окружения атомов переходного металла. Генетическая связь многих характеристик электронной структуры ванадия в его силициде подтверждена также наличием аномалии на температурной зависимости магнитной восприимчивости V₃Si в диапазоне 65-75 К, появление которой аналогично появлению аномалии в чистом ванадии. Обнаруженное аномальное поведение представляется связанным с особенностями электронного строения и динамики решетки при низких температурах. Предполагается, что одним из источников аномального поведения характеристик V₃Si является сильное химическое сжатие атомов ванадия.

Работа выполнена в рамках НИР: 304-19 (ФГУП "ВНИИМС", Москва) и 19\20-2 (ICS&E, Aurora, CO).

Авторы благодарят С.Я. Рахманова, Р.Н. Плетнева за обсуждение, Э.В. Галошину, Ю.Н. Циовкина за предоставление установок для измерения анизотропии восприимчивости, В.Ю. Ирхина за интерес к результатам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Nabialek A., Chabanenko V., Vasiliev S., Shushmakova G., Szymczak H., Kodess B. Two components of the magnetostriction of the crystalline metallic V₃Si superconductor // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. P. 063918.
- Кодесс Б.Н. Аномальная температурная зависимость восприимчивости и структурные переходы в соединениях с высокими T_C // ФТТ. 1973. Т. 15. № 4. С.1252–1254.
- 3. *Kodess B.N.* Superconductivite et Stabilite du Reseau Cristalin // Solid State Comm. 1975. V. 16. P. 269–273.
- Третьяков Б.Н., Марченко В.А., Курицын В.Б., Кодесс Б.Н. Ядерный магнитный резонанс V51 в монокристалле V₃Si // ЖЭТФ. 1973. Т. 65. № 4. С. 1551–1556.
- Скрипов А.В., Степанов А.П., Шевченко А.Д., Бэр Г., Юриш М. Ядерный магнитный резонанс 29Si и V₃Si // ФММ. 1986. Т. 61. № 3. С. 536–542.
- Шевченко А.Д., Линник В.П. Особенности температурных зависимостей магнитной восприимчивости V₃Si и ZrV₂ в интервале температур 4.2–1400 К // ФТТ. 1984. Т. 26. № 3. С. 858–860.
- Пан М., Шевченко А.Д., Прохоров В.Г., Марченко В.А. Особенности магнитной восприимчивости V₃Si // Письма в ЖЭТФ. 1977. Т. 25. № 3. С. 141–143.
- Skripov A.V., Stepanov A.P. Electronic Structure of V₃Si and V₃Ge. Comparison of NMR Data with Band-Structure Calculations // Phys. Stat. Sol.(b). 1984. V. 126(2). P. 557–563.

375

- Кодесс Б. Н. Таблицы стандартных справочных данных. ГСССД 347–2018. Силицид ванадия // 2018. М.: ВНИИМС. 51 с.
- Kodess B.N. Rachmanov S.Ya. The Electron Debye-Waller factor for X-ray Scattering // Solid Stat. Comm. 1993. V. 87. № 7. P. 631–633.
- Кодесс Б.Н. Аномальное изменение интенсивности Брэгговских отражений V₃Si // ФТТ. 1974. Т. 16. № 4. С. 1216–1218.
- Alloul H., Wzietek, P., Mito T., Pontiroli D., Aramini M., Riccò M., Elkaim E. Mott Transition in the A15 Phase of Cs₃C₆₀: Absence of a Pseudogap and Charge Order // Phys. Rev. Letters. 2017. V. 118. № 23. P. 237601 (5 p.).
- Belozerov A.S., Katanin, A.A., Irkhin V.Y., Anisimov VI. Magnetic fluctuations and superconducting pairing in ε-iron // Phys. Rev. B. 2020. V. 101. № 5. P. 155126 (9 p.).
- Ofer R., Bazalitsky G., Kanigel A., Keren A., Auerbach A., Lord J.S., Amato A. Magnetic analog of the isotope effect in cuprates // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. N
 № 22. P. 220508 (5 p.).
- Derunova E., Sun Y., Felser C., Parkin S.S.P., Yan B., Ali M.N. Giant intrinsic spin Hall effect in W₃Ta and other A15 superconductors // Sci. Adv. 2019. V. 5. № 4. P. eaav8575.
- He B., Bao Z., Zhu K., Feng W., Sun H., Pang N., Tsogbadrakh N, Odkhuu D. Itinerant Semiconducting Antiferromagnetism in Metastable V₃Ga // Phys. St. Solidi, Rapid Res. Letters. (RRL) 2019. V. 13. № 12. P. 1900483 (7 p.).
- Jamer M.E., Badih A., Assaf G.E., Sterbinsky D.A., Arena L., Henderson L., Guillaume R., Don Heiman A., Andres S. Antiferromagnetic Phase of the Gapless Semiconductor V₃Al // Phys. Rev. B. 2015. T. 91. № 9. P. 094409.
- Jamer M. E., Wilfong B., Buchelnikov V. D., Sokolovskiy V. V., Miroshkina O. N., Zagrebin M. A., Baigutlin D.R., Naphy J., Assaf F., Lewis L.H., Pulkkinen A., Barbiellini B., Bansil A., Heiman D. Superconducting and Antiferromagnetic Properties of Dual-Phase V₃Ga // arXiv preprint arXiv: 2020. № 2005. P. 14348. (11 p.).
- Галошина Э.В. Магнитная восприимчивость переходных d-металлов, не обладающих магнитным порядком // УФН. 1974. Т. 113. № 5. С. 105–128.
- Федорченко А.В., Гречнев Г.Е., Панфилов А.С., Логоша А.В., Свечкарев И.В., Филиппов В.Б., Евдокимова А.В. Анизотропия магнитных свойств и электронная структура диборидов переходных металлов // ФНТ. 2009. Т. 35. С. 1106–1111.
- Розенфельд Е.В., Ирхин Ю.П., Финкельштейн Л.Д. Анизотропия парамагнитной восприимчивости и электронная структура ВТСП // Физика твердого теа. 1993. № 10. С. 2769–2776.
- Копецкий В.И., Марченко В.А. Форма фронта кристаллизации при бестигельной зонной плавке // 1971. Приборы и техника эксперимента. 1971. Т. 14. № 5. С. 1536–1540.
- Волькенштейн Н.В., Галошина Э.В., Паниковская Т.Н. Температурная зависимость анизотропии магнитной восприимчивости монокристаллов переходных металлов с гексагональной плотно упакованной структурой // ЖЭТФ. 1974. Т.67. № 4(11). С. 1468–1473.

- Suzuki H., Miyahara S. Magnetic Susceptibilities of V, Zr, and Nb // J. Phys. Soc. Japan. 1965. V. 20. № 11. P. 2102–2103.
- 25. Burger J.P., Taylor M.A. Anomalies in the Manetic Susceptibility and Electrical Resistivity of Vanadium // Phys. Rev. Let. 1961. V. 6. № 4. P. 185–187.
- 26. *Кодесс Б.Н., Сарин В.А.* Нейтронный дифрактометр для определения структурных характеристик монокристаллов // Измерительная техника. 2014. № 11. С. 51–54.
- Butman L.A., Kodess B.N. Anomalous variation of thermal movement anisotropy in high T_C A15 compounds at lowering of temperature // Solid State Comm. 1993. V. 87. № 8. P. 685–687.
- Kodess B.N., Massalimov I.A. Effective charges of the valence shells on atoms of A15 chemical compounds // Solid State Comm. 1983. V. 47. № 7. P. 545–547.
- 29. Kodess B.N., Sambueva S.R., Massalimov I.A. Population of atomic orbitals in silicide vanadium // Acta Crystallograph. Ser. A. Foundation and Advances. 2008. V. A64. C. 569.
- Финкель В.А., Гламазда В.И., Ковтун Г.П. Фазовый переход в ванадии // ЖЭТФ. 1969. Т. 57. С. 1065.
- Suzuki H., Miyahara S. The Crystal Distortion of Vanadium // J. Phys. Soc. Japan. 1966. V. 21. № 12. P. 2735–2735.
- 32. *Tian Y., Jona F., Marcus P.M.* Metastable phase of vanadium // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. № 20. P. 14051.
- 33. Ding Y., Ahuja R., Shu J., Chow P., Luo W., Mao H.K. Structural phase transition of vanadium at 69 GPa // Physical Rev. Let.. 2007. V. 98. № 8. 085502 (4 p.).
- 34. Kodess B.N., Kuritsin V.B., Tret'yakov B.N. Low-temperature Phase transformation in Nb₃(Ge–Al) alloy. // Physics Letters. 1971. V. 37A. № 5. P. 415–416. https://doi.org/10.1016/0375-9601(71)90611-6
- Кодесс Б.Н. Нестабильность кристаллической решетки и магнитная восприимчивость соединений Nb₃(Al–Ge) с высокими T_C // Укр. физ. журн. 1974. Т. 19. № 9. С. 1570–1572.
- 36. *Tam T.L., Steinitz M.O., Fawcett E.* Anisotropy of the magnetostriction of V, Mo and W // J. Physics F: Metal Physics. 1972. V. 2. № 6. P. L129–L131.
- 37. Ирхин В.Ю., Ирхин Ю.П. Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты в d-и f-металлах и их соединениях // 2004. Екатеринбург: УрО РАН. 472 с.
- Ducastelle F, Cyrot-Lackmann F. Paramagnétisme orbital et anisotropie magnétique des métaux de transition // J. Phys. Colloques. 1971. V. 32. № C1. P. 536–538.
- Clogston A.M., Jaccarino V. Susceptibilities and negative Knight shifts of intermetallic compounds // Phys. Rev. 1961. V. 121. № 5. P. 1357–1362.
- 40. Осипова С.Г., Пожарская Г.И., Прядеин В.И., Штольц А.К., Степанов А.П., Прекул А.Ф., Гельд П.В. Магнитные свойства твердых растворов V₃(Si_{1-x}Ge_x) // ФММ. 1973. Т. 35. № 5. С. 968–972.
- Скрипов А.В. Степанов, А.П., Шевченко А.Д., Бэр Г., Юриш М. Ядерный магнитный резонанс 29Si в V₃Si // ФММ. 1986. Т. 61. № 3. С. 536–542.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 4 2021

- 42. *Qiu S.L., Marcus P.M.* Phases of vanadium under pressure investigated from first principles // J. Physics: Condensed Matter. 2008. V. 20. № 27. P. 275218 (6 p.).
- 43. Engelkemier J., Fredrickson D.C. Chemical Pressure Schemes for the Prediction of Soft Phonon Modes: A Chemist's Guide to the Vibrations of Solid State Materials // Chem. Mater. 2016. V. 28. № 9. P. 3171–3183.
- 44. Ishizuka M., Iketani M., Endo S. Pressure effect on superconductivity of vanadium at megabar pressures // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. № 6. P. R3823–3825.
- 45. Koehler W.C., Wollan E.O. Search for Antiferromagnetism in the Silicides V₃Si, Cr₃Si, and Mo₃Si // Phys. Rev. 1954. V. 95. № 1. P. 280–281.
- 46. Brown P.J., Forsyth J.B. A polarised neutron diffraction study of the field-induced magnetisation density in vanadium metal // J. Physics F: Metal Physics. 1984. V. 14. № 7. P. 1715.
- 47. Akoh H., Tasaki A. Appearance of magnetic moments in hyperfine particles of vanadium metal // J. Phys. Soc. Japan. 1977. V. 42. № 3. P. 791–795.

- Rau C., Liu C., Schmalzbauer, A., Xing G. Ferromagnetic order at (100) p (1 × 1) surfaces of bulk paramagnetic vanadium // Phys. Rev. Let. 1986. V. 57. № 18. P. 2311–2313.
- 49. *Hamad B.A.* Magnetic ordering of V/Mo (001) systems: Ab-initio calculations // Surface Science. 2007. V. 601. № 21. P. 4944–4952.
- 50. Brown P.J., Neumann K.U., Ziebeck K.R. A polarized neutron investigation of the martensitic phase transition in V₃Si: evidence for a band Jahn-Teller mechanism // J. Phys: Cond. Mat. 2001. V. 13 № 5. P. 1111–1118.
- Huang X., Lu S.J., Liang X., Su Y., Sai L., Zhang Z.G., Zheng W. Structures and Electronic Properties of V₃Si n - (n = 3-14) Clusters: A Combined Ab Initio and Experimental Study // J. Physical Chemistry. C. 2015. V. 119. № 20. P. 10987–10994.
- Kataoka M. Band Jahn–Teller effect in A15 compounds // J. Magn. Magn. Materials. 1983. V. 31. P. 503–504.
- Kodess B.N. Superconductivity of Some New beta-W Compounds. (A15 Compounds) // Phys. Stat. Solidi(a) 1971. V. 4. P. 109–112.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.216.2:537.635;537.876.4

ПРОХОЖДЕНИЕ МИКРОВОЛН ЧЕРЕЗ КОМПОЗИТНЫЙ МАТЕРИАЛ С ЧАСТИЦАМИ ИЗ СПЛАВА Fe-Si-Nb-Cu-B

© 2021 г. А. Б. Ринкевич^{а, *}, Ю. И. Рябков^{b, **}, Д. В. Перов^а, Я. А. Пахомов^а, Е. А. Кузнецов^а

^аИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия ^bИнститут химии УрО РАН, Сыктывкар, 167982 Россия

> *e-mail: rin@imp.uran.ru **e-mail: ryabkov-yi@chemi.komisc.ru Поступила в редакцию 21.07.2020 г. После доработки 29.09.2020 г. Принята к публикации 18.12.2020 г.

Исследовано прохождение электромагнитных волн через образцы композитного материала, содержащего частицы сплава Fe–Si–Nb–Cu–B размером до 50 мкм. Измерены зависимости коэффициентов прохождения и отражения от магнитного поля на частотах от 12 до 38 ГГц. Определена зависимость эффективной магнитной проницаемости от магнитного поля и рассчитан комплексный коэффициент рефракции. Исследована частотная зависимость максимальных значений действительной и мнимой частей этого коэффициента.

Ключевые слова: композиты, частицы сплава Fe–Si–Nb–Cu–B, электромагнитные волны, ферромагнитный резонанс

DOI: 10.31857/S0015323021040082

введение

Благодаря возможности подбора требуемых электрических свойств, устойчивости к окислению, легкости приготовления композитные материалы с металлическим наполнителем нашли применение как материалы для электромагнитного экранирования и электростатической защиты [1]. Возможно изменение высокочастотных свойств композита с магнитными частицами действием внешнего магнитного поля [2]. Значительный интерес вызывает проблема изучения микроволновых магнитных потерь в композитах [3]. Исследование микроволновых электрических свойств композитов проведено в [4, 5]. Влияние магнитного поля на частотную дисперсию магнитной проницаемости композитов изучено в [5, 6]. Разумеется, форма металлических и концентрация магнитных частиц оказывает существенное влияние на высокочастотные электромагнитные свойства. Повышенная способность к электромагнитному экранированию обнаружена в композитах с частицами в форме чешуек [7, 8]. В интервале частот от 2 до 18 ГГи хорошие поглошающие свойства получены у композитов с частицами из сплава Fe₁₆Ni₈₂Mo₂ в эпоксидной матрице [9].

Исследованные в настоящей работе композитные образцы были приготовлены из частиц сплава типа "файнмет" Fe–Si–Nb–Cu–B в эпоксиаминной матрице. Частицы имеют размер не более 50 мкм. Матрица выбрана из-за умеренной диэлектрической проницаемости, высокой прочности, коррозионной устойчивости. Метод прохождения микроволн выбран в качестве основного экспериментального метода [11]. Как правило, микроволновые свойства магнитных композитов исследуют в интервале частот до 20 ГГц. Расширение частотного интервала даст возможность наблюдать и исследовать явление магнитного антирезонанса в композите [10].

В настоящей работе измерена частотная зависимость коэффициента прохождения через пластину из композитного материала в интервале от 12 до 38 ГГц, а также зависимость коэффициента прохождения от магнитного поля и детально изучены резонансные явления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ И ОБРАЗЦЫ

В исследуемых композитных образцах были использованы частицы сплава типа "файнмет" Fe–Si–Nb–Cu–В примерного состава 77% Fe, 8.5% Si, 8.4% Nb, 1.1% Cu, 1.2% B, 0.2% Cr. Частицы имеют форму чешуек с максимальным размером до 50 мкм. Композит получен в эпоксиаминной матрице при наполнении 15 об. % металлических чешуек. Изображение структуры композита получено с помощью электронного микроскопа



Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение структуры композита.

Vega3 Tescan при ускоряющем напряжении 20 кВ (рис. 1). На фрагменте поверхности композита видны светлые металлические частицы, распределенные в эпоксиаминной матрице. Визуально не наблюдается прямых контактов между металлическими частицами. Это подтверждено также высоким (более 2 МОм см) сопротивлением композитного материала.

Микроволновые измерения выполнены в интервале частот от 12 до 38 ГГц методом прохождения волн через образец исследуемого материала в форме пластины [9]. Образец помещается в поперечное сечение прямоугольного волновода таким образом, что полностью его перекрывает (рис. 2).



Рис. 2. Схема расположения образца в волноводе.

Волновод работает на моде ТЕ10, а его размеры определяются диапазоном рабочих частот: 16 × 8 мм на интервал 12-17 ГГц; 11.5 × 5 мм на интервал 17-26 ГГц; 7.2 × 3.4 мм на интервал 27-38 ГГц. Толщина образца составляет 2 мм. С помощью измерителя КСВ и отражения измерены модули коэффициента прохождения D и отражения R и их зависимости от частоты и напряженности внешнего магнитного поля. Относительное изменение модуля коэффициента прохождения определено как $d_m = (|D(H)| - |D(0)|)/|D(0)|$, где |D(0)| — мо-дуль коэффициента прохождения в магнитном поле Н. Аналогично, относительное изменение модуля коэффициента отражения определено как $r_m = (|R(H)| - |R(0)|)/|R(0)|$, где |R(0)| — модуль ко-эффициента отражения в магнитном поле *H*. Постоянное магнитное поле Н лежит в плоскости пластины и направлено перпендикулярно сверхвысокочастотному магнитному полю $H_{-}, H \perp H_{-}$. Все микроволновые измерения выполнены при комнатной температуре. Измерения частотной зависимости коэффициента прохождения использованы для определения комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{ef} = \varepsilon' - i\varepsilon''$ по методике, описанной в [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ МИКРОВОЛНОВЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты измерения диэлектрической проницаемости представлен на рис. 3. В частотной зависимости действительной части є' присутствует максимум около частоты f = 21 ГГц. При более высоких частотах є' уменьшается, а затем выходит на приблизительно постоянное значение около 5.5. В зависимости мнимой части є'' присутствует разрыв около 17 ГГц. Наличие разрыва связано с тем,



Рис. 3. Частотные зависимости действительной (заполненные символы) и мнимой (открытые символы) частей диэлектрической проницаемости.



Рис. 4. Зависимость коэффициента прохождения (а) и отражения (б) микроволн от магнитного поля для композитного образца. Частоты от 12 до 17.2 ГГц.

что измерения выполнены в волноводах разного сечения с разным волновым сопротивлением. Присутствие максимума є', вероятно, связано с релаксационными свойствами композита, которые определяются концентрацией и размерами металлических частиц. Выяснение причины возникновения максимума требует дополнительного исследования. Для расчета показателя преломления потребуются численные значения комплексной диэлектрической проницаемости. Данные рис. 3 дают основания считать, что без внешнего магнитного поля на рассмотренных частотах сантиметрового и миллиметрового диапазонов композит можно считать несовершенным диэлектриком с потерями.

Перейдем к рассмотрению прохождения и отражения электромагнитных волн в магнитном поле. Полевые зависимости коэффициента прохождения даны на рис. 4а для диапазона частот 12–17.2 ГГц и рис. 5а для диапазона 26–38 ГГц. Результаты измерений коэффициента отраже-



Рис. 5. Зависимость коэффициентов прохождения (а) и отражения (б) микроволн от магнитного поля для композитного образца. Частоты от 26 до 38 ГГц.

ния приведены на рис. 46 и 56. Наиболее заметная особенность на рис. 4а, 46 — это наличие минимума коэффициентов прохождения и отражения. Поле минимума сдвигается к более сильным полям при возрастании частоты волны. Этот минимум вызван поглощением волн в условиях ферромагнитного резонанса (ФМР). Поле резонанса в области магнитного насыщения определяется по формуле Киттеля [11]:

$$\frac{\omega}{\gamma} = \prod_{j=\{x,y\}} \sqrt{H + (N_j - N_z)M_s},\tag{1}$$

где $\omega = 2\pi f$ — круговая частота, γ — магнитомеханическое отношение, M_s — намагниченность насыщения, N_i — компоненты диагонализированного тензора размагничивающих факторов, $i = \{x, y, z\}$ декартовы координаты. Предполагается, что поле намагничивания H направлено вдоль оси z. Компоненты N_i зависят от формы и ориентации магнитных металлических частиц. Различие в ком-



Рис. 6. Зависимость действительной и мнимой частей микроволновой магнитной проницаемости (а) и микроволнового коэффициента рефракции (б) от магнитного поля. Частота f = 12 ГГц.

понентах *N_i* для различным образом ориентированных чешуек приводит к широкой линии ФМР.

В интервале частот 17-26 ГГц характер полевых зависимостей коэффициентов D и R остается таким же, как показано на рис. 4. только резонанс лостигается в более сильных полях. На еше более высоких частотах 26-38 ГГц также наблюдается минимум коэффициентов, вызванный ФМР, как это показано на рис. 5. Отметим, что изменения коэффициента прохождения в минимуме достигают 50%, что представляет интерес для практических приложений. Для коэффициента отражения на частотах выше 32 ГГц кроме минимума из-за ФМР, присутствует еще максимум (рис. 5б). Этот максимум достигается в полях, меньших поля ФМР и существует только на частотах выше некоторой. Все указанные признаки, согласно [10, 11], соответствуют ферромагнитному антирезонансу (ФМАР).

В поле антирезонанса H_2 действительная часть эффективной магнитной проницаемости μ_{ef} обращается в нуль, $\mu'_{ef} = 0$. Согласно [11], зависимость поля H_2 от частоты задается соотношением

$$H_2 = \sqrt{\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 + \left(2\pi M_s\right)^2 - 2\pi M_s}.$$
 (2)

Для частоты f = 35 ГГц оценка поля H_2 по (2) для намагниченности насыщения $M_s = 900$ Гс дает $H_2 \approx 8.1$ кЭ, что значительно превышает поле максимума коэффициента отражения на этой частоте (рис. 56). Это различие неудивительно, т.к. формула (2) записана для пластины из однородного ферромагнитного материала, а в нашем случае рассматривается сильно неоднородный композит со случайным образом ориентированными ферромагнитными чешуйками.

МИКРОВОЛНОВОЙ КОЭФФИЦИЕНТ РЕФРАКЦИИ

Зная ширину линии ФМР из рис. 4а и 5а, можно рассчитать компоненты тензора динамической магнитной проницаемости по методу, описанному в [11]. Из диагональной μ и недиагональной μ_a компонент тензора проницаемости можно получить эффективную магнитную проницаемость μ_{ef} .

$$\mu_{\rm ef} = \mu - \frac{\mu_a^2}{\mu}.$$
 (3)

Результат расчета эффективной магнитной проницаемости для частоты f = 12 ГГц показан на рис. ба. Максимум мнимой части соответствует резонансу ФМР. Ниже поля ФМР действительная часть проницаемости отрицательна и в нуль не обращается. Это означает, что на этой частоте антирезонанс ФМАР не осуществляется, в соответствии с экспериментальными данными рис. 4.

Зная магнитную проницаемость и используя данные об эффективной диэлектрической проницаемости, можно рассчитать комплексный коэффициент рефракции:

$$n = n' - in'' = \sqrt{\varepsilon_{\rm ef} \mu_{\rm ef}},\tag{4}$$

2021

№ 4

где *n*' — показатель преломления, *n*" — коэффициент затухания. Результат расчета действительной и мнимой частей коэффициента рефракции приведен на рис. 6б. Поле ФМР приблизительно соответствует максимуму мнимой части коэффициента рефракции.

На рис. 7а показаны частотные зависимости поля максимума на зависимостях нескольких величин от магнитного поля. Открытыми символами показана зависимость, определенная из экспериментальных данных. За поле резонанса ФМР принято поле максимума диссипации микроволн. Диссипация Δ рассчитывается из коэффициентов D(H) и R(H):

$$\Delta(H) = 1 - |D(H)|^2 - |R(H)|^2.$$
 (5)

Параметр Δ выражает долю мощности, поглощенную и рассеянную в образце.

Расчет выполняется следующим образом. Коэффициенты прохождения D(H) и отражения R(H)выражаются формулами [9]:

$$D = \frac{2}{2\mathrm{ch}\beta_2 d + \left(\xi + \xi^{-1}\right)\mathrm{sh}\beta_2 d},\tag{6}$$

$$R = \frac{\left(\xi - \xi^{-1}\right) \mathrm{sh}\beta_2 d}{2\mathrm{ch}\beta_2 d + \left(\xi + \xi^{-1}\right) \mathrm{sh}\beta_2 d}.$$
 (7)

В этих формулах d – толщина образца, a – размер большей стенки волновода прямоугольного сечения, $\beta_2 = \beta'_2 - i\beta''_2$ – постоянная распространения волны TE₁₀ в образце, $\xi = Z_2/Z_1$ – отношение эквивалентных сопротивлений заполненного образцом Z_2 и незаполненного Z_1 участков волновода. Эквивалентные сопротивления рассчитывают по следующим формулам:

$$Z_{1} = \frac{b}{a} \frac{60\pi^{2}}{\sqrt{1 - \left(\frac{c}{2af}\right)^{2}}}; \quad Z_{2} = \frac{b}{a} \frac{60\pi^{2}\mu_{ef}}{\sqrt{\epsilon_{ef}\mu_{ef} - \left(\frac{c}{2af}\right)^{2}}}.$$
 (8)

Эффективная магнитная проницаемость μ_{ef} рассчитывается через компоненты тензора магнитной проницаемости по формуле (3). Постоянную распространения β_2 можно рассчитать по формуле (9)

$$\beta_2 = \sqrt{\left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \varepsilon_{\rm ef} \mu_{\rm ef} - \left(\frac{\pi}{a}\right)^2}.$$
(9)

На участке волновода без образца в формулах (8) и (9) нужно положить $\varepsilon_{ef} = 1$, $\mu_{ef} = 1$. После расчета D(H) и R(H) по формулам (6) и (7) можно определить положение максимумов диссипации Δ , согласно формуле (5) (темные точки на рис. 7а). Расчетная и экспериментальная зависимости диссипации близки друг к другу.

Далее по формуле (4) были рассчитаны полевые зависимости коэффициента рефракции n. Положение максимумов полевой зависимости n' и n''также показано на рис. 7а. Как диссипация Δ , так и мнимая часть коэффициента рефракции n'' связаны с поглощением энергии микроволн, поэтому можно ожидать, что максимумы этих величин на частотной зависимости (рис. 7а) будут близки друг к другу. Вклад в диссипацию Δ дают несколько источников потерь, среди которых затухание в диэлектрической подсистеме материала, затухание в магнитной подсистеме, рассеяние в неоднородном композите. Последние два источника потерь зависят от магнитного поля. В рассматри-



Рис. 7. Частотная зависимость поля резонанса и полей, в которых достигаются максимальные значения действительной и мнимой частей коэффициента рефракции (а), амплитуды резонанса (б) и частотная зависимость максимальных значений действительной и мнимой частей коэффициента рефракции (в).

ваемой области частот длина волны в композите $\lambda = c/(f\sqrt{\varepsilon}) \sim 3$ мм, что значительно больше, чем максимальный размер неоднородностей наноком-



Рис. 8. Сопоставление экспериментальной и рассчитанной зависимостей коэффициента прохождения от магнитного поля на частоте 21 ГГц (а); частотная зависимость разницы между значениями коэффициента прохождения в максимальном и нулевом магнитных полях (б).

позита 50 мкм. Поэтому рассеяние осуществляется в рэлеевской области. Вполне вероятно, что различие между зависимостями максимума диссипации и максимума *n*" вызвано рассеянием микроволн. Максимум действительной части *n*' должен иметь место в более высоких полях, что и показано на рис. 7а.

Частотная зависимость амплитуды максимума резонансной линии Δ показана на рис. 76. С увеличением частоты магнитуда, как и обычно, увеличивается. Разрывы на этой зависимости около 17 и 26 ГГц связаны с тем, что коэффициенты прохождения и отражения, согласно (6) и (7), зависят от эквивалентного сопротивления волновода. На этих частотах происходит замена одного волновода на волновод с другим сечением, а потому и с другим волновым сопротивлением, что и вызывает разрывы.

Частотные зависимости рассчитанных максимальных значений действительной *n*'и мнимой *n*'' частей комплексного коэффициента рефракции показаны на рис. 7в. Разрывы на этих зависимостях вызваны той же причиной. Из рис. 7в видно, что вблизи условий ФМР в нижней части рассматриваемого частотного диапазона максимальные значения мнимой и действительной частей комплексного показателя рефракции имеют олин порядок величины. В нулевом внешнем магнитном поле *n*' и *n*" имеют типичные для несовершенного диэлектрика значения. Например, на частоте f = 12 ГГц при H = 0 и M = 0 имеем n' == 2.72. *n*" = 0.62. Однако на рис. 66 видно, что в магнитном поле, меньшем поля ФМР, действительная и мнимая части коэффициента рефракшии одного порядка, т.е. $n'' \approx n'$.

Рассмотрим изменение амплитуды волны ΔA , прошедшей через образец, в сильном магнитном поле. В наших экспериментах это поле напряженностью 12 кЭ. Из рис. 4, 5 видно, что на некоторых частотах амплитуда прошедшей волны в поле 12 кЭ больше, чем в нулевом поле.

Причина этого изменения состоит в том, что в полях, больших поля ФМР, как действительная, так и мнимая части эффективной магнитной проницаемости уменьшаются. Расчет, выполненный по формуле (6) для частоты $f = 21 \Gamma \Gamma \mu$, подтвердил возможность такого объяснения. Сопоставление экспериментальной и рассчитанной полевых зависимостей показано на рис. 8а. Хотя количественного соответствия не достигнуто, расчет подтвердил тенденцию увеличения амплитуды в сильном магнитном поле. На рис. 8б показана зависимость изменения амплитуды прошедшей волны в поле 12 кЭ как функция частоты. Разрывы и смена характера зависимости вблизи частот 17 и 26 ГГц показывают важность изменения волнового сопротивления при смене сечения волновода. Так что величина изменений в сильном поле обусловлена не только изменением материальных параметров образца, но и методикой эксперимента. Отрицательные значения ΔA на частотах 32 ГГц и более (рис. 8б) связаны с поглощением волны вблизи условия ФМР.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы микроволновые свойства композитного материала, содержащего чешуйки сплава Fe–Si–Nb–Cu–B в эпоксиаминной матрице. В интервале частот от 12 до 38 ГГц измерены коэффициенты прохождения и отражения и их зависимости от магнитного поля. Определена эффективная диэлектрическая проницаемость композита. В полевых зависимостях коэффициентов прохождения и отражения присутствует минимум, вызванный ферромагнитным резонансом. На полевых зависимостях коэффициента отражения, измеренных на частотах свыше 32 ГГц, присутствует максимум, вызванный магнитным антирезонансом.

Рассчитан комплексный коэффициент рефракции и построена его зависимость от магнитного поля. Данный композитный материал с чешуйками сплава Fe–Si–Nb–Cu–B на постоянном токе проявляет свойства изолятора, так как концентрация чешуек ниже порога перколяции, и прямой контакт чешуек не осуществляется. На микроволновых частотах без внешнего магнитного поля композит является несовершенным диэлектриком с потерями. В магнитном поле ниже поля ФМР действительная и мнимая части комплексного коэффициента рефракции имеют значения одного порядка. Например, на частоте f = 12 ГГц в поле около 0.5 кЭ $n' \approx n''$.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ (тема "Функция" № АААА-А19-119012990095-0). Расчеты коэффициента рефракции выполнены при поддержке гранта РФФИ № 20-02-00135.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Kumar V., Kalia S., Swart H.C. (Eds.)* Conducting polymer hybrids. Cham: Springer International Publishing AG, 2017. 336 p.
- Lagarkov A.N., Rozanov K.N. High-frequency behavior of magnetic composites // JMMM. 2009. V. 321. № 14. P. 2082–2092.
- 3. Anzulevich A.P., Butko L.N., Bychkov I.V., Buchelnikov V.D., Kalganov D.A., Pavlov D.A., Fediy A.A., Kharitonova O.G., Moiseev S.G. Dynamic magnetic losses in powders consisting of metallized dielectric

particles at microwaves // JMMM. 2017. V. 444. P. 307-312.

- Розанов К.Н., Петров Д.А., Елсуков Е.П, Протасов А.В., Юровских А.С., Язовских К.А., Ломаева С.Ф. Влияние нано-кристаллического состояния и электросопротивления порошков Fe и Fe₇₅Si₂₅, полученных методом высокоэнергетического размола, на частотные зависимости СВЧ материальных параметров // ФММ. 2016. Т. 117. № 6. С. 562–570.
- Rinkevich A.B., Perov D.V., Vaskovsky V.O., Gorkovenko A.N., Kuznetsov E.A. Millimeter wave resistance of metal-dielectric Co_x(SiO₂)_{1 - x} and Co_x(Al₂O₃)_{1 - x} films // IEEE Trans. Nanotechnol. 2017. V. 16. № 6. P. 1067–1072.
- Shiryaev A.O., Rozanov K.N., Starostenko S.N., Bobrovskii S.Y., Osipov A.V., Petrov D.A. The bias effect on the frequency dispersion of microwave permeability of composites filled with metal films or flakes // JMMM. 2019. V. 470. P. 139–142.
- Lan M., Cai J., Zhang D., Yuan L., Xu Y. Electromagnetic shielding effectiveness and mechanical property of polymer-matrix composites containing metallized conductive porous flake-shaped diatomite // Composites: Part B. 2014. V. 67. P. 132–137.
- Yang R.B., Liang W.F. Microwave absorbing characteristics of flake-shaped FeNiMo/epoxy composites // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. 17A315.
- 9. Устинов В.В., Ринкевич А.Б., Перов Д.В., Бурханов А.М., Самойлович М.И., Клещева С.М., Кузнецов Е.А. Гигантский антирезонанс в отражении электромагнитных волн от 3D-структуры с наночастицами ферритов-шпинелей // ЖТФ. 2013. Т. 83. № 4. С. 104–112.
- 10. Ustinov V.V., Rinkevich A.B., Perov D.V., Samoilovich M.I., Klescheva S.M. Anomalous magnetic antiresonance and resonance in ferrite nanoparticles embedded in opal matrix // JMMM. 2012. V. 324. № 1. P. 78–82.
- 11. Гуревич А.Г. Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках. М.: Наука, 1973. 591 с.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622;538.931;621.318.1

ВОЛНОВАЯ ДИНАМИКА НАМАГНИЧЕННОСТИ ФЕРРОМАГНИТНОЙ ПРИМЕСИ В ПАРАМАГНИТНОЙ МАТРИЦЕ

© 2021 г. К.Б.Циберкин*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь, 614990 Россия *e-mail: kbtsiberkin@psu.ru Поступила в редакцию 05.08.2020 г. После доработки 11.12.2020 г. Принята к публикации 13.12.2020 г.

Представлены вывод и результаты анализа уравнений динамики намагниченности разбавленного магнитного композита, полученного внедрением ферромагнитных ионов в парамагнитную проводящую матрицу. Ионы примеси связаны между собой косвенным обменным взаимодействием и с матрицей – дипольным взаимодействием. Система помещена в постоянное однородное магнитное поле. Найдены условия существования бегущих волн намагниченности ферромагнитной подсистемы. Минимальная длина волны определяется концентрацией примесных ионов и средней энергией косвенного обменного взаимодействия. При ее положительном знаке возможна реализация бегущих волн намагниченности в широком диапазоне параметров. В случае преобладания антиферромагнитного характера связи ионов примеси волновые решения становятся неустойчивыми.

Ключевые слова: сплошная среда, волна намагниченности, разбавленные магнитные материалы

DOI: 10.31857/S0015323021040112

введение

Исследование свойств различных магнитных композитов представляет интерес в связи с проблемами разработки новых систем хранения, обработки и передачи информации с помощью спиновых магнитных моментов. Для этого важны материалы, свойства которых управляются приложенным магнитным полем. Значительную роль в таких системах играют протяженные и локализованные волны намагниченности, генерация и управление которыми требует меньших энергетических затрат и обеспечивает высокое быстродействие электронных устройств по сравнению с непосредственным управлением движением носителей электрического заряда. Для обеспечения эффективности разрабатываемых устройств необходимо знать возможные длины генерируемых волн намагниченности и области их устойчивости при различных значениях управляющих параметров [1, 2].

Особое место среди магнитных композитов занимают разбавленные магнитные полупроводники на основе Ge, GaAs, Si, в решетку которых встроена ферромагнитная примесь, например, ионы Mn. Их электронные свойства мало отличаются от чистого материала, однако благодаря влиянию примесных атомов на окружение возникает возможность управления проводимостью материала приложением магнитного поля [3–7]. В разбавленном композите расстояние между ферромагнитными ионами в общем случае велико, а их расположение характеризуется высокой степенью беспорядка. Это осложняет построение микроскопических моделей динамики намагниченности таких систем, однако их качественное описание может быть получено с использованием приближений среднего поля или численного моделирования.

В данной работе представлен вывод уравнений спиновой динамики парамагнитной матрицы и внедренной в нее в малой концентрации ферромагнитной примеси, на основе приближения сплошной среды. Проанализированы условия существования решений в виде бегущих волн намагниченности и влияние взаимодействия между магнитными подсистемами.

УРАВНЕНИЯ СПИНОВОЙ ДИНАМИКИ РАЗБАВЛЕННОГО МАТЕРИАЛА

Рассматривается разбавленный магнитный композит, сформированный внедрением ионов ферромагнитного элемента в проводящую парамагнитную матрицу. Концентрация ионов мала, и спонтанная намагниченность системы отсутствует Система помещена в постоянное однородное магнитное поле. Ионы примеси располагаются на больших расстояниях и поэтому взаимодействуют между собой посредством РККИ-механизма. Существует также дипольное взаимодействие примеси с узлами матрицы. При этом предполагается, что дипольными взаимодействиями магнитных моментов внутри нее можно пренебречь.

Спиновый гамильтониан материала с учетом описанных взаимодействий, нормированный на энергию Зеемана во внешнем поле, имеет следующий вид:

$$\frac{\hat{H}}{\hbar\omega_0} = -\sum_j \sigma_j^z - \gamma \sum_k S_k^z + \sum_{kl} J_{kl} \vec{S}_k \cdot \vec{S}_l + 8\gamma Z n_S p_p \sum_{jk} (1 - 3\cos^2 \theta_{jk}) \times$$
(1)

$$\times \left(\sigma_j^z S_k^z - \frac{1}{4} \left(\sigma_j^+ S_k^- + \sigma_j^- S_k^+\right)\right); \quad \gamma = \frac{\gamma_S}{\gamma_\sigma}, \quad p_p = \frac{\hbar \gamma_\sigma^2}{\omega_0 a_0^3},$$

где ω_0 – ларморовская частота прецессии магнитных моментов матрицы в приложенном поле, σ, $S, \gamma_{\sigma}, \gamma_{S}$ – операторы спиновых моментов и гиромагнитные отношения ионов матрицы и примеси, соответственно, n_S – концентрация ионов примеси, p_p , J_{kl} – безразмерные параметры дипольного и обменного взаимодействия, соответственно, θ_{ik} – угол между направлением внешнего поля и радиус-вектором, соединяющим узел матрицы *j* и ион примеси k, a_0 — постоянная решетки. Верхние индексы ± обозначают циклические компоненты операторов момента. Полагая, что количество ионов примеси в среднем не превышает одного на элементарную ячейку, содержащую Z ионов, можно считать, что расстояние между ними в среднем равно $a_0/2$. При этом доля ячеек матрицы, которая вносит вклад в дипольную энергию, равна n_s. Эти особенности учтены посредством множителя 8n_s перед последним членом гамильтониана.

При рассмотрении свойств системы, находящейся в состоянии, близком к насыщению, удобно перейти от спиновых операторов к операторам рождения и уничтожения спиновых отклонений [8]:

$$\sigma_{j}^{z} = \sigma - \alpha_{j}^{\dagger}\alpha_{j}, \quad \sigma_{j}^{+} \approx \sqrt{2\sigma}\alpha_{j}, \quad \sigma_{j}^{-} \approx \sqrt{2\sigma}\alpha_{j}^{\dagger}; \\ S_{k}^{z} = \sigma - \beta_{k}^{\dagger}\beta_{k}, \quad S_{k}^{+} \approx \sqrt{2\sigma}\beta_{k}, \quad S_{k}^{-} \approx \sqrt{2\sigma}\beta_{k}^{\dagger}, \quad (2)$$

где α_j , β_k — независимые бозевские операторы, действующие на соответствующих ионах матрицы и примеси. В этих терминах значимая часть гамильтониана (1) записывается следующим образом:

$$\frac{\hat{H}}{\hbar\omega_{0}} = \sum_{j} \alpha_{j}^{\dagger}\alpha_{j} + \gamma \sum_{k} \beta_{k}^{\dagger}\beta_{k} + S\sum_{kl} J_{kl} \left(\beta_{k}^{\dagger}\beta_{j} + \beta_{k}\beta_{j}^{\dagger} - 2\beta_{k}^{\dagger}\beta_{k}\right) - 8\gamma Z n_{S} p_{p} \times \sum_{jk} (1 - 3\cos^{2}\theta_{jk}) \left(2S\alpha_{j}^{\dagger}\alpha_{j} + 2\sigma\beta_{k}^{\dagger}\beta_{k} + \frac{\sqrt{\sigma S}}{2} \left(\alpha_{j}\beta_{k}^{\dagger} + \alpha_{j}^{\dagger}\beta_{k}\right) - \alpha_{j}^{\dagger}\beta_{k}^{\dagger}\alpha_{j}\beta_{k}\right).$$
(3)

Эволюция операторов α_{*j*}, β_{*k*} дается уравнениями Гейзенберга:

$$\frac{dA}{dt} = i \Big[\hat{H}, A \Big]. \tag{4}$$

После вычисления коммутаторов с учетом взаимодействий только с ближайшими соседями получаются следующие уравнения:

$$i\frac{d\alpha_{j}}{dt} = \alpha_{j} - 8\gamma Z n_{S} p_{p} \sum_{\lambda} (1 - 3\cos^{2}\theta_{\lambda}) \times \left(2S\alpha_{j} + \frac{\sqrt{\sigma S}}{2}\beta_{\lambda} - \alpha_{j}\beta_{\lambda}^{\dagger}\beta_{\lambda}\right),$$

$$i\frac{d\beta_{k}}{dt} = \gamma\beta_{k} + S\sum_{\mu} J_{\mu} \left(\beta_{\mu} + \beta_{-\mu} - 2\beta_{k}\right) - (5)$$

$$- 8\gamma Z n_{S} p_{p} \sum_{\lambda} (1 - 3\cos^{2}\theta_{\lambda}) \times \left(2\sigma\beta_{k} + \frac{\sqrt{\sigma S}}{2}\alpha_{\lambda} - \beta_{k}\alpha_{\lambda}^{\dagger}\alpha_{\lambda}\right),$$

где индексы λ, μ обозначают радиус-векторы по направлению от данного узла к его ближайшим соседям в подсистемах примеси и матрицы.

ПРИБЛИЖЕНИЕ СПЛОШНОЙ СРЕДЫ

Система (5) содержит N нелинейных дифференциальных уравнений для узлов матрицы и $N \cdot n_S$ уравнений для примесных ионов, что делает ее анализ для физических размерностей задачи крайне сложным. Нелинейность системы также ограничивает возможность применения Фурье-образом операторов. Эффективным приемом работы с подобными задачами является переход к пределу сплошной среды [9]. Полагая операторы α_j , β_k непрерывными функциями $\alpha(r_j)$, $\beta(r_k)$ и применяя разложения в ряды Тейлора вида

$$f_{\lambda} \approx f(\vec{r}_{j}) \pm \nabla f \cdot \vec{\lambda} + \frac{1}{2} \frac{\partial^{2} f}{\partial x^{p} \partial x^{q}} \lambda^{p} \lambda^{q}, \qquad (6)$$

уравнения (5) можно преобразовать в систему двух уравнений в частных производных. Учитывая, что примесь распределена в решетке случайным образом, можно усреднить уравнения по углам θ_λ и векторам μ :

$$\left\langle \cos^{2} \theta_{\lambda} \right\rangle = \frac{1}{2}, \quad \sum_{\mu} J_{\mu} \left(\beta_{\mu} + \beta_{-\mu} - 2\beta_{k} \right) \approx$$

$$\approx \sum_{\mu} J_{\mu} \frac{\partial^{2} \beta}{\partial x^{p} \partial x^{q}} \mu^{p} \mu^{q} \approx \left\langle J_{\mu} \frac{\partial^{2} \beta}{\partial x^{p} \partial x^{q}} \mu^{p} \mu^{q} \right\rangle \approx$$

$$\approx \left\langle J_{\mu} \right\rangle a_{0}^{2} n_{S}^{-2/3} \Delta \beta.$$

$$(7)$$

Величина $a_0^2 n_S^{-2/3}$ определяет средний квадрат расстояния между ионами примеси $\langle \mu^2 \rangle$.

Таким образом, уравнения для динамики циклических компонент векторов намагниченности матрицы m и примеси M, которым с точностью до множителя равны введенные операторы спиновых отклонений (2), принимают вид:

$$i\frac{\partial m}{\partial t} = (1+4Sa)m + 2\sigma aM + \frac{\sigma aa_0^2}{8}\Delta M + 4a|M|^2 m,$$

$$i\frac{\partial M}{\partial t} = (\gamma + 4\sigma a)M + Sa_0^2 n_S^{-2/3} \langle J_{\mu} \rangle \Delta M + \qquad (8)$$

$$+ 2Sam + \frac{Saa_0^2}{8}\Delta m + 4a|m|^2 M, \quad a = Z\gamma p_p n_S.$$

Полученная система уравнений для динамики компонент намагниченности в целом соответствует уравнениям Ландау—Лифшица. При учете взаимодействий внутри парамагнитной матрицы первое уравнение дополнится слагаемым вида $p_p\Delta m$, точная структура которого будет определяться кристаллической решеткой матрицы и ориентацией приложенного магнитного поля относительно нее.

БЕГУЩИЕ ВОЛНЫ НАМАГНИЧЕННОСТИ

Уравнения (8) допускают широкий спектр разнообразных решений [10]. С точки зрения управления динамикой магнитных моментов и технологических приложений наибольший интерес представляют решения в виде протяженных и локализованных бегущих волн.

Простейшее решение подобного рода может быть получено в приближении, что намагниченность матрицы совершает однородную прецессию в магнитном поле (первое слагаемое в уравнении для *m*, см. (8)), а эволюция примесных ионов не оказывает на нее влияния. Тогда:

$$m = m_0 \exp\{-i(1+4Sa)t\} = m_0 \exp\{-i\omega t\}, m_0^2 = (\gamma_{\sigma}\sigma)^2 - (M^z)^2,$$
(9)

где амплитуда m_0 в равновесном состоянии определяется функцией Бриллюэна для спина σ . В уравнении для *М* возникает гармоническая неоднородность:

$$i\frac{\partial M}{\partial t} = \left(\gamma + 4\sigma a + 4a\left|m_{0}\right|^{2}\right)M + Sa_{0}^{2}n_{S}^{-2/3}\left\langle J_{\mu}\right\rangle\Delta M + 2Sam_{0}\exp\left\{-i\omega t\right\}.$$
 (10)

Это уравнение допускает решение вида:

$$M = V(\vec{n} \cdot \vec{r} - ct) \exp\left\{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)\right\}, \quad \vec{n} = \frac{\vec{q}}{q}, \quad (11)$$

где *q* — волновой вектор, *с* — скорость распространения огибающей.

Огибающая определяется линейным дифференциальным уравнением:

$$Sa_{0}^{2}n_{S}^{-2/3} \langle J_{\mu} \rangle V'' + i \left(c + 2Sa_{0}^{2}n_{S}^{-2/3} \langle J_{\mu} \rangle q \right) V' + \\ + \left((\gamma - 1) + 4a(\sigma - S) + 4a |m_{0}|^{2} - \\ - Sa_{0}^{2}n_{S}^{-2/3} \langle J_{\mu} \rangle q^{2} \right) V + 2Sam_{0} = 0.$$
(12)

Требование вещественности функции *V* позволяет найти скорость волны:

$$c = -2Sa_0^2 n_S^{-2/3} \langle J_{\mu} \rangle q.$$
 (13)

Сама же огибающая имеет вид:

$$V = A\cos(k(\vec{n} \cdot \vec{r} - ct) + \varphi) - \frac{2an_{S}^{2/3}|m_{0}|}{\langle J_{\mu} \rangle a_{0}^{2}k^{2}},$$

$$k^{2} = \frac{(\gamma - 1) + 4a(\sigma - S) + 4a|m_{0}|^{2}}{Sa_{0}^{2}n_{S}^{-2/3}\langle J_{\mu} \rangle} - q^{2}.$$
(14)

Константы *A*, ф определяются начальным состоянием системы. Постоянный член в полученном решении означает, что взаимодействие с матрицей в отсутствие других возмущений вызывает однородную прецессию намагниченности примесных ионов с частотой ω .

Видно, что существует ограничение на волновое число q, определяемое соотношением $k^2 > 0$:

$$q^{2} < \frac{(\gamma - 1) + 4\gamma p_{p} n_{S} \left((\sigma - S) + |m_{0}|^{2} \right)}{S a_{0}^{2} \langle J_{\mu} \rangle} n_{S}^{2/3}.$$
 (15)

Существуют бегущие волны только достаточно большой длины. Волны малых длин являются неустойчивыми. Увеличение поперечной намагниченности матрицы расширяет диапазон допустимых длин волн.

В частном случае равенства гиромагнитных отношений и спиновых моментов ионов матрицы и примеси выражение для критического волнового числа упрощается:

$$q^{2} < \frac{4\gamma p_{p} |m_{0}|^{2}}{S a_{0}^{2} \langle J_{\mu} \rangle} n_{S}^{5/3}.$$
 (16)

Отсюда следует, что критическая длина волны, при которой она становится неустойчивой, пропорциональна отношению дипольной и обменной энергии взаимодействия в системе. При $\gamma \sim 1$, $S \sim 1/2$, $p_p/\langle J_{\mu} \rangle \sim 0.1$, $a_0 \sim 0.5$ нм, и концентрации примеси порядка 10%, что типично для реализуемых на практике разбавленных полупроводников (Ge : Mn, Si : Mn, GaSb : Mn и др. [11]), оценка характерного минимального значения длины волны составляет около 50 нм при $|m_0|^2 \sim 0.4$.

Из (15) и (16) следует, что если доминирующее взаимодействие в примесной подсистеме носит ферромагнитный характер, то при достаточно большой поперечной намагниченности всегда возможно возникновение бегущих волн. При ослаблении обменного взаимодействия ионов примеси происходит расширение спектра разрешенных длин волн. Напротив, в случае антиферромагнитной связи примесных ионов и их малой концентрации правая часть неравенства (15) всегда будет отрицательной, и волны намагниченности будут неустойчивы независимо от их длины.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены уравнения, описывающие динамику намагниченности разбавленного композита в приближении сплошной среды, во внешнем магнитном поле, с учетом косвенного обменного взаимодействия примесных атомов между собой и дипольного взаимодействия их с парамагнитной матрицей. Показана возможность реализации бегущих волн намагниченности при ферромагнитном характере взаимодействия примеси.

Определен интервал разрешенных волновых чисел, за пределами которого бегущая волна становится неустойчивой. Критическое значение длины волны определяется в первую очередь концентрацией примеси и средним значением энергии обменного взаимодействия.

Регулируя величину поперечной намагниченности матрицы с помощью изменения температуры или напряженности внешнего магнитного поля, возможно сдвигать границу интервала разрешенных длин волн.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации, проект № МК-1422.2020.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hirohata A., Yamada K., Nakatani Yo., Prejbeanu I.-L., Diény B., Pirro P., Hillebrands B. Review on spintronics: Principles and device applications // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 509. P. 166711.
- Kosevich A.M., Ivanov B.A., Kovalev A.S. Magnetic solitons // Physics Reports. 1990. V. 194. P. 117–238.
- Dietl T. A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides // Nature Materials. 2010. V. 9. P. 965–974.
- Gosling T.G., Willis J.R., Bullough R. The energetics of dislocation array stability in strained epitaxial layers // J. Appl. Phys. 1993. V. 73. № 12. P. 8297–8303.
- 5. *Кусраев Ю.Г.* Спиновые явления в полупроводниках // УФН. 2010. Т. 180. № 7. С. 759–773.
- Dietl T., Ohno H. Dilute ferromagnetic semiconductors: Physics and spintronic structures // Rev. Mod. Phys. 2014. V. 86. P. 187–251.
- Chakraborty A., Bouzerar G. Long wavelength spin dynamics in diluted magnetic systems: Scaling of magnon lifetime // J. Magn. Magn. Mater. 2015. V. 381. P. 50–55.
- Holstein T., Primakoff H. Field dependence of the intrinsic domain magnetization of a ferromagnet // Physical Review. 1940. V. 58. P. 1098–1113.
- Диберкин К.Б. Нелинейные волны и солитоны намагниченности в парамагнетике с дипольным взаимодействием // ЖЭТФ. 2018. Т. 154. Вып. 6(12). С. 1151–1159.
- Полянин А.Д. Справочник по линейным уравнениям математической физики. М.: Физматлит, 2001. 576 с.
- Демидов Е.С., Подольский В.В. Новые ферромагнитные полупроводники и сплавы на основе соединений III–V, кремния и германия, синтезированные осаждением из лазерной плазмы // Вестник ННГУ. 2010. № 5(2). С. 288–297.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.15-194.56:620.196.2:539.25

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫДЕЛЕНИЙ ИЗБЫТОЧНЫХ ФАЗ, ОКАЗЫВАЮЩИХ ВЛИЯНИЕ НА МЕЖКРИСТАЛЛИТНУЮ КОРРОЗИЮ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ

© 2021 г. А. Н. Мазничевский^{*a*, *b*, *, Ю. Н. Гойхенберг^{*b*, **}, Р. В. Сприкут^{*a*, ***}}

^аООО "Ласмет", ул. 2-я Павелецкая, 18, ком. 207, Челябинск, 454047 Россия

^bЮжно-Уральский государственный университет (НИУ), просп. В.И. Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия

*e-mail: al.mazn@ya.ru **e-mail: goikhenbergyn@susu.ru ***e-mail: mail@lasmet.ru Поступила в редакцию 24.07.2020 г. После доработки 03.09.2020 г. Принята к публикации 29.10.2020 г.

Проведены электронно-микроскопические исследования выделений карбидов, нитридов, карбоборидов, влияющих на межкристаллитную коррозию (МКК) в сильно окислительных средах хромоникелевых аустенитных сталей с различной концентрацией азота, кремния и микролегированных бором и РЗМ. Установлено, что МКК обусловлена, в основном, выделением при провоцирующем нагреве карбидов или карбоборидов хрома типа Cr₂₃(C,B)₆, в большей мере обедняющих приграничные области хромом, чем нитриды. Низкой скорости коррозии соответствует более низкая плотность дислокаций. Определены концентрации бора и РЗМ, не оказывающие отрицательного влияния на МКК.

Ключевые слова: тонкая структура, межкристаллитная коррозия, азот, кремний, сенсибилизация, скорость коррозии, микролегирование, бор, редкоземельные металлы, карбиды, нитриды, бориды **DOI:** 10.31857/S0015323021030116

введение

Вопрос о механизме влияния таких элементов как кремний, входящий в состав большого числа аустенитных сталей в количестве от 0.2 до 1.0 мас. %, азот, бор и редкоземельные металлы (РЗМ) на межкристаллитную коррозию (МКК) нержавеющих сталей в сильно окислительных средах все еще остается дискуссионным [1–3].

Введение кремния в хромоникелевые нержавеющие стали в качестве легирующего элемента способствует улучшению коррозионной стойкости [3–5]. Вместе с тем повышение содержания кремния ухудшает пластичность сталей при горячей обработке давлением [6]. В то же время малые добавки РЗМ и бора улучшают деформируемость аустенитных сплавов в горячем состоянии [7, 8], но их влияние на коррозионную стойкость изучено недостаточно.

Также следует отметить, что наряду с "безазотистыми" нержавеющими сталями все большее применение находят коррозионностойкие стали легированные азотом и кремнием, обладающие одновременно высокой прочностью, пластичностью, стойкостью против коррозионного растрескивания, износостойкостью и низким коэффициентом трения [9–12].

Целью настоящей работы были электронномикроскопические исследования выделений избыточных фаз, влияющих на коррозионную стойкость хромоникелевых аустенитных сталей с различной концентрацией азота и кремния, а также микролегированных бором и РЗМ.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Выплавлены аустенитные Cr—Ni-стали на основе серийной 03X18H11 с концентрациями кремния от 0.14 до 0.78 мас. %, а также содержащие азот в количестве от 0.16 до 0.30 мас. % и микролегированные бором и P3M (табл. 1). Влияние бора и P3M на коррозионную стойкость стали изучали после фракционной разливки плавок, в ходе которых в один из слитков с концентрацией кремния 0.38 мас. % или азота с концентрацией 0.30 мас. %, вводили бор или P3M. Выплавленные слитки бы-

Столи	Химический состав, мас. %						
Сталь	С	Si	Mn	Cr	Ni	N	*
03X18H11	0.024	0.65	0.95	18.34	11.07	0.05	_
02X18H11ΓC0,14	0.022	0.14	1.02	17.82	11.21	0.05	_
02X18H11ΓC0,38	0.021	0.38	1.00	17.80	11.20	0.04	-
02X18H11ГC0,38P	0.021	0.38	1.00	17.80	11.20	0.04	0.0015 B
02Х18Н11ГС0,38Ч	0.021	0.38	1.00	17.80	11.20	0.04	0.042 Ce
02X18H11ΓC0,78	0.020	0.78	1.02	17.82	11.21	0.05	_
03X18H11ГC0,78	0.030	0.78	1.01	17.80	11.20	0.05	_
03X18H11Γ1A0,16	0.022	0.56	1.35	18.30	11.11	0.16	_
03Х20Н9Г3А0,30	0.025	0.30	3.02	20.26	9.60	0.30	_
03Х20Н9Г3А0,29Р	0.023	0.30	3.02	20.30	9.60	0.29	0.0015B; 0.0024B; 0.01 B
03Х20Н9Г3А0,29Ч	0.025	0.29	3.05	20.23	9.61	0.29	0.016 Y; 0.020Y; 0.037Y

Таблица 1. Химический состав исследованных сталей

Содержание S во всех сталях меньше или равно 0.015, P – 0.014, Ti – 0.03 мас. %. Знаком "*" отмечены микролегирующие элементы.

ли продеформированы методом свободной ковки и прокатки до заготовок требуемого сечения по режимам, использующимся для деформации нержавеющих аустенитных сталей. Заготовки исследуемых нержавеющих сталей подвергали закалке в воду на аустенит от температур 1050 до 1150°С. Провоцирующий нагрев проводили в температурном диапазоне от 500 до 850°С и выдержках от 1 до 100 ч.

Микроструктуру сталей изучали с применением оптического микроскопа Carl Zeiss Axio Observег. Электронно-микроскопические исследования тонкой структуры проводили на тонких фольгах с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEOL 2000EXI при ускоряющем напряжении до 200 кВ. Заготовки фольг диаметром 3 мм и толщиной 1 мм вырезали из образцов после коррозионных испытаний. Идентификацию фазовых составляющих осуществляли в режимах микродифракции и получения светлопольных или темнопольных изображений.

Подготовку образцов для коррозионных испытаний осуществляли в соответствии с ГОСТ 6032–2017 (метод ДУ). Испытания проводили в кипящем 65% водном растворе азотной кислоты в течение 5 циклов (по 48 ч каждый) или более жесткие – в растворе, содержащем 27% HNO₃ и 4 г/л Cr⁺⁶, при температуре кипения. Ионы Cr⁺⁶ вводили в раствор в виде добавки дихромата калия K₂Cr₂O₇. Все испытания осуществляли при постоянном наблюдении за шлифами под микроскопом.

Скорость коррозии определяли по потере массы двух образцов, испытанных параллельно, независимо друг от друга. При этом один из образцов был приготовлен в виде металлографического шлифа для последующего наблюдения под микроскопом за характером травления стали. После испытаний коррозионной стойкости на одном из двух образцов делали поперечный срез, который затем шлифовали и полировали для измерения глубины проникновения межкристаллитной коррозии.

За предельно допустимый (критический) уровень коррозионных потерь принимали скорость коррозии 0.5 мм/год в соответствии с требованиями ГОСТ 6032–2017.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что травление (межкристаллитная коррозия) закаленной "безазотистой" стали типа 03Х18Н11 с пониженным содержанием кремния (0.14 мас. %) происходило как по границам зерен, так и, в основном, по границам двойников. Границы зерен при этом были протравлены слабо и неравномерно. С увеличением содержания кремния до 0.38 мас. %, степень травления границ зерен увеличивается и становится соизмеримой со степенью травления границ двойников. При содержании кремния 0.78 мас. %, границы зерен начинают травиться более интенсивно, чем границы двойников. При этом средняя скорость коррозии сталей (0.20-0.25 мм/год) более чем в 2 раза ниже предельно допустимого уровня коррозионных потерь и не зависит от концентрации кремния.

Электронно-микроскопические исследования состояния границ зерен в закаленных сталях ($T_{3ak} = 1080$ и 1150°С) не выявили на границах зерен избыточных фаз, что коррелирует с высокой коррозионной стойкостью сталей.

Концентрация элемента		Средняя скорость коррозии,	Глубина проникновения	
С, мас. %	Si, мас. %	мм/год	МКК, мм	
0.022	0.14	1.388	0.025	
0.021	0.38	3.327	0.137	
0.020	0.78	5.860	0.192	

Таблица 2. Результаты испытаний коррозионной стойкости закаленных нержавеющих сталей в кипящем растворе 27% HNO₃ + 4 г/л Cr⁺⁶

Для установления влияния содержания кремния на стойкость закаленных образцов к межкристаллитной коррозии в окислительных условиях, испытания ужесточили введением в раствор ионов Cr^{+6} (табл. 2). Видно, что в ужесточенных условиях испытания с ионами Cr^{+6} все образцы показывают высокую склонность к МКК, но наблюдается явная зависимость коррозионного повреждения сталей от содержания кремния. В высококремнистой стали 02X18H11ГC0,78 выпадение зерен с поверхности исследуемых образцов было отмечено уже на первом цикле испытаний, в то время как на образцах с меньшим содержанием кремния (0.14 и 0.38%) только на втором цикле испытаний.

Более важным является исследование коррозионной стойкости нержавеющих сталей в состоянии сенсибилизации после провоцирующего нагрева (табл. 3). Видно, что с возрастанием содержания кремния у стали повышаются коррозионные потери. Так после закалки с 1080°С и провоцирующего нагрева при 650°С в течение 1 ч скорость коррозии увеличивается с 0.190 мм/год у стали содержащей 0.14% кремния до 0.489 мм/год при содержании кремния 0.78%, т.е. в 2.5 раза.

Вместе с тем нельзя не отметить тот факт, что даже при повышенном содержании кремния (0.78 мас. %), но низком содержании углерода (0.020 мас. %) величина коррозионных потерь не

Таблица 3. Результаты испытаний коррозионной стойкости сенсибилизированных (при 650°С, 1 ч) нержавеющих сталей в кипящем 65% растворе азотной кислоты

Кон	центрация	Средняя	
С, мас. %	Si, мас. %	Другое, мас. %	скорость коррозии, мм/год
0.022	0.14	_	0.190
0.021	0.38	_	0.248
0.021	0.38	0.0015 B	2.506
0.021	0.38	0.042 P3M	0.234
0.020	0.78	—	0.489
0.030	0.78	—	16.340

Полужирным шрифтом выделено неудовлетворительное сопротивление МКК.

превышает критической нормы. Увеличение концентрации углерода всего на 0.01 мас. % (сталь 03X18H11ГC0.78) приводит к колоссальному росту скорости коррозии с 0.489 мм/год до 16.340 мм/год, т.е. более чем в 30 раз.

Исследование микроструктуры стали и состояния границ зерен в образцах, прошедших испытания по методу ДУ после провоцирующего нагрева, подтвердило явно неблагоприятное влияние сенсибилизациии на склонность нержавеющей стали к межкристаллитной коррозии в кипящей азотной кислоте. Наблюдается повышенная и практически непрерывная травимость границ зерен в стали с высоким содержанием кремния и меньшее растравливание при низком.

Электронно-микроскопические исследования фольг на просвет показали, что в стали с низкой концентрацией кремния (0.14 мас. %) провоцирующий нагрев после закалки не вызывает заметных изменений состояния границ зерен (рис. 1а), в то время как в стали с повышенным содержанием кремния (0.78 мас. %) провоцирующий нагрев приводит к выделению на границах зерен цепочек или колоний дисперсных частиц избыточной фазы (рис. 16).

Электроннограмма с одного из выделений, обозначенного стрелкой на рис. 16, свидетельствует о том, что оно представляет собой монокристалл и когерентно связано с матрицей. Расчет общей дифракционной картины участка фольги стали 02Х18Н11ГС0,78 (рис. 2) показывает, что элементарная ячейка избыточной фазы почти в три раза больше элементарной ячейки матрицы и имеет, как и аустенитная матрица, ГЦК-решетку. Расчет показал, что кремний практически не изменяет размер элементарной ячейки аустенита вдали от границы зерна, где a = 3.565 Å, и существенно уменьшает параметр решетки (а) в приграничных объемах до 3.530 Å. Параметр решетки проидентифицированной исследуемой фазы, являющейся соединением типа $\mathrm{Cr}_{23}\mathrm{C}_{6},$ составляет 10.615 Å и несколько отличается от параметра решетки карбида Cr₂₃C₆, который равен 10.65 Å.

Полученные результаты согласуются с данными работы [13], в которой изучали влияние содержания кремния (0.09–1.03 мас. %) на стойкость к МКК в азотной и серной кислотах стали 12Х18Н10Т и уста-



Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение состояния границ зерен сталей 02X18H11ГС0,14 (а) и 02X18H11ГС0,78 (б), подвергнутых закалке и провоцирующему нагреву в течение 10 ч при 650°С. На рис. 16 сверху приведена электроннограмма с осью зоны (120), снятая с выделения, обозначенного стрелкой.



Рис. 2. Электроннограмма закаленной стали 02X18H11ГC0,78, подвергнутой провоцирующему нагреву при 650°С в течении 10 ч (а), и ее индицирование (б).

новили пониженную стойкость у образцов, имеющих высокое содержание кремния. Авторы работы считают, что механизм образования таких неравновесных сегрегаций кремния основан на гипотезе накопления примесей вблизи границ из-за движения "вакансионно-примесных атомных комплексов" к границам зерен и фиксации этого состояния при закалке. При этом предполагается, что несовершенство структуры вблизи границ зерен может расти за счет увеличения плотности дислокаций и накопления вакансий. Это было показано в работе [14], где в стали 03X18H11 с

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 4 2021

Концентрация элемента		Температура	Средняя скорость	
С, мас. %	N, мас. %	аустенитизации, °С	коррозии, мм/год	
0.025	0.20	1050	0.252	
0.025	0.50	1100	0.217	
0.030	0.27	1050	0.382	
0.050	0.27	1100	0.204	
0.0(0	0.22	1050	6.706	
0.000	0.25	1100	7.400	
0.052	0.21	1050	7.202	
0.032 0.21	0.21	1100	6.357	
0.027	0.16	1050	1.023	
0.037	0.10	1100	0.716	

Таблица 4. Результаты испытаний коррозионной стойкости закаленных и сенсибилизированных (при 650°С, 1 ч) нержавеющих сталей с разной концентрацией азота и углерода в кипящем 65% растворе азотной кислоты

низким содержанием кремния (менее 0.1 мас. %) дислокации расположены в виде равномерно распределенных ячеек по телу и у границ зерен, а в высококремнистых сталях с 0.8% Si, наблюдаются компланарные скопления дислокаций вдоль границ зерен, и их количество в два раза больше, чем в объеме зерна.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод, что в Cr–Ni-сталях с низким содержанием углерода при концентрации кремния на верхнем пределе (0.78 мас. %) после закалки от 1080°C в процессе последующего нагрева при 650°C по границам зерен выделяются соединения типа $Cr_{23}C_6$ с измененным параметром решетки (несоответствие составляет ~0.33%), что обусловлено вхождением в состав карбида некоторого количества кремния, имеющего меньший атомный радиус чем у хрома (1.18 и 1.28 Å соответственно).

Эти включения имеют определенную ориентационную связь с прилегающим слоем матрицы. Когерентная связь избыточной фазы с аустенитом становится возможной благодаря уменьшению параметра решетки аустенита в непосредственной близости от карбидных включений с 3.565 до 3.530 Å (т.е. примерно на 1%), при этом появляется кратность (равная трем единицам) параметров решетки карбида и аустенита. Уменьшение параметра решетки аустенита в узкой приграничной зоне свидетельствует о расслоении твердого раствора. Кремний, как горофильный элемент, концентрируясь на границах зерен и растворяясь в матрице по типу замешения, уменьшает параметр решетки аустенита, создавая твердый раствор "матрица-кремний" определенного и постоянного состава. От содержания кремния в стали и предварительной термической обработки (температуры нагрева, времени выдержки и т.п.) зависит ширина слоя аустенита с уменьшенным параметром решетки, т.е. степень развития расслоения

аустенита — состояния, определяющего готовность к выделению избыточной фазы по границам зерен.

Стали с повышенным содержанием азота (0.16–0.30 мас. %) и низкой концентрацией углерода (менее или равном 0.03 мас. %) обладают высокой коррозионной стойкостью при испытаниях по методу ДУ в кипящем 65% растворе азотной кислоты (табл. 4). При увеличении содержания углерода до 0.037; 0.052 и 0.060 мас. % в той же системе легирования скорость коррозии возрастает до 6–7 мм/год (табл. 4).

Электронно-микроскопические исследования свидетельствуют о том, что высокая коррозионная стойкость характеризуется меньшей плотностью дислокаций, и это особенно четко обнаруживается при рассмотрении приграничных зон и когерентных границ двойников (рис. 3). Дислокации при этом распределены неравномерно, образуя ячеистую структуру (рис. 3а, 3б). В то же время в стали 06Х20Н9ГЗА0.23 с высоким содержанием углерода и пониженной коррозионной стойкостью наблюдается повышенная плотность дислокаций (рис. 3в). Повышенная плотность дислокаций, дефекты укладки атомов и поля микронапряжений вокруг них являются термодинамически выгодными местами для размещения (сегрегации) большого количества примесных атомов, в частности, углерода (по принципу атмосфер Котрелла). Это приводит к образованию, как локальных электрохимических ячеек с избирательным растворением активных анодных участков, так и к облегчению образования карбидов хрома и обеднению хромом твердого раствора.

Для установления температурно-временной области склонности азотистой стали 03Х20Н9Г3А0.30 к межкристаллитной коррозии строили диаграмму Ролласона после провоцирующего нагрева при различных температурах и испытаниях в кипя-



Рис. 3. Тонкая структура сталей 03Х20Н9ГЗА0.30, имеющей высокую (а, б), и 06Х20Н9ГЗА0.23, имеющей низкую (в) коррозионную стойкость. Режим термической обработки образцов: а, в – закалка 1050°С, 30 мин, вода + нагрев 650°С, 1 ч, воздух; б – закалка 1100°С, 30 мин, вода + нагрев 650°С, 1 ч, воздух.



Рис. 4. Область склонности к межкристаллитной коррозии в кипящем 65% растворе азотной кислоты сенсибилизированных сталей 03Х18Н11 (ограничена штриховой кривой) и 03Х20Н9ГЗА0.30 (сплошной); точки обозначают экспериментальные данные для стали 03Х20Н9ГЗА0.30, где ○ скорость коррозии менее 0.3 мм/год; (●) скорость коррозии менее 0.5 мм/год; (●) скорость коррозии более 0.5 мм/год.

щем 65% растворе азотной кислоты (рис. 4). На ней показано, что после провоцирующего нагрева в течение 1 ч при 650°С, скорость коррозии стали 03Х20Н9ГЗА0.30 составляет 0.22 мм/год. При этом глубина проникновения межкристаллитной коррозии достигает 20 мкм. Сравнение сталей 03Х20Н9ГЗА0.30 и 03Х18Н11 свидетельствует о том, что критическое время выдержки стали, содержащей азот, увеличивается до 16 часов при температуре 650°С, и положение всей области склонности этой стали к межкристаллитной коррозии смещается вправо в область больших выдержек. Нагрев при 600 и 650°C в течение 100 ч вызывает сенсибилизацию и скорость коррозии при этом увеличивается до 1.0-1.5 мм/год, а в структуре стали обнаруживаются избыточные фазы — карбиды и нитриды хрома.

С понижением температуры нагрева до 550°С при сточасовой выдержке происходит выделение значительно большего количества карбидов, чем нитридов, что приводит к увеличению глубины проникновения межкристаллитной коррозии выше 70 мкм и увеличению скорости коррозии до 12 мм/год.

Столи	I	Концентрация эл	Средняя скорость		
Сталь	С, мас. %	N, мас. %	Другое, мас. %	коррозии, мм/год	
03Х20Н9 Г3А0.30	0.025	0.30	-	0.252	
03Х20Н9 ГЗА0.29Р			0.0015 B	0.275	
	0.023	0.29	0.0024 B	0.332	
			0.01 B	1.328	
			0.02 P3M	0.189	
03Х20Н9 Г3А0.29Ч	0.025	0.29	0.016 Y	0.220	
			0.020 Y	0.230	
			0.037 Y	0.220	

Таблица 5. Влияние микролегирования бором и РЗМ на коррозионную стойкость стали 03Х20Н9Г3А0.30 в кипящем 65% растворе азотной кислоты

Разделить непосредственное влияние на межкристаллитную коррозию карбидов и нитридов не представляется возможным. Однако, по-видимому, основная роль в возникновении и развитии МКК принадлежит карбидам хрома, о чем свидетельствует тот факт, что, когда выделяются нитриды при температурах выше 750°С скорость коррозии оказывается очень низкой (после сточасовой выдержки при 750°С всего 0.4 мм/год). В то же время при провоцирующем нагреве в течение 100 ч при 550°С, когда преимущественно выделяются карбиды хрома, скорость коррозии оказыва-



Рис. 5. Выделения по границам зерен стали, содержащей 0.01 мас. % бора, после закалки от 1080°С и 10 ч выдержки при 650°С.

ется очень высокой (12 мм/год). Это обусловлено тем, что стехиометрически в карбиды $Cr_{23}C_6$ хром входит в значительно большем количестве, чем в нитриды Cr_2N . Это приводит к большему обеднению приграничных областей хромом и большему развитию межкристаллитной коррозии.

При коррозионных испытаниях сенсибилизированных азотистых аустенитных сталей, микролегированных бором или редкоземельными металлами, было установлено, что введение этих элементов в малых количествах (бора до 0.0024 мас. %, а РЗМ до 0.037 мас. %) не оказывает отрицательного влияния на МКК. При таких малых добавках бора и РЗМ в сталь 03Х20Н9Г3А0,30 коррозионные потери при испытаниях по методу ДУ составляют не более 0.35 мм/год (табл. 5). Однако при увеличении концентрации бора до 0.01 мас. %, скорость коррозии возрастает до 1.328 мм/год, и границы зерен растравливаются в большей мере. В то же время при микролегировании хромоникелевых аустенитных сталей большими количествами РЗМ у границ зерен сохраняется низкая травимость. Оказалось, что при микролегировании 0.01 мас. % бора на границах зерен нержавеющей стали после провоцирующего нагрева четко выявляется избыточная фаза (рис. 5).

Расчет электроннограмм, снятых с частиц этой избыточной фазы (отмечены стрелкой), позволяет идентифицировать их как карбобориды типа $Cr_{23}(C,N,B)_6$ и бориды Cr_3B_4 . Выделение значительных количеств карбоборидов $Cr_{23}(C,N,B)_6$ и боридов Cr_3B_4 , образующих практически непрерывную прослойку между зернами, существенно обедняет приграничные участки хромом, что приводит к увеличению скорости межкристаллитной коррозии при повышенной концентрации бора.

выводы

1. Уменьшение концентрации кремния в Cr–Ni аустенитных сталях с 0.78 до 0.14 мас. % повышает коррозионную стойкость сталей в закаленном и, особенно, сенсибилизированном состоянии. Показано, что низкая коррозионная стойкость сенсибилизированной стали обусловлена выделением на границах зерен карбидов $Cr_{23}C_6$, а увеличение концентрации кремния до 0.78 мас. % интенсифицирует этот процесс, сопровождающийся расслоением аустенита на обеденный и обогащенный кремнием твердый раствор.

2. Определены условия стойкости азотистой Cr—Ni-стали 03Х20Н9ГЗА0.30 к межкристаллитной коррозии. Установлено, что основную роль в возникновении МКК играют выделяющиеся при сенсибилизации карбиды хрома, в большей мере обедняющие приграничные области хромом, чем нитриды.

3. Установлено, что микролегирование азотистой аустенитной стали даже малыми количествами бора (0.01 мас. %) приводит при провоцирующем нагреве к резкому ухудшению ее стойкости к межкристаллитной коррозии в связи с выделением по границам зерен непрерывной прослойки боридов Cr_3B_4 и карбоборидов типа $Cr_{23}(C,N,B)_6$, что существенно обедняет приграничные участки хромом и увеличивает скорость коррозии. Напротив, микролегирование аналогичной Cr–Ni-стали более высокими количествами РЗМ (0.037 мас. %) не ухудшает ее коррозионную стойкость.

4. Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что высокая коррозионная стойкость реализуется при низкой плотности образующих ячеистую микроструктуру неравномерно распределенных дислокаций, в то время как при повышенной плотности дислокаций поля микронапряжений вокруг них оказываются термодинамически выгодными местами для сегрегации большого количества примесных атомов, что приводит к возникновению как локальных электрохимических ячеек с избирательным растворением активных анодных участков, так и к облегчению образования карбидов хрома и обеднению хромом твердого раствора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Науменко В.В. Влияние азота и кремния на механические и коррозионные свойства низкоуглеродистой аустенитной стали для применения в сильноокислительных средах / Дис. ... канд. техн. наук: 05.16.01. М.: Центр. науч.-исслед. ин-т чер. металлургии им. И.П. Бардина, 2012. 162 с.

- Robin R., Miserque F., Spagnol V. Correlation between composition of passive layer and corrosion behavior of high Si-containing austenitic stainless steels in nitric acid // J. Nuclear Materials. 2008. V. 375. № 1. P. 65–71.
- 3. *Wilde B.E.* Influence of Silicon on the Intergranular Corrosion Behavior of 18Cr−8Ni Stainless Steels // Corrosion Science. 1988. V. 44. № 10. P. 699–704.
- 4. *Каспарова О.В.* Особенности межкристаллитной коррозии кремнийсодержащих аустенитных нержавеющих сталей // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 5. С. 475–481.
- 5. *Ningshen S., Mudali U.K., Amarendra G., Raj B.* Corrosion assessment of nitric acid grade austenitic stainless steels // Corrosion Science. 2009. V. 51. № 2. P. 322–329.
- Huang K., Logé R.E. Microstructure and flow stress evolution during hot deformation of 304L austenitic stainless steel in variable thermomechanical conditions // Materials Science and Engineering 2018. V. 711. P. 600–610.
- 7. *Приданцев М.В.* Влияние примесей и редкоземельных элементов на свойства сплавов. М.: Металлургиздат, 1962. 208 с.
- 8. Ланская К.А. Жаропрочные стали. М.: Металлургия, 1969. 247 с.
- Goykhenberg Yu.N., Zhuravlev L.G., Mirzayev D.A., Zhuravleva V.V., Silina Ye.P., Vnukov V.Yu. Corrosion cracking, Structure and Properties of Hardened Cr– Mn austenitic Steels with Nitrogen // The Physics of Metals and Metallography. 1988. V. 65. № 6. P. 83–89.
- Коршунов Л.Г., Гойхенберг Ю.Н., Черненко Н.Л. Влияние кремния на структуру, трибологические и механические свойства азотсодержащих Cr–Mn аустенитных сталей // ФММ. 2003. Т. 96. № 3. C. 100–110.
- Мушникова С.Ю., Костин С.К., Сагарадзе В.В., Катаева Н.В. Структура, свойства и сопротивление коррозионному растрескиванию азотсодержащей аустенитной стали, упрочненной термомеханической обработкой // ФММ. 2017. Т. 118. № 11. С. 1223–1235.
- Сагарадзе В.В., Катаева Н.В., Кабанова И.Г., Афанасьев С.В., Павленко А.В. Влияние температуры ударно-волнового воздействия на структурно-фазовые превращения азотистой аустенитной стали Cr–Mn–Ni // ФММ. 2020. Т. 121. № 7. С. 750–756.
- Solntsev Yu.P., Ermakov B. S., Malikov S.O. Role of Si in the formation of the corrosion resistance of austenitic materials for cryogenic engineering // Russian Met. (Metally). 2008. V. 2. P. 133–137.
- Ермаков Б.С., Солнцев Ю.П. Межкристаллитная коррозия как главный фактор повышенного разрушения оборудования, изготовленного из аустенитных сталей // Балтийский металлы. 2000. № 2. С. 18–21.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.71'3:548.73

МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА АЛЮМИНИЯ В МЕДИ

© 2021 г. Т. Ф. Григорьева^{*a*, *}, С. А. Петрова^{*b*}, С. А. Ковалева^{*c*}, Т. Ю. Киселева^{*d*}, С. И. Жолудев^{*e*}, С. В. Восмериков^{*a*}, Т. А. Удалова^{*a*, *f*}, Е. Т. Девяткина^{*a*}, С. Н. Поляков^{*e*}, Н. З. Ляхов^{*a*}

^аИнститут химии твердого тела СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 Россия

^bИнститут металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

^сОбъединенный институт машиностроения НАНБ, ул. Академическая, 12, Минск, 220072 Республика Беларусь

^d Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет,

Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^е Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,

ул. Центральная, 7а, Троицк, 108840 Россия

^fНовосибирский государственный технический университет, пр. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073 Россия

**e-mail: grig@solid.nsc.ru* Поступила в редакцию 23.10.2020 г. После доработки 16.11.2020 г. Принята к публикации 16.11.2020 г.

Методом рентгеноструктурного анализа проведено исследование механохимического формирования твердого раствора в системе Cu–10 мас. % Al. Показано, что образование твердого раствора происходит через интерметаллические соединения CuAl₂ и Cu₉Al₄, которые в ходе механической активации взаимодействуют с оставшейся медью с образованием твердого раствора алюминия в меди, Cu(Al). В заданных условиях механической активации в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице формируется двухфазный продукт механохимического синтеза, 90 мас. % Cu(Al) + 10 мас. % Cu₉Al₄. Показано, что максимально достигаемая концентрация Al в твердом растворе составляет 7.4 мас. %, уровень микронапряжений твердого раствора составляет ~1%, размер областей когерентного рассеяния достигает 35–40 нм.

Ключевые слова: механохимический синтез, интерметаллические соединения, твердые растворы, медь, алюминий, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0015323021030062

введение

Современное машиностроительное производство зависит от срока службы отдельных деталей нагруженных узлов трения (подшипники, втулки, вкладыши и др.), потеря работоспособности которых в процессе эксплуатации в большинстве случаев связана с изнашиванием их составных элементов. Наиболее остро проблема повышения надежности и безопасности стоит для узлов трения при работе в условиях высоких удельных механических и тепловых нагрузок, в том числе при ограниченной смазке или ее отсутствии, абразивного изнашивания, возникающих при эксплуатации машин и механизмов в экстремальных средах (холод, вакуум, агрессивная среда, др.). Решение данной проблемы постоянно требует особого внимания к развитию и совершенствованию как технологий получения антифрикционных покрытий и восстановления высоконагруженных деталей узлов трения, так и создания антифрикционных композиционных материалов, обладающих сочетанием высокой износостойкости и антифрикционных свойств, стабильных в широком температурном диапазоне.

Металлические антифрикционные материалы с мягкой основой и твердыми включениями являются наиболее востребованными в машиностроении благодаря высоким износостойкости и теплопроводности и низкому коэффициенту трения. Антифрикционные материалы на основе меди наиболее актуальны для стальных деталей машин, поскольку пара Fe—Cu имеет положительную энтальпию смешения, в результате чего на контактных поверхностях в процессе трения не могут образовываться какие-либо интерметаллические соединения.

В последние годы для повышения износостойкости материалов, кроме традиционных карбидов, боридов, оксидов, характеризующихся низкой смачиваемостью металлами, используются интерметаллиды и твердые растворы того же элементного состава, что и мягкая матрица.

Одним из эффективных способов получения интерметаллических соединений (ИМС) и твердых растворов является механохимический синтез [1–4]. Известно, что формирование монофазных продуктов в ходе механической активации (МА) металлических систем маловероятно, поскольку теплоты образования ИМС невысоки и близки друг к другу [5–7]. Ранее проведенные исследования показали, что наибольшая микротвердость характерна для твердых растворов, и введение их в мягкую матрицу того же элементного состава обеспечивает хорошую смачиваемость частиц твердого раствора, существенно лучше, чем у карбидов, боридов и др. [8, 9].

Целью данной работы является рентгеноструктурное изучение эволюции фазового состава продуктов механохимического синтеза в системе Cu–10 мас. % Al.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве материалов использовали порошки меди марки ПМС 1 (ГОСТ 4960–75) с размером частиц ~45 мкм и алюминия марки ПА-4 (ГОСТ 6058–73) с размером частиц ~45 мкм. Механохимический синтез проводили в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице АГО с водяным охлаждением в атмосфере аргона [10]. Объем барабана 250 см³, диаметр шаров 5 мм, загрузка шаров 200 г, навеска обрабатываемого образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~1000 об./мин.

Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре Empyrean Panalytical (Cu $K\alpha$ излучение, позиционно-чувствительный детектор PIXcel3D, шаг $\Delta 2\theta = 0.026^\circ$, время в точке 100 с). Фазовый состав и кристаллическая структура образца определены по данным рентгеновской дифракции с использованием программного пакета DIFFRAC^{plus}: EVA [11] и базы данных Международного центра дифракционных данных (ICDD) PDF4 [12]. Параметры элементарных ячеек сосуществующих фаз уточняли методом наименьших квадратов с использованием программы Celref [13]. Количественный фазовый анализ проводили по результатам полнопрофильного анализа по методу Ритвельда [14] с использованием программного пакета DIFFRAC^{plus}: TOPAS [15]. Микроструктурные характеристики (размер областей когерентного рассеяния L и микронапряжения є) оценивали с использованием "дубль-Фойгт" (double Voigt) методологии. Для разделения вкладов в уширение пиков от L использовали

функцию Лоренца, от микронапряжений є – функцию Гаусса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно равновесной диаграмме состояния системы Cu-Al (рис. 1), область твердых растворов на основе меди (а-фаза) простирается до 9.4 мас. % Al [16]. В твердом состоянии имеют место несколько эвтектоидных и перитектоидных превращений. В эвтектоидной точке содержание алюминия составляет 15.4 мас. %. Существование α_2 -фазы объясняет аномальный ход температурной кривой удельной теплоемкости при температуре около 300°С, наблюдаемый в однофазных (а) и двухфазных сплавах. В области концентрации 9-16 мас. % Аl предполагается существование еще одной стабильной фазы – χ , образующейся по эвтектоидной реакции при температуре 363°С и содержании алюминия в эвтектоидной точке ~11.2 мас.%. Твердый раствор на основе CuAl₂ (θ-фаза) образуется с участием жидкой фазы.

Фаза α (твердый раствор на основе меди) охватывает широкую область составов, причем с повышением температуры растворимость алюминия в меди понижается: при температурах 500, 700, 800 и 900°С она составляет 9.4, 8.8, 8.2 и 7.8 мас. % соответственно. Фаза α имеет гранецентрированную кубическую решетку, аналогичную решетке чистой меди. Параметр *a* увеличивается с повышением содержания алюминия: от 0.3615 нм (PDF4 #00-004-0836) для чистой меди до 0.3624 нм для содержания 5.65 ат. % Al (PDF4 #01-074-5169), 0.3662 нм для 15 ат. % Al (PDF4 #04-004-5537) и 0.3670 нм для 22 ат. % Al (PDF4 #04-006-6355) [12] (рис. 2).

Известно, что во взаимодействующих системах твердого и жидкого металлов в первую очередь формируется фаза с наибольшим содержанием легкоплавкой компоненты [17, 18]. Установлено, что механохимическое взаимодействие в таких системах также начинается с образования фазы с наибольшим содержанием легкоплавкой компоненты [19–21]. Для металлических систем с более высокими температурами плавления при механохимическом взаимодействии большую роль, кроме агрегатного состояния вешества, начинает играть величина энтальпии образования интерметаллических соединений. Показано, что первой формируется фаза с наибольшей энтальпией образования [22-24]. Для интерметаллических соединений CuAl₂ и Cu₉Al₄ экспериментально полученные энтальпии образования равны -10 кДж/моль и -16 кДж/моль соответственно [25, 26]. Расчетная энтальпия смешения твердого раствора алюминия в меди в системе Cu-10 мас. % Al составляет ~5.5 кДж/моль [5-7]. Следовательно, можно ожидать, что в ходе механохи-



Рис. 1. Равновесная диаграмма состояния системы Cu-Al [16].

мического формирования твердого раствора Cu(Al) в первую очередь должны появиться ИМС $CuAl_2$ и Cu_9Al_4 .

Представленные на рис. 3 результаты рентгенографического исследования фазового состава продуктов механической активации в ходе синтеза твердого раствора в системе Cu–10 мас. % Al свидетельствуют о том, что формирование твердого раствора алюминия в меди проходит через промежуточные интерметаллические соединения этой системы. Так, уже после 40 с механической активации в системе появляются интерметаллические соединения Cu_9Al_4 (около 9 мас. %) и $CuAl_2$ (около 1 мас. %). Микронапряжения оставшейся меди (~80%) невелики и составляют 0.3%, параметр кристаллической решетки практически сохраняется на уровне, характерном для чистой меди.

Увеличение времени МА до 2 мин ведет к существенному уменьшению количества меди, росту содержания обоих ИМС и появлению фазы твердого раствора алюминия в меди (табл. 1). Раз-



Рис. 2. Концентрационная кривая содержания алюминия в твердом растворе Cu(Al) по данным [12].



Рис. 3. Дифрактограммы системы Cu–10 мас. % Al после MA в течение: a - 40 c, 6 - 2 мин; B - 4 мин, r - 8 мин.

Фаза		Параметры	решетки, нм	Содержание	ε, %
	110.10.	а	С	фазы, мас. %	
Cu	Fm-3m	0.36170(2)		24.1(7)	0.68
Al	Fm-3m	0.40440(7)		~0.1(2)	—
Cu ₉ Al ₄	<i>P</i> -43 <i>m</i>	0.87109(6)		27.0(6)	—
CuAl ₂	I4/mcm	0.6063	0.4872	3.4(1)	—
Cu(Al)	Fm-3m	0.3640(1)		45.4(9)	1.75

Таблица 1. Фазовый состав и рентгеноструктурные параметры продуктов механохимического синтеза в системе Cu–10 мас. % Аl после MA в течение 2 мин

ложение дифракционного рефлекса (111) с учетом фаз меди, интерметаллида Cu_9Al_4 и твердого раствора алюминия в меди (рис. 4а–4в) при различных временах МА подтверждает высокую концентрацию интерметаллида и твердого раствора в продуктах механохимического синтеза уже после 2 мин МА. Необходимо отметить, что микронапряжения меди растут в ходе активации, в то время как образующийся твердый раствор Cu(Al) характеризуется изначально высоким уровнем микронапряжений.

При увеличении времени МА до 4 мин содержание твердого раствора существенно возрастает (рис. 4б). Данные табл. 2 свидетельствуют о полном расходовании CuAl₂, наиболее вероятно, на механохимическое формирование Cu₉Al₄ при взаимодействии с медью.

ИМС Cu_9Al_4 также взаимодействует с медью, в результате чего образуется твердый раствор Cu(Al) и существенно снижается содержание меди. Необходимо отметить, что микронапряжения образующегося твердого раствора уменьшаются, а оставшейся меди — продолжают возрастать.

После 8 мин МА содержание интерметаллида Cu_9Al_4 в системе уменьшается до ~10 мас. %, и основной фазой в продуктах синтеза становится твердый раствор (~90 мас. %) (рис. 4в). Уровень микронапряжений твердого раствора составляет ~1%, размеры областей когерентного рассеяния — 35—40 нм. Дальнейшее увеличение времени МА не приводит к существенным изменениям концентрации твердого раствора.

Содержание алюминия в твердом растворе (X_{Al}) , определенное с использованием концентрационной кривой (рис. 2) и данных рентгеноструктурного анализа (табл. 3), равно 15.7 ат. % (или 7.4 мас. %), т.е. предельной растворимости (9.4 мас. %) не достигает.

Таким образом, механохимическое формирование твердого раствора Cu(Al) осуществляется за короткие времена и идет через образование интерметаллических соединений Cu₉Al₄ и CuAl₂, взаимодействующих с Cu в условиях высокоэнергетического воздействия в планетарной шаровой мельнице. Конечный продукт механохимического синтеза представляет собой смесь двух фаз: 90 мас. % твердого раствора и 10 мас. % Cu_oAl₄. В



Рис. 4. Рефлекс (111) после МА системы Cu–Al в течение: 2 мин (а), 4 мин (б), 8 мин (в). $1 - \text{Cu}, 2 - \text{Cu}_9\text{Al}_4$, 3 - Cu(Al), 4 -аппроксимирующая кривая.

Фаза	Пр. гр.	Параметр решетки а, нм	Содержание фазы, мас. %	ε, %
Cu	Fm-3m	0.3617	5.8(9)	1.16
Cu ₉ Al ₄	<i>P</i> -43 <i>m</i>	0.8706	21.6(4)	—
Cu(Al)	Fm-3m	0.3644	72.5(9)	1.30

Таблица 2. Фазовый состав и рентгеноструктурные параметры продуктов механохимического синтеза в системе Cu–10% Al после MA в течение 4 мин

Таблица 3. Рентгеноструктурные параметры продуктов механохимического синтеза в ходе МА системы Cu– 10 мас. % (20.7 ат. %) Al

Время МА	<i>а</i> _{Си} , нм	ε _{Cu} , %	$a_{\mathrm{Cu(Al)}}$, нм (X_{Al})	$\epsilon_{Cu(Al)}$ %
40 c	0.3615	0.29	_	_
2 мин	0.3617	0.68	0.3640 (10 ат. %)	1.75
4 мин	0.3617	1.16	0.3644 (11.4 ат. %)	1.30
8 мин	_	_	0.3655 (15.7 ат. %)	1.04

твердом растворе концентрация алюминия в меди достигает 7.4 мас. %.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов РФФИ № 20-53-00037 и БРФФИ № Т20Р-037.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Feng Li, Ishihara K.N., Shingu P.H. The Formation of Metastable Phases by Mechanical Alloying in the Aluminum and Copper System // Metallurgical Transactions A. 1991. V. 22A. P. 2850.
- Kahtan S. Mohammed, Haider T. Naeem, Siti Nadira Iskak. Study of the feasibility of producing Al−Ni intermetallic compounds by mechanical alloying // ΦMM. 2016. № 8. C. 823–832.
- Schwarz R.B., Srinivasan S., Desch P.B. Synthesis of metastable aluminum-based intermetallics by mechanical alloying // Mater. Sci. Forum. 1992. V. 88–90. P. 595–602.
- D'Angelo L., Ochoa J., González G. Comparative study for the formation of the NiAl, TiAl, FeAl intermetallic compounds by mechanical alloying // J. Metastable and Nanocryst. Mater. 2004. V. 20–21. P. 231–236.
- Miedema A.R. On the heat of formation of solid alloys(II) // J. Less-Common Met. 1976. V.46. P.67–83. https://doi.org/10.1016/0022-5088(76)90180-6
- Miedema A.R., de Chatel P.F., de Boer F.R. Cohesion in alloys – fundamentals, of a semi-empirical model // Physica B. 1980. V. 100. P. 1–28. https://doi.org/10.1016/0378-4363(80)90054-6
- Bakker H. Miedema's semi-empirical model for estimating enthalpies in alloys // Mater. Sci. Briefings. 1988. V. 1. P. 1–80.
- 8. Григорьева Т.Ф., Ковалева С.А., Жорник В.И., Восмериков С.В., Витязь П.А., Ляхов Н.З. Медно-оло-

вянные материалы триботехнического назначения // ФХОМ. 2019. № 6. С. 79–86.

- Ковалева С.А., Витязь П.А., Григорьева Т.Ф. Механохимический подход к увеличению микротвердости металлических триботехнических материалов / Глава в моногр. Актуальные проблемы прочности под редакцией члена-корр. НАН Беларуси В.В. Рубаника. Молодечно: Типография "Победа", 2020. Гл. 16. С. 178–189.
- Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1986. 302 с.
- 11. DIFFRAC^{plus}: *EVA*. Bruker AXS GmbH, Ostliche. Rheinbruckenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany. 2008.
- 12. Powder Diffraction File PDF4+ ICDD Release 2020.
- 13. *Laugier J., Bochu B.* LMGP-Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments. ENSP. Grenoble: Lab. Materiaux genie Phys., 2003.
- Rietveld H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures // J. Appl. Crystallogr. 1969. V. 2. P. 65–71.
- DIFFRAC^{plus}: *TOPAS*. Bruker AXS GmbH, Ostliche. Rheinbruckenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany. 2006.
- 16. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. В 3 т.: Т. 1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.
- Савицкий А.П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами. Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1991. 184 р.
- Тихомирова О.И., Пикунов М.В., Марчукова И.Д., Точенова И.Н., Изотова И.П. Исследование структурных превращений при затвердевании медногаллиевых сплавов // Физико-химическая механика материалов. 1969. Т. 5. № 4. С. 455–458.

- Григорьева Т.Ф., Анчаров А.И., Баринова А.П., Цыбуля С.В., Ляхов Н.З. Структурные превращения при механохимическом взаимодействии твердых металлов с жидкими // Физика металлов и металловедение. 2009. Т. 107. № 5. С. 490–499.
- Григорьева Т.Ф., Ковалёва С.А., Баринова А.П., Витязь П.А., Ляхов Н.З. Изучение взаимодействия механохимически полученных твердых растворов Cu–In с жидким галлием и структуры металлических цементов на их основе // ФММ. 2011. Т. 111. № 1. С. 47–53.
- Григорьева Т.Ф., Ковалёва С.А., Баринова А.П., Шепеляк В., Витязь П.А., Ляхов Н.З. Особенности металлических цементов, образующихся при взаимодействии механохимически синтезированных медных сплавов с жидким галлием и его эвтектиками. Изучение взаимодействия композитов Cu/Bi с жидким галлием // ФММ. 2011. Т. 111. № 3. С. 266–271.
- Григорьева Т.Ф., Баринова А.П., Иванов Е.Ю., Болдырев В.В. Влияние энтальпии смешения системы на ход образования твердых растворов при механическом сплавлении // Докл. АН. 1996. Т. 350. № 1. С. 59-60.
- 23. Григорьева Т.Ф., Корчагин М.А., Баринова А.П., Болдырев В.В. Роль промежуточных интерметаллидов при механохимическом синтезе первичных твердых растворов // Химия в интересах устойчивого развития. 1999. Т. 7. № 5. С. 505–509.
- 24. Григорьева Т.Ф., Баринова А.П., Ляхов Н.З. Механохимический синтез интерметаллических соединений // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 1. С. 52–71.
- Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Гос. Изд-во физ.-мат. лит-ры, 1959. Т. 1. 755 с.
- 26. Синельникова В.С., Подергин В.А., Речкин В.Н. Алюминиды. Киев: Наукова Думка, 1965. 242 с.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 538.91:548.734

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ Pd–In–Ru–H

© 2021 г. О. В. Акимова^{*a*, *}, Р. Д. Светогоров^{*b*}

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 2, Москва, 119991 Россия ^bНИЦ "Курчатовский институт", пл. Академика Курчатова, д. 1, Москва, 123182 Россия *e-mail: akimova@physics.msu.ru Поступила в редакцию 09.09.2020 г. После доработки 02.12.2020 г. Принята к публикации 16.12.2020 г.

Методами рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения и сканирующей электронной микроскопии выполнено комплексное исследование структурно-фазового состояния гидрированного мембранного сплава на основе палладия. Рассмотрены флуктуации фазового состава после внедрения водорода в металлическую систему. В сплаве выявлены области гидридной (β)-фазы и разбавленного твердого раствора водорода (α -фазы). Определены процессы, реализующиеся в кристаллической решетке в течение $\beta \leftrightarrow \alpha$ -превращений. Проведен анализ развития дефектов и изменений среднеквадратичного смещения атомов сплава в результате взаимодействия материала с окклюдированным водородом.

Ключевые слова: рентгеновская дифракция, рентгеноструктурные исследования, синхротронное излучение, металлические диффузионные фильтры на основе палладия

DOI: 10.31857/S0015323021040021

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе палладия обладают уникальной способностью избирательно сепарировать водород из водородсодержащих газовых смесей [1-5], что, с одной стороны, обусловило их востребованность при получении водорода высокой степени чистоты диффузионными способами, а с другой актуализировало выявление закономерностей модификации структурного состояния мембранных сплавов при обратимом водородном легировании [4, 5].

Известно, что при гидрировании в кристаллической решетке металлов и сплавов могут возникнуть две модификации внедрения водорода: богатая водородом β-фаза и α-разбавленный твердый раствор водорода [3-5]. Размерное несоответствие параметров элементарных ячеек этих фаз, так называемый зазор несмешиваемости [4, 5], порождает при гидрировании металлических систем огромное множество дефектов первого рода (вакансии, кластеры, дислокационные петли малого радиуса [6-8]) и массив геометрически необходимых системе дислокаций [7, 9]. Различное химическое сродство палладия и атомов легирования к водороду инициирует сложные диффузионные процессы и развитие иерархических подсистем дефектов [10]. Настоящая работа, являясь продолжением изучения фазовых превращений в гидрированном из газовой среды мембранном сплаве Pd—5.3 ат. % In—0.5 ат. % Ru [11], имеет целью рассмотрение $\beta \leftrightarrow \alpha$ -превращений в кристаллической решетке и получение новых данных о последствиях внедрения в нее водорода. Подобные экспериментальные сведения необходимы для разработки методов изменения структурочувствительных свойств металлических сплавов в результате обратимого внедрения водорода в кристаллическую решетку.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РАСЧЕТОВ

Мембранный сплав Pd—5.3 ат. % In—0.5 ат. % Ru, с высокими показателями по водородопроницаемости и пластичности, разработан научно-исследовательской группой Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук (ИМЕТ РАН). Для исследований образцы подготовлены из фольги сплава толщиной 50 мкм, которая и являлась мембранным фильтром [1].

Входящие в сплав металлы имеют следующие характеристики: Pd – температура плавления 1554°С, гранецентрированная кубическая (ГЦК) элементарная ячейка; In — температура плавления 156.7°С, гранецентрированная тетрагональная (ГЦТ) элементарная ячейка; Ru — температура плавления 2334°С, гексагональная плотноупакованная (ГПУ) элементарная ячейка.

Фазовая диаграмма для системы Pd—In—Ru в литературе не найдена. Ввиду небольшого различия атомных радиусов рутения и палладия, около 2%, одинаковой электроотрицательности и учитывая малое содержание рутения в сплаве, в статье рассмотрено исключительно влияние индия на параметры элементарной ячейки сплава. Размерное несоответствие атомов палладия и индия около 14.6% [12]. Согласно фазовой диаграмме Pd—In [12], сплав Pd—5.3 ат. % In—0.5 ат. % Ru, выполненный из материалов высокой степени чистоты [1], при комнатной температуре соответствует однофазной области твердого раствора.

Для оценки содержания легирующего компонента из анализа рентгеновских данных использовали зависимость Вегарда для соединения Pd–In [12].

Первое гидрирование сплав прошел при определении показателя водородопроницаемости в ИМЕТ РАН при температуре 300°С и переменном давлении от 8 до 1 МПа в 2010 г. С целью уточнения информации о взаимодействии сплава с водородом, в 2019 году было проведено гидрирование из газовой фазы (при 300°С и давлении 16 МПа). Состояние металлической системы перед повторным гидрированием можно считать относительно гомогенным и высокодисперсным, о чем свидетельствовали данные рентгеновской дифракции и результаты сканирующей электронной микроскопии [11].

После гидрирования релаксация сплава проходила при комнатной температуре и внешнем атмосферном давлении.

Рентгенографическое исследование изменений структурного состояния сплава в процессе отдыха после гидрирования выполнено на уникальном оборудовании станции "Белок-РСА" Курчатовского источника синхротронного излучения [13]. Измерения проведены на длине волны 0.8 Å с использованием геометрии "на пропускание" и регистрацией рассеянного излучения двухкоординатным детектором Rayonix SX165. Образцы в процессе измерения вращались перпендикулярно направлению синхротронного пучка. Достаточно подробно условия регистрации картин рентгеновской дифракции описаны в [11]. Зависимости интенсивности дифрагированного пучка (І) от двойного угла дифракции (20) получены по двумерным дифракционным картинам с использованием программного обеспечения "Dionis" [14].

Рентгеновские данные анализировали согласно кинематической теории дифракции [15]. Проведен анализ изменения углового положения дифракционных пиков, их интенсивности и физического уширения в процессе релаксации гидрированного сплава.

По угловым положениям дифракционных максимумов рассчитывали параметры элементарных ячеек (a_{hkl}) фаз, и по их изменению (Δa_{hkl}) по сравнению с параметрами в негидрированном состоянии определяли содержание водорода в областях когерентного рассеяния, далее по тексту ОКР (*hkl*), сплава (формула (1)) и вакансий (формула (2)) [4]:

$$\frac{n_{\rm H}}{n_{\rm M}} = 4.22\Delta a_{hkl};\tag{1}$$

$$n_{\rm vac} = \frac{3\Delta a_{hkl}}{0.22a_{hkl}},\tag{2}$$

где 4.22 — коэффициент, связывающий концентрацию окклюдированного водорода и расширение элементарной ячейки поликристаллической системы, 0.22 — коэффициент сжатия элементарной ячейки, приходящегося на одну вакансию.

Профили дифракционных отражений достаточно хорошо описывала функция Гаусса. В этом случае [15] формула (3) учитывает вклад в физическое размытие дифракционных пиков двух параметров субструктуры сплава: D_{hkl} – эффективные размеры ОКР (*hkl*) и ε_{hkl} – микроискажения в них:

$$(\beta_{hkl})^2 = \left(\frac{\lambda}{D_{hkl}\cos\theta}\right)^2 + 16(\varepsilon_{hkl})^2 tg^2\theta.$$
(3)

Решением системы уравнений типа (3), которую получаем при наличии двух порядков отражений от систем плоскостей (100) и (111), проводим разделение вкладов мелкодисперсности и микродеформаций и определяем параметры микроструктуры D_{hkl} и ε_{hkl} сплава.

При выделении из отношения нормированных интенсивностей факторов Дебая—Валлера [15] выполнено определение среднеквадратичных смещений атомов $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$ из равновесных положений

$$\left\langle u^{2} \right\rangle = \frac{3\lambda^{2}}{16\pi^{2}} \left(\frac{1}{\sin\theta_{2h2k2l}^{2} - \sin\theta_{hkl}^{2}} \right) \left[\ln \frac{I_{\text{H},hkl}}{I_{\text{H}2h2k2l}} \right], \quad (4)$$

где λ — длина волны используемого излучения, θ_{hkl} ; θ_{2h2k2l} углы обнаружения дифракционных рефлексов от ОКР(100) и ОКР(111), $I_{H2h2k2l}$ и I_{Hhkl} нормированные на произведение $K(\theta_{hkl})P_{hkl}|F^2| \times \frac{1}{n^2}$ интенсивности дифракционных отражений; $K(\theta_{hkl})$ — множитель поляризации излучения, P_{hkl} фактор повторяемости отражающих плоскостей в элементарной ячейке, $|F^2|$ — квадрат структурной амплитуды, n — число ячеек в единице объема.

Исследования микроструктуры и топологии поверхности мембран проведены на растровом элек-



Рис. 1. Двумерные дифрактограммы гидрированного сплава: а – 821 ч релаксации; б – 8808 ч релаксации.

тронном микроскопе высокого разрешения Supra MSU 40-30-87 с системой микроанализа INCA (Германия). Снимки поверхности мембран были выполнены при ускоряющем напряжении 10 кВ с разрешением от 20 мкм до 20 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наблюдение за эволюцией структурно-фазового состояния сплава после гидрирования проводили в течение 8808 ч. В начальные 1242 ч релаксации системы после гидрирования выявлено, что сплав находится в двухфазном состоянии ($\beta \leftrightarrow \alpha$). На рис. 1 показаны двумерные дифрактограммы для времени после гидрирования 821 и 8808 ч.

Рисунок 1а показывает принцип определения двухфазной области ($\beta \leftrightarrow \alpha$) — наблюдаются двойные рефлексы дальних порядков отражений. Для времени релаксации 8808 ч (рис. 16) дифракционные линии одиночные — фазовые превращения ($\beta \leftrightarrow \alpha$) в системе окончены. Наблюдаемое для обоих состояний сплава азимутальное изме-



Рис. 2. Параметры кристаллической решетки в зависимости от индексов интерференции отражений и времени релаксации гидрированного сплава: а – для β-фазы; б – для α-фазы (штриховая линия) и основной фазы сплава после ухода водорода (сплошная линия). Время релаксации указано около кривых.

нение интенсивности дифракционных колец, полагаем, определено изменением размеров и углов разворота блоков поликристаллической системы в процессе $\beta \leftrightarrow \alpha$ превращений. Подобный результат наблюдали ранее при гидрировании сплава электролитическим способом [16].

Величины параметров решетки a_{hkl} , определенные по уравнению Вульфа—Бреггов [15] из угловых положений максимумов интерференции, показаны на рис. 2 для различного времени релаксации сплава. Погрешность определения параметров укладывается, как правило, в размеры символов.

Видно, что параметры (a_{hkl}) элементарных ячеек β - и α -фаз (рис. 2a, 2б) при времени релаксации сплава после гидрирования 1242 часа превышают по величине параметры a_{hkl} для исходного состояния сплава (рис. 2б), что обусловлено присутствием водорода в системе. Для времени релаксации 72 ч более всего водорода, 0.31 доли по отношению к атомам металла, определено в OKP(100) β -фазы. В остальных OKP(*hkl*) содержание водород 0.30. Далее эта тенденция — небольшое превышение содержания водорода в OKP(100), сохраняется весь интервал регистрации в системе ($\beta \leftrightarrow \alpha$) превращений. Как правило, для палладиевых сплавов характерно такое преимущественное наполнение водородом кристаллитов по упруго "мягкому" кристаллографическому направлению (100) [17]. Известно, что упругая энергия образования и роста зародышей β -фазы существенно зависит от их кристаллографической ориентировки и для OKP(100) ее величина наименьшая [17].

На рис. 3 приведена диаграмма состояний системы Pd–In–H [5]. На ней отмечены периолы кристаллической решетки основной фазы сплава. Основная фаза сплава до гидрирования имела период кристаллической решетки 3.9077 ± 0.0001 Å. Согласно фазовой диаграмме, периоды кристаллических решеток β и α фаз, возникающих в сплаве после гидрирования, должны были бы быть 3.9986 и 3.9152 Å. Но после 72 ч релаксации эти величины составили 3.9845 ± 0.0011 и 3.9087 ± ± 0.0021 Å, соответственно, что меньше ожидаемых значений (рис. 3) и свидетельствует об индуцировании в сплав при гидрировании избыточных вакансий [7, 9, 10]. Возможное их содержание в β-фазе, обусловившее наблюдаемое понижение периода кристаллической решетки, 2.5%, в α-фазе — 5.6%. В характере изменений периодов (a_0) кристаллических решеток β- и α-фаз в течение временного интервала в 1242 ч видны различия (рис. 3).

Для β-фазы (рис. 3, верхняя граница области не смешиваемости фаз) выявлено последовательное возрастание периода кристаллической решетки, в то время как период кристаллической решетки α-фазы показал значительное возрастание в течение первых 240 ч после гидрирования сплава, далее – менее значимые изменения (рис. 3). Такое изменение параметров фаз свидетельствует о протекании в сплаве в течение рассматриваемого интервала времени взаимообусловленных процессов: поступление водорода из межкристаллитного пространства и границ блоков вглубь OKP(hkl) и встречное движение вакансий к границам блоков и поверхности. На фоне этих процессов на этапе 821-1242 ч релаксации в системе отмечен рост областей β-фазы (табл. 1). Период решетки α-фазы для времени релаксации 240, 821, 1242 и 5040 ч свидетельствует не только об уходе вакансий, но и возможном поступлении индия из β-фазы и дефектных комплексов, образовавшихся в первые часы после гидрирования [9, 10]. На фоне диффузионных перемещений водорода и вакансий поступление индия произошло на этапе релаксации от 72 до 240 ч в количестве 1.5 ат. %. На последующем этапе $\beta \leftrightarrow \alpha$ -превращений колеба-



Рис. 3. Фазовая диаграмма системы Pd–In–H, зависимость Вегарда [5] и изменение периода кристаллической решетки a_0 системы Pd–In–H в процессе ее релаксации после гидрирования, проходившей при комнатной температуре и давлении. Время релаксации указано около символов; — – двухфазная область ($\beta \leftrightarrow \alpha$), — – 5040 ч релаксации, — – до гидрирования, — – после гидрирования и релаксации 8808 ч.

ния концентрации индия в α -фазе не превышают 0.3 ат. %.

После 5040 ч релаксации определяется малое количество α -фазы со значительными дилатационными напряжениями в кристаллической решетке (рис. 2б) и твердый раствор индия в палладии, обогащенный вакансиями в сравнении с состоянием до гидрирования и обедненный индием, который удерживается распадающейся и теряющей водород α -фазой. Обогащение вакансиями основной фазы сплава для этого состояния в случае исходного содержания индия, а именно 5.3 ат. %, может составлять 0.8%.

Более быстрое движение границы $\beta \rightarrow \alpha$ -превращений для OKP(100) (табл. 1) подтверждает ориентационную зависимость энергии миграции межфазной границы [17]. По завершению прохода межфазной границы $\beta \leftrightarrow \alpha$ -превращений зависимость параметра a_{hkl} от индексов интерферен-

Таблица 1. Объемная доля β фазы в зависимости от времени релаксации сплава

Время релаксации, часы	hkl				
	100	110	111	311	
	объемная доля β фазы, %				
72	92	97	94	95	
240	95	95	93	92	
821	75	77	76	84	
1242	95	96	96	96	



Рис. 4. Среднеквадратичные смещения атомов из положения равновесия: а – в металлической системе присутствует водород; б – водород отсутствует.

ции дифракционных отражений выявляет уменьшение анизотропной дилатации решетки (рис. 26).

Следует отметить, что до гидрирования в исследуемой металлической системе существовали упругие напряжения сжатия: $a_{100} > a_{111}$ (рис. 26), как правило, обусловленные наличием в сплаве плоских дефектов межузельного типа [10, 18]. В результате обратимого гидрирования сплава получено ослабление влияния этих дефектов (рис. 26).

Период кристаллической решетки основной фазы после 8808 ч релаксации сплава составил 3.9065 \pm 0.0001 Å, что соответствует концентрации индия 5.0 \pm 0.1 ат. %.

Такое понижение периода решетки основной фазы на 0.0012 Å по сравнению с ее параметром в исходном состоянии сплава [11] может свидетельствовать о допустимом наличии вакансий до 0.4%. Содержание вакансий может быть больше, но рентгенографически это не определяемо ввиду энергетически выгодного их объединения в бивакансионные комплексы с захватом удерживаемого в структуре водорода [9, 19]. Эти сверхизбыточные вакансии [7—9] могут инициировать флуктуации фазового состава металлической системы длительное время [20].

Оценка среднеквадратичного смещения атомов металлов показала, что эта величина для OKP(111) больше, чем для OKP(100). Причем указанная закономерность выявлена как для состояний с водородом (рис. 4а), так и при уходе водорода из сплава (рис. 4б). Следует отметить, что различие в величинах среднеквадратичных смещений атомов OKP(100) и OKP(111) не столь значительно при отсутствии водорода в сплаве, как при его наличии. Результат получен впервые и требует дальнейшего изучения.

Может быть несколько факторов влияния, но известно, что при изоструктурном установлении дальнего порядка со сверхструктурой $L1_2$ в сплавах выявлено уменьшение микродеформаций и среднеквадратичных смещений атомов [21].

По всей видимости, и в нашем случае имеет место влияние доменов дальнего упорядочения [11]. Объемное содержание таких областей мало, но дилатация решетки в результате их наличия составляет около 30%, что увеличивает поля упругих напряжений в сплаве. Этот фактор особенно значим при гидрировании мембранного сплава.

Показанное на рис. 5а физическое уширение отражений в зависимости от тангенсов углов дифракции для сплава до гидрирования и после гидрирования и 72, 821 и 8808 ч релаксации отражает сложные преобразования дефектной структуры.

Видно, что рефлексы для β -фазы намного уже дифракционных отражений от OKP(*hkl*) α -фазы. Выявлена линейная пропорциональность физического уширения отражений от тангенсов углов дифракции для OKP(100) после 8808 ч релаксации (пунктирная линия на рис. 5а), не наблюдаемая для исходного состояния сплава, но начавшая формироваться в OKP(100) α -фазы (штрихпунктирные линии на рис. 5а). Полученный результат свидетельствует о выраженном влиянии микродеформаций кристаллитов, что подтверждает и рис. 56.

На рис. 5в показаны изменения (D_{hkl}) эффективных размеров OKP(100) и OKP(111) сплава в результате процессов сорбции—десорбции водорода. Установлены практически равные размеры областей β -фазы для указанных OKP. Отмечена схожесть изменения $\langle D_{100} \rangle$ и $\langle D_{1111} \rangle$ на протяжении 1242 ч при том, что для OKP(111) β -фазы наблюдается несколько больший рост микродеформаций в течение 240 ч (рис. 56). В кристаллитах α -фазы OKP(100) в течение 821 ч после гидрирования выражен рост величин ε_{100} , что свидетельствует о росте плотности хаотических дислокаций в этих OKP [15]. Дальнейшее уменьшение величины ε_{100} (рис. 56), сопровождаемое уменьшением (D_{100}) α -фазы (рис. 5в), свидетель-

Ó

400





6000

8000

(a)

200

220

P Õ

До гидрирования

⊠ β (72)

× α (72)

□ β (821)

• α (821)

8808

6

4

2

4

3

2

60

20

500

 D_{hkl} , HM 40

 $\varepsilon_{hkl}, 10^{-3}$

β, 10⁻³ рад

Рис. 5. Физическое уширение дифракционных отражений для состояний сплава: до гидрирования, 72, 821 и 8808 ч релаксации после него; изменения в результате процессов сорбции-десорбции водорода в ОКР(100) и ОКР(111) сплава – а; микродеформаций $(\varepsilon_{hkl}) - б$; эффективных размеров $(D_{hkl}) - в$.

t, ч

1000

ствует о выстраивании дислокаций в стенки и диспергировании ОКР(100) α-фазы.

Для OKP(100) сплава итоговая величина ε₁₀₀ составила 2.8×10^{-3} , т.е. возросла более чем в 2 ра-



Рис. 6. Поверхность гидрированного сплава: а – время релаксации 240 ч после гидрирования; б – вид по-верхности под углом 70° для времени релаксации 6648 ч.

за (рис. 5б) при аналогичном увеличении дисперсности по сравнению с этими параметрами в исходном состоянии. Для ОКР(111) при небольшом диспергировании по сравнению с ОКР(100) от 40 до 28 нм (рис. 5в), параметр ϵ_{111} стал 1.2 × \times 10⁻³, что близко к величине ε_{111} для исходного состояния сплава – 0.6 × 10⁻³. Таким образом, при исходно близких величинах микродеформаций ОКР(100) и ОКР(111), в результате обратимого внедрения водорода в металлическую систему, получено усиление анизотропного состояния сплава.

Сканирующая электронная микроскопия поверхности (рис. 6а) после 240 ч релаксации подтвердила нахождение водорода в кристаллической решетке сплава. Видны деформационные области $\beta \leftrightarrow \alpha$ -переходов. Наблюдается преимущественное расположение пор по границам блоков субструктуры, и выявляются сверхструктурные домены [11]. Подтверждена дисперсность поликристаллической системы.

Снимок поверхности образца под углом 70° для времени релаксации 6648 ч (рис. 66) показал деформационно-индуцированные микро-вспучивания материала, свидетельствующие о сложных анизотропных процессах в кристаллической решетке сплава.

выводы

Проведен анализ эволюции структурно-фазового состояния гидрированной из газовой среды металлической системы Pd—In—Ru. Выявлено длительное влияние окклюдированного водорода на преобразования фазового состава и подсистемы дефектов.

Определено более значительное наполнение водородом кристаллитов и последующее в процессе релаксации сплава их диспергирование для кристаллографического направления (100).

Впервые представлены результаты на нано уровне среднеквадратичных смещений атомов сплава. Установлены изменения этих величин при нахождении водорода в металлической системе. Выявлено усиление выраженной направленности среднеквадратичных смещений атомов в кристаллографическом направлении (111) при наличии водорода в сплаве и сохранение анизотропных особенностей после его ухода.

Авторы признательны научно-исследовательской группе ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова, разработавшей изучаемый мембранный сплав и изготовившей предоставленные для исследований фольги.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Burkhanov G.S., Gorina N.B., Kolchugina N.B., Roshan N.R. Palladium-Based alloy membranes for separation of high purity hydrogen from hydrogen-containing gas mixtures // Platinum Metals Rev. 2011. V. 55. № 1. P. 3–12.
- Grashoff G.J., Pilkington C.E., Corti C.W. The Purification of Hydrogen // Platinum Metals Rev. 1983. V. 27. № 4. P. 157–169.
- Al-Mufachi N.A., Rees N.V., Steinberger-Wilkens R. Hydrogen selective membranes: A review of palladiumbased dense metal membranes // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015. V. 47. P. 540–551.
- Алефельд Г., Фелькл И. Водород в металлах. М.: Мир, 1981. 430 с.
- Wise M.L.H., Farr J.P.J., Harris I.R. X-ray studies of α/β miscibility gaps of some palladium solid solutionhydrogen systems // J. Less-Common Metals. 1975. V. 41. P. 115–127.
- 6. *Кривоглаз М.А.* Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах. Киев. Наукова Думка, 1984. 288 с.

- Takai K., Shoda H., Suzuki H., Nagumo H. Lattice defects dominating hydrogen-related failure of metals // Acta Materialia. 2008. V. 56. № 18. P. 5158–5167.
- Chen Y.Z., Barth H.P., Dentges M., Borchers C., Liu F., Kirchheim R. Increase in dislocation density in cold deformed Pd using H as a temporary alloying addition // Scripta Materialia. 2013. V. 68. P. 743–746.
- 9. *Nazarov R., Hickel T., Neugebauer J.* Ab initio study of H-vacancy interactions in fcc metals: Implications for the formation of superabundant vacancies // Physical Review B. 2014. V. 89. P. 144108.
- Авдюхина В.М., Анищенко А.А., Кацнельсон А.А., Ревкевич Г.П. Роль вакансий в структурной релаксации сплавов Рd—Мо после гидрирования // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. Вып. 2. С. 259–265.
- Akimova O.V., Svetogorov R.D. Hydrogen treatment of diffusion filter-membranes // Materials Today: Proceedings. 2020. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.117
- Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. В 4 т. Т. 3. М.: Наука, 1976. С. 743–745.
- Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. Belok/XSA Diffraction Beamline for Studying Crystalline Samples at Kurchatov Synchrotron Radiation Source // Crystal Research and Technologies. 2020. V. 55. № 5. P. 1900184. https://doi.org/10.1002/crat.201900184
- Светогоров Р.Д. "Dionis Diffraction Open Integration Software", свидетельство о государственной
- регистрации программы для ЭВМ № 2018660965. 15. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: Издательство МГУ, 1978. 278 с.
- 16. Акимова О.В., Велигжанин А.А. Рентгенографические исследования металлических фольг-фильтров на основе палладия с использованием синхротронного излучения // Физика металлов и металловедение. 2018. Т. 119. № 9. С. 888–892. https://doi.org/10.1134/S0015323018090024
- Ревкевич Г.П., Олемской А.И., Князева М.А., Кацнельсон А.А. Физические факторы кинетики α → β превращения в системе палладий-водород // Вестник МГУ. Сер. 3. 1992. Т. 33. № 2. С. 74–79.
- Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Издательство "Наука". 1974. 384 с.
- Minara M., Araki H., Mizuno M., Shimomuro K., Higemoto W., Sugita K., Atsushi K., Kondo M., Tanaka Y., Matsuzaki T., Kadono R., Sato W., Nakano T., Fukuda T. µSR Study on Hydrogen Behavior in Palladium // JPS Conf. Proc. 2018. P. 011031.
- 20. Акимова О.В., Авдюхина В.М., Щетинин И.В. Изменения дефектной структуры сплава Pd–In–Ru после электролитического гидрирования и длительной релаксации // Физика металлов и металловедение. 2016. Т. 117. № 3. С. 287–290. https://doi.org/10.7868/S0015323016030013
- Коновалова Е.В., Перевалова О.Б., Конева Н.Ф., Иванов К.В., Козлов Э.В. Влияние степени дальнего атомного порядка на параметры микроструктуры сплава Ni₃Mn со сверхструктурой L1₂ // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2013. Т. 10. № 1. С. 149–153.
СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.715:539.389.3

ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА МАРКИ 7136 В ПРОЦЕССЕ ЕГО ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТАРЕНИЕ

© 2021 г. Жань Ван^а, Бинхуи Жэнь^а, Юньфань Дун^а, Цзиньфэн Лэн^{а, *}

^аФакультет материаловедения и технологии материалов, Университет г. Цзинань, Вэст Роуд Нань Синьчжуана, № 336, Цзинань, 250022 Китайская Народная Республика *e-mail: jfleng@126.com

Поступила в редакцию 08.10.2020 г. После доработки 05.12.2020 г. Принята к публикации 15.12.2020 г.

Исследованы процессы дисперсионного твердения и эволюции фазы выделения алюминиевого сплава 7136 в процессе его обработки на старение. Показано, что твердость $H_{\rm B}$ алюминиевого сплава 7136 сперва возрастала, а затем слегка снижалась по мере увеличения продолжительности старения, причем $H_{\rm B}$ достигала максимальных величин порядка 198 НВ после 24 ч старения. При этом наибольшее растворение зон Гинье–Престона (ГП) наблюдалось при все более высоких температурах, и его "пик" соответствовал максимальному растворению η' фазы, фиксируемому на ДСК-кривой. Между тем площадь под "пиком" растворения η' фазы увеличивалась с ростом продолжительности обработки на старение. По мере старения, сначала было отмечено формирование зон ГП, затем – их прогрессирующее "растворение" с превращением в η' фазу и, наконец, – развитие в η -фазу. Более того, средний размер частиц фазы выделения в объеме кристаллического материала увеличился с 3 до 5 нм, а средний размер зернограничных выделений второй фазы возрос с 10 до почти 20 нм в процессе увеличения продолжительности старения.

Ключевые слова: алюминиевый сплав 7136, обработка на старение, микроструктура, эволюция частиц фазы выделения

DOI: 10.31857/S0015323021040124

введение

Пластины из алюминиевого сплава 7136 широко используются в качестве аэрокосмических конструкционных материалов благодаря своим превосходным свойствам, сформированным в процессе обработки на дисперсионное твердение, таким как высокие значения отношения прочности к массе, вязкости разрушения и устойчивости к коррозионному растрескиванию под напряжением (КРП) [1-3]. Механические свойства и КРП сплавов 7136 были описаны много раз. В работе [4] установили, что предел прочности при растяжении и относительное удлинение образца сплава 7136 после специальной термообработки Т6 составили 701 МПа и 12.2% соответственно. В работе [5] обнаружили, что алюминиевый сплав 7136, обработанный по схеме 3RRA60, может быть получен с хорошим сочетанием значений прочности на растяжение (705 МПа) и электропроводности (33.20% ед. IACS – Международный Стандарт по отожженной меди). Hamilton и соавторы [6] указали, что РСТ-сварное соединение (где РСТ – ротационная сварка трением) из сплава 7136 после его длительной обработки естественным старением имело предел прочности при растяжении и относительное удлинение 492 МПа и 0.45% соответственно. Однако об эволюции микроструктуры и дисперсионном твердении алюминиевого сплава 7136 сообщалось редко.

Гомогенные выделения упрочняющих фаз в алюминиевом сплаве 7136, формирующихся при его старении, включают в основном η-фазу, зоны Гинье-Престона (ГП) и η'-фазу [7, 8]. Равновесная η-фаза, выделяющаяся вдоль границ зерен, имеет гексагональную решетку с параметрами a == 0.521 нм и *c* = 0.860 нм [9], причем данная η-фаза некогерентна с Al-матрицей. Тапд и соавторы [10] изучали влияние закалки на старение Al-Zn-Mg-Cu сплава. Результаты показали, что в процессе закалки сплава на твердый раствор η-фаза выделяется главным образом по границам зерен. В настоящее время все еще ведутся споры о типе и характере формировании зон ГП. Вегд и соавторы [11] обнаружили, что зоны ГП в сплавах на основе системы Al-Zn-Mg могут быть дополнительно подразделены на зоны ГП-I и ГП-II. Зоны ГП-I – это кластеры атомов Zn и Al (или Mg), располагающиеся по плоскостям {100}_{Al}. Зоны GP-II представляют собой богатые Zn слои, локализованные по плоскостям {111}_{A1}. Garcia и соавторы

Таблица 1. Химический состав исследованного сплава 7136 (в вес. %)

Zn	Mg	Cu	Zr	Fe	Si	Al
8.6	2.3	2.2	0.15	0.14	0.10	Bal.

[12] показали, что зоны ГП-II возникали из связанных с вакуумом кластеров (VRC – vacuum related cluster), формировавшихся в процессе закалки. Фаза η' , развившаяся из зон ГП, имеет гексагональную решетку с a = 0.496 нм и c = 1.403 нм; при этом она полукогерентна с Аl-матрицей [13]. Фаза η' имеет лучшую стабильность и существует в течение длительного времени старения. Song и соавторы [14] отмечали, что в алюминиевом сплаве 7075 при длительном старении наблюдались два пика упрочнения при старении. При старении в течение 128 ч упрочняющей фазой указанного сплава является исключительно η' - фаза.

В настояшем случае типы и размеры лисперсных частиц второй (т.е. упрочняющей) фазы изменяются со временем старения. В работе [15] исследована последовательность выделения η-фазы вдоль малоугловых границ зерен в Al-Zn-Mg-Cu сплаве, состаренных при 135°С от 5 мин до 6 часов. Было установлено, что толщина зон ГП-II увеличивалась от 4-7 нм (старение в течение 5 мин) до 6-8 нм (старение в течение 25 мин), причем выделения η'-фазы образуются при старении в течение 40 мин. Wan и соавторы [16] отметили, что зоны ГП быстро формируются после старения в течение 10 мин, а фаза η' – после старения в течение 8 ч. Zang и соавторы [17] обнаружили, что частицы фазы выделения в Al-Zn-Mg-Cu сплаве, выдержанном при 120°С, являются зонами ГП-I, зонами ГП-II и метастабильными η'-выделениями. Кроме того, зоны GP могут существовать после длительного старения (до 24 ч). Тип выделений тесно связан со свойствами. Именно поэтому изучение процесса старения алюминиевого сплава 7136 имеет большое значение.

Современная литература по процессу старения сплава 7136 все еще весьма ограничена, тогда как сплавы АА 7075 и АА 7085 широко изучены [18, 19]. В данной работе исследована эволюция микроструктуры алюминиевого сплава 7136, выдержанного при 120°С, что послужило теоретическим обоснованием для дальнейшего развития технологии термообработки сплава 7136.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Химический состав исследованного сплава приведен в табл. 1. Алюминиевый сплав 7136 в этом эксперименте был получен металлургическим литьем с использованием чистого Al, чистого Mg, чистого Zn и Al–Zr и Al–Cu лигатур. Слиток прошел двухступенчатую гомогенизационную обработку отжигом 300° C/8 ч + 465° C/60 ч, затем экструдирован и прокатан в пластины толщиной 4 мм, и его итоговая деформация составляла 90%. Пластины подвергали двухступенчатой обработке на твердый раствор (450° C/2 ч + 465° C/2 ч), после чего образцы немедленно закаливали в воде комнатной температуры [20]. Наконец, образцы подвергались старению при температуре 120° C в течение различных периодов времени.

Твердость по Бринеллю образцов в различном состоянии после старения измеряли на твердомере марки HBRVU-187.5. Напряжение нагружения составляло 1839 ньютонов в течение 15 с. Для получения срелних значений было слелано лесять измерений. Удельную электропроводность образцов измеряли с помощью тестера SIGMATEST 2.069. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) провелена на приборе модели TGA/DSC1/1600HT для характеристики выделений в образцах. Размер образцов для ДСК-анализа составлял 0.5 мм высотой, массой – 20 мг, диапазон температур нагрева образцов – от 25 до 500°С, со скоростью нагрева 10 К/мин в защитой атмосфере аргона. Фазовый анализ проводился на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE в диапазоне углов съемки 10°-90°. Микроструктура состаренных образцов была исследована методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEM-2100. Образцы для ПЭМ анализа сначала механически утоняли до толщины 5 мм на наждачной бумаге, затем истирали до толщины 150 мкм с применением водной абразивной суспензии, и далее – электрополировали с помощью двухструйного оборудования при напряжении 20 В в смеси 70%-ного метанола и 30%-ной азотной кислоты при температуре приблизительно минус 20°С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кривая дисперсионного твердения и зависимости удельной проводимости сплава 7136 после его изотермического старения при 120°С различной продолжительности показана на рис. 1. Как видно по кривой упрочнения, твердость алюминиевого сплава 7136 достигает 180 НВ после старения в течение 2 ч с относительно высокой скоростью. Твердость алюминиевого сплава 7136, выдержанного при 120°С в течение 24 ч, достигает максимальных значений и составляет около 198 НВ. После пика старения, по мере того как время старения продолжает увеличиваться, твердость немного уменьшается. В начале старения твердость сплава резко возрастает, что обусловлено распадом пересыщенного твердого раствора и быстрым формированием зон ГП. С увеличением времени старения объемная доля (ОД) зон ГП уменьшается, а ОД дисперсных частиц n'-фазы увеличивается. По достижении временного пика



Рис. 1. Кривая дисперсионного твердения и кривая удельной электропроводности алюминиевого сплава 7136, состаренного при 120°С.

по твердости (ПТ) стареющего сплава, диспергизация и пространственное распределение зон ГП и выделений η' фазы таковы, что их вклад в упрочнение является определяющим. После достижения ПТ, частицы фазы η' постепенно продолжают увеличиваться в размерах, и зоны ГП при этом превращаются в частицы фазы η'. На этой стадии эволюции в сплаве образуется все большее число некогерентных частиц η'-фазы, а объемная доля зон ГП продолжает уменьшаться; при этом и то, и другое снижает твердость сплава. Из рис. 1 ясно, что влияние обработки старением на твердость и электропроводность для сплава 7136 было различным. На ранней стадии старения (РСС) зоны ГП "выделяются" из пересыщенного твердого раствора. Поскольку кристаллические решетки зон ГП и алюминиевой матрицы являются изоструктурными, искажения решетки матрицы на РСС уменьшаются, а электропроводимость возрастает. С увеличением времени старения зоны ГП продолжают "выделяться" из пересышенного твердого раствора и образуется часть η'-фазы. Новообразованная η'-фаза имеет полукогерентную связь с алюминиевой матрицей, что приводит к быстрому уменьшению искажений решетки матрицы и увеличению проводимости выше, чем на начальной стадии старения. В конце старения только часть η'-фазы испытывает огрубление (укрупнение размера), и вариация искажений решетки мала. Следовательно, электропроводность увеличивается медленно.

ДСК-кривые алюминиевого сплава 7136 в четырех различных состояниях показаны на рис. 2. Из рисунка 2 видно, что форма кривых для образцов сплава в четырех состояниях одинакова. В исходном состоянии твердого раствора можно наблюдать пять очевидных пиков [21]: появление пика I указывает на то, что зоны ГП начинают растворяться, пик II соответствует образованию



Рис. 2. ДСК-кривые для алюминиевого сплава 7136, состаренного при 120°С за разное время старения.

η'-фазы, пик III указывает на растворение η'-фазы, пик IV соответствует образованию η-фазы, пик V указывает на то, что η-фаза начинает испытывать огрубление. После обработки старением, эндотермический пик I и экзотермический пик II в основном исчезли, и первым появившимся пиком был эндотермический пик III. Вместе с тем, из результатов анализа электронограмм (рис. 4а) видно, что сплав в этом состоянии содержит большое количество зон ГП, а это означает, что эндотермический пик III учитывает вклад от "дополнительного" растворения зон ГП. Зоны ГП растут и огрубляются в процессе старения, что заставляет эндотермический пик двигаться в направлении положений, отвечающих высоким температурам, и совпадать с эндотермическим пиком η'-фазы. При сравнении кривых ДСК после выдержки в течение 2 ч и в течение 48 ч площадь эндотермического пика III постепенно увеличивалась, что свидетельствует о том, что объемная доля η'-фазы увеличивалась с увеличением времени старения. В то же время, изменения пика IV с увеличением времени старения сплава менее очевидны. Экзотермический пик V уширяется с увеличением времени старения, что указывает на то, что пик соответствует укрупнению и росту частиц η-фазы.

Рентгеновские спектры образцов сплава 7136 после изотермического старения различной продолжительности при 120°С показаны на рис. 3. Можно увидеть, что в дополнение к дифракционным пикам от матрицы α-Al имеются три очевидных дифракционных пика. Дифракционный пик I соответствует зонам ГП и η'-фазе. По сравнению со сплавом в состоянии твердого раствора, дифракционный пик I состаренного сплава становится более резким, что указывает на то, что фаза η' образуется в процессе старения.



Рис. 3. Рентгеновские спектры для алюминиевого сплава 7136, состаренного в течение разного времени при 120°С.

Дифракционный пик II соответствует фазе Al_2CuMg . Фаза Al_2CuMg образуется в результате превращения нерастворенной фазы $Mg(Al,Cu,Zn)_2$ в сплаве после гомогенизационной обработки и не полностью расплавляется в процессе обработки сплава на твердый раствор. По сравнению с выдержкой в течение 2 ч пик III становится более резким после старения в течение 24 ч, что указы-

вает на увеличение объемной доли η'-фазы с увеличением времени старения. Кроме того, дифракционный пик III смещался вправо при старении в течение 48 ч. Некоторые литературные источники [22] утверждают, что обсуждаемый дифракционный пик соответствует кристаллической плоскости (201) η-фазы, что указывает на то, что часть η'-фазы трансформируется в η-фазу после выдержки в течение 48 ч.

На рис. 4 приведены ПЭМ-микрофотографии границ зерен (в том числе и со стороны тела зерна) образцов сплава 7136 после изотермического старения в течение различного времени при 120°С. Согласно рис. 4а и 4б, размер зернограничной фазы выделения увеличивается с 10 нм до около 20 нм с увеличением продолжительности старения, а плотность распределения уменьшается. При выдержке в течение 2 ч ширина свободной от выделений зоны (3СВ) у границ зерен составляет 6.5 нм, а некоторые фазы выделения распределены прерывистым образом вдоль границ зерен (ГЗ). После выдержки в течение 24 ч ширина 3СВ составляет 4.4 нм, а некоторые частицы фаз выделения непрерывно распределяются вдоль ГЗ.

Из рис. 4в и 4г, можно видеть, что внутрикристаллитная фаза выделения равномерно распределяется по матрице после обработки сплава старением. После выдержки в течение 2 ч при 120°С выделяется большое количество сферических ча-



Рис. 4. ПЭМ-изображения межзеренных границ алюминиевого сплава 7136, состаренного при 120°С с различной выдержкой: (а), (в) – старение в течение 2 часов; (б), (г) – 24 ч.



Рис. 5. ОФП- и ПЭМ-изображения высокого разрешения (ВР) микроструктуры образцов сплава, состаренных при различных временах выдержки при 120°С: (а) ПЭМ-изображение ВР для 2 ч; (в) ОФП-изображение микроструктуры, отмеченной на (а) желтым кружком; (б) ПЭМ-изображение ВР для 24 ч; (г) ОФП-изображение микроструктуры, отмеченной на (б) красным прямоугольником.

стиц второй фазы. Рисунок 5а представляет собой ПЭМ-изображение, сформированное проходящим электронным пучком высокого разрешения, падавшим вдоль направления $(110)_{Al}$. Рисунок 5в это ОФП-изображение микроструктуры (ОФП – Обратное Фурье Преобразование), отмеченной желтым кружком на рис. 5а. Совместно анализируя ЛЭД- и ОФП-изображения (ЛЭД – Электронная Дифракция Локального участка материала), мы определяем, что частица фазы выделения является зоной ГП. Зона ГП-І размером от 2 до 4 нм диффузно распределена по матрице. При выдержке сплава в течение 24 ч, помимо дисперсных зон ГП, в сплаве появилось небольшое количество игольчатых выделений (рис. 4г). Размер зон ГП-І составляет от 3 до 5 нм, а размер игольчатой фазы – от 2 до 6 нм. Рисунок 5б представляет собой ПЭМ-изображение высокого разрешения, сформированного проходящим электронным пучком, падающим вдоль направления $(110)_{Al}$. Из рис. 5б видно наличие в сплаве как сферических, так и иглоподобных частиц фазы выделения.

Рисунок 5г показывает ОФП-изображение фрагмента микроструктуры, отмеченного красным прямоугольником на рис. 56. На ЛЭД-изображении дифракционная картина $\langle 001 \rangle_{Al}$ оси кристаллического "пояса" имеет дифракционные пятна-отражения от η' -фазы в 1/3{220}- и 2/3 {220}-положениях. Дифракционные отражения от η' -фазы также появились в дифракционной **ФП**-картине, что указывает на то, что часть зон ГП в это время трансформировалась в фазу η' . Таким образом, тип, состав и размер выделившихся фаз изменяются с увеличением продолжительности старения.

Размер частиц фазы выделения увеличивается с увеличением продолжительности старения. В начале старения частицы фазы выделения начинают расти, и процесс роста "потребляет" растворенное "вещество" в окружающей матрице, что тесно связано с коэффициентом диффузии и концентрацией растворенного элемента [23]. В реальном процессе старения стадия чистого роста очень коротка и трудно поддается вычленению. На средних и поздних стадиях старения фаза выделения претерпевает огрубление, и количество растворенного (легирующего) компонента в матрице близко к равновесному и почти не изменяется. Процесс огрубления (коалесценция) частиц фазы выделения подчиняется закону Лифшица–Слезова–Вагнера (ЛСВ) [24]:

$$R^3 - R_0^3 = Kt,$$
 (1)

$$K = \frac{c}{T} \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right),\tag{2}$$

где R – средний радиус частиц фазы выделения, R_0 — значение среднего радиуса, при котором устанавливается режим стационарной коалесценции; c — некая постоянная, Q — энергия активации (процесса); k_в – постоянная Больцмана; и K – коэффициент в законе роста среднего радиуса. ЛСВ-модель не учитывает переход от η'-фазы к η-фазе в процессе старения и в то же время предполагает неизменной/игнорирует изменение объемной доли фазы выделения. В процессе коалесценции имеет место выполнение закона роста (среднего по ансамблю) радиуса частиц $R \sim t^{1/3}$, причем линейность этого соотношения по $t^{1/3}$ практически строгая. При всем этом мелкие частицы дисперсионного ансамбля поглощаются более крупными частицами, число частиц фазы выделения постоянно уменьшается, а диффузионная длина – возрастает.

выводы

Исследовано старение, дисперсионное твердение и эволюция фазы выделения алюминиевого сплава 7136 при его обработке на старение. Основные выводы сводятся к следующему.

1. Твердость алюминиевого сплава 7136 сначала увеличивается, а затем немного уменьшается с увеличением времени старения и достигает максимальных значений около 198 НВ при выдержке в течение 24 ч. Проводимость показывает тенденцию к увеличению с увеличением времени старения.

2. В процессе старения пик растворения зон ГП смещается в сторону высоких температур и совпадает с пиком для η' -фазы. Площадь пика растворения η' -фазы непрерывно увеличивается, что свидетельствует о том, что объемная доля η' -фазы увеличивается со временем.

3. С увеличением времени старения зернограничные выделения становятся все более огрубленными, причем, они "непрерывным образом" распределяются вдоль границ зерен. Расстояние между ними становится все меньше, а ширина зон свободных от выделений (ЗСВ) также уменьшается.

4. Фазой выделения в исследуемом сплаве являются зоны ГП-I и метастабильная η'-фаза. В процессе старения, рост и огрубение фазы выделения "поглощают" растворенное вещество в окружающей матрице. Скорость увеличения размера частиц фазы выделения в процессе их коалесценции медленнее, чем в процессе роста из твердого раствора, что связано с увеличением диффузионной длины.

Финансовая поддержка данной работе была оказана со стороны Национального Фонда естественных наук Китая (грант № 51871111), Фонда естественных наук провинции Шаньдун (грант № ZR2018LE001), Научно-технической Программы университета г. Цзинань (гранты № № XKY2036, XKY1713) и Головной исследовательской инновационной Программы провинции Шаньдун (грант № 2019GGX102008).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Petrova A.N., Brodova I.G., Razorenov S.V., Shorokhov E.V., Akopyan T.K. Mechanical properties of the Al-Zn-Mg-Fe-Ni alloy of eutectic type at different strain rates // Phys. Met. Metal. 2019. V. 120. № 12. P. 1221-1227.
- Shurkin P.K., Belov N.A., Musin A.F., Samoshina M.E. Effect of calcium and silicon on the character of solidification and strengthening of the Al–8% Zn–3% Mg alloy // Phys. Met. Metal. 2020. V. 121. № 2. P. 135– 142.
- 3. *Shirinkina I.G., Brodova I.G.* Annealing-induced structural–phase transformations in an Al–Zn–Mg–Fe–Ni alloy after high pressure torsion // Phys. Met. Metal. 2020. V. 121. № 4. P. 344–351.
- 4. Sun W.H., Zhang Y.A., Li X.W. Effect of solid solution treatment on microstructure and Properties of 7136 aluminum alloy // J. Aeronaut Mater. 2014. V. 34. № 3. P. 35–41.
- 5. *Li H.Y., Jia L., Huang J.N.* Precipitation behavior and properties of extruded 7136 aluminum alloy under different aging treatments // Chin. J. Aeronaut. 2020.
- Kalemba I., Hamilton C., Dymek S. Natural aging in friction stir welded 7136-T76 aluminum alloy // Materials & Design. 2014. V. 60. P. 295–301.
- Chen J.Z., Zhen L., Yang S.J., Dai S.L. Effects of precipitates on fatigue crack growth rate of AA7055 aluminum alloy // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2010. V. 20. № 12. P. 2209–2214.
- 8. *Wang T., Yin Z.M., Shen K., Li J., Huang J.W.* Singleaging characteristics of 7055 aluminum alloy // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2007. V. 17. № 3. P. 548– 552.
- 9. *Komura Y., Tokunaga K.* Structural studies of stacking variants in Mg-base Friauf-Laves phases // Acta Crystallographica B. 1980. V. 36. P. 1548–1554.
- Tang J.G., Chen H., Zhang X.M. Influence of quenchinduced precipitation on aging behavior of Al–Zn– Mg–Cu alloy // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2012. V. 22. № 6. P. 1255–1263.
- 11. Berg L.K., Gjonnes J., Hansen V., Li X.Z. GP-zone in Al–Zn–Mg alloys and their role in artificial aging // Acta Mater. 2001. V. 49. № 17. P. 3443–3451.

- Garcia-Cordovilla C., Louis E. A differential scanning calorimetry investigation of the effects of zinc and copper on solid state reactions in Al–Zn–Mg–Cu alloys // Mater. Sci. Eng. A. 1991. V. 132. P. 135–141.
- Li X. Z., Hansen V., Gjonnes J. HREM study and structure modeling of the η' phase, the hardening precipitates in commercial Al–Zn–Mg alloys // Acta Mater. 1999. V. 47. № 9. P. 2651–2659.
- 14. *Chen X.M., Song R.G., Song H.X.* Aging study of 7075 aluminum alloy with "twin peaks" // Trans. Mater. Heat Treat. 2010. V. 31. № 2. P. 80–84.
- 15. Li M.H., Yang Y.Q., Feng Z.Q. Precipitation sequence of η phase along low-angle grain boundaries in Al–Zn–Mg–Cu alloy during artificial aging // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2014. V. 24. № 7. P. 2061–2066.
- 16. Wan C.Y., Chen J.X., Yang X.B. 7xxx series Al–Zn– Mg–Cu aluminum alloy early and middle aging study on enhanced precipitated phase // J. Chin. Electron Microsc. Soc. 2010. V. 29. № 5. P. 455–460.
- Zang J.X., Zhang K., Dai S.L. Precipitation behavior and properties of a new high strength Al–Zn–Mg–Cu alloy // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2012. V. 22. P. 2638–2644.
- 18. Liu Y., Huang Y., Xiao Z. Effect of ultrasonic casting on microstructure and its genetic effects on corrosion per-

formance of 7085 aluminum alloy // Phys. Met. Metal. 2017. V. 118. № 11. P. 1105–1112.

- 19. *Shirinkina I.G., Brodova I.G.* Annealing-Induced structural-phase transformations in an Al–Zn–Mg–Fe–Ni alloy after high pressure torsion // Phys. Met. Metal. 2020. V. 121. № 4. P. 344–351.
- Fan Y.Q., Wen K., Li Z.H. Microstructure of as-extruded 7136 aluminum alloy and its evolution during solution treatment // Rare Met. 2017. V. 36. № 4. P. 256– 262.
- Zhao Y.H., Liao X.Z., Jin Z., Valiev R.Z., Zhu Y.T. Microstructures and mechanical properties of ultrafine grained 7075 Al alloy processed by ECAP and their evolutions during annealing // Acta Mater. 200. V. 452. P. 4589–4599.
- Fan X.G., Jiang D.M., Meng Q.C., Zhong L. The microstructure evolution of an Al–Zn–Mg–Cu alloy during homogenization // Mater. Lett. 2006. V. 60. № 12. P. 1475–1479.
- Guo Z., Sha W. Quantification of precipitation hardening and evolution of precipitates // Mater. Trans. 2002. V. 43. № 6. P. 1273–1282.
- Du Z.W., Sun Z.M., Shao B.L., Zhou T.T., Chen Q.Q. Quantitative evaluation of precipitates in an Al–Zn– Mg–Cu alloy after isothermal aging // Mater. Charact. 2006. V. 56. P. 121–128.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2021, том 122, № 4, с. 416-423

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.1'871:539.25

ТЕКСТУРА И МАГНИТОСТРИКЦИЯ СПЛАВА Fe-Ga ПОСЛЕ ТЕПЛОЙ ПРОКАТКИ И РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

© 2021 г. Я. Мансури^{*a*, *}, В. В. Чеверикин^{*a*}, В. В. Палачева^{*a*}, А. Н. Кошмин^{*a*}, А. С. Алещенко^{*a*}, В. А. Астахов^{*a*}, О. Ю. Дементьева^{*b*}, В. А. Милютин^{*c*}, И. С. Головин^{*a*}

^аНациональный исследовательский технологический университет "МИСиС", Ленинский просп., 4, Москва, 119049 Россия ^bМосковский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Бауманская ул., 2, 5/1, Москва, 105005 Россия ^cИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Ковалевской ул., 18, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: m1809315@edu.misis.ru Поступила в редакцию 14.06.2020 г. После доработки 05.12.2020 г. Принята к публикации 21.12.2020 г.

Сплав (Fe_{83.4}Ga_{16.6})_{99.9}(NbC)_{0.1} был выбран для исследования влияния термомеханической обработки на формирование в нем текстуры и магнитострикцию. Основная идея состояла в том, чтобы обеспечить развитие Госсовской и кубической текстур, при прокатке и первичной рекристаллизации, без вторичной рекристаллизации, для того чтобы увеличить магнитострикцию. Прокатка при повышенных температурах была применена для получения тонких листов; суммарная степень деформации составила 83%. В результате была создана гетерогенная текстура деформации с значительной долей ориентаций с $\langle 100 \rangle$ направлениями вдоль направления прокатки. Последующая первичная рекристаллизация была инициирована отжигом при различных температурах: 900, 950 и 1000° С. Эволюция текстуры изучена EBSD методикой. Текстура, уровень остаточных напряжений и параллельная составляющая магнитострикции были изучены на образцах после рекристаллизации. Применение высокотемпературного отжига привело к возрастанию магнитострикции сплава. Максимальное значение магнитострикции было получено после отжига в течение 2 ч при 1000°С. Показано, что это возрастание обусловлено изменениями в текстуре и снижением уровня внутренних напряжений в сплаве.

Ключевые слова: Fe-Ga, прокатка, текстура Госса, кубическая текстура, разориентация, магнитострикция

DOI: 10.31857/S0015323021040069

введение

В общем случае магнитострикция может быть определена как деформация ферромагнитного материала в ответ на изменение его намагниченности (магнитный момент на единицу объема) [1]. Магнитные материалы, такие как Fe–Ga (Галфенол), демонстрируют большую магнитострикцию в слабых магнитных полях и могут быть использованы в качестве акустических сенсоров, преобразователей, генераторов, линейных индукторных двигателей, актуаторов, демпфирующих устройств, датчиков крутящего момента, позиционных устройств, динамиков, микрофонов, и т.д. Кроме того, себестоимость Галфенола значительно ниже в сравнении с другими магнитострикционными материалами, такими как Терфенол-D [2–5]. Величина магнитострикции в Fe–Ga сплавах зависит от способа их термообработки [6, 7] и кристаллографической текстуры [8, 9]. Вследствие анизотропии магнитострикционных свойств Fe–Ga-сплавов имеется значительное различие между проявлениями их магнитострикции вдоль различных кристаллографических осей: направление (100) в монокристаллах отличают максимальные значения магнитострикции, тогда как для (111) направлений характерен их минимум. Этим обусловлена важность создания необходимой текстуры в поликристаллах. Применительно к прокатке это η -fiber с (001) ориентацией зерен, параллельной направлению прокатки (НП); она вклю-

чает Госсовскую {110}(001) текстуру и кубическую текстуру {100}(001) [10]. В ходе деформации, ориентация зерен изменяется вследствие сдвиговых явлений в материале, протекающих в благоприятно ориентированных плоскостях и направлениях. Так как Fe-Ga сплавы склонны к хрупкому разрушению, деформирование двойных Fe-Ga сплавов затруднено. Чтобы решить эту проблему, используют введение третьего легирующего компонента [11]. Было показано, что введение таких элементов, как В или С, значительно повышает деформируемость Fe-Ga сплавов за счет изменения характера разрушения с хрупкого типа на вязкий [12]. Также добавка наноразмерных частиц карбидов, например, NbC, улучшила пластичность Fe-Ga сплава посредством подавления в нем зернограничного разрушения [10].

В случае ОЦК-сплавов железа (каковыми является большинство сплавов Fe-Ga), скольжение происходит по системе скольжения $\{hkl\}$ $\langle 111 \rangle$, где {*hkl*} может быть {110}, {112} или {123} [13]. Кристаллографическая текстура в прокатанных ОЦК сплавах проиллюстрирована, например, авторами в исследованиях [13] и [14]. Существует технология создания острой {110}(100) текстуры в листах FeGa, формирующейся благодаря аномальному росту зерен (АРЗ) в процессе вторичной рекристаллизации при высокой температуре [8, 15, 16]. Госсовские зерна в основном зарождаются в полосах сдвига в γ ((111) // НП, направление нормали) деформированных зернах, особенно в {111}(112) деформированной матрице; поэтому стимулирование формирования полос сдвига является важным фактором контроля текстуры Госса [17]. Хотя идентификация и сами механизмы формирования АРЗ до конца не поняты, два возможных механизма предложены в [18, 19]. Один основан на модели решетки совпадающих узлов (РСУ), другой – на модели высокоэнергетических межзеренных границ (ВЭЗГ). Согласно ВЭЗГ модели, явление АРЗ наблюдается преимущественно, когда Госсовские зерна находятся в окружении зерен, разориентация которых отвечает реализации высокоэнергетических состояний. Для создания условий для АРЗ наиболее часто используют дисперсные частицы NbC, поскольку они выделяются по границам зерен и растворяются в процессе отжига, приводя к снижению сил закрепления на них межзеренных границ в Fe-Ga сплавах. Имеется мнение, что главной причиной реализации АРЗ выступает локальное закрепление малоэнергетических границ зерен (ГЗ) не-Госсовского типа и селективное "рас-закрепление" высокоэнергетических Г3 Госсовского типа, в результате растворения ультрадисперсных частиц [20]. Главным недостатком такой технологии является формирование

крупных зерен размерами до сантиметров в диаметре после вторичной рекристаллизации. Это приводит к деградации механических свойств и росту магнитных потерь в процессе высокочастотного перемагничивания. Такие изменения критичны для магнитострикционных устройств на основе Fe-Ga; поэтому необходимо найти способ создания текстуры η-типа, используя первичную рекристаллизацию после прокатки. Соответственно, контроль условий прокатки листов из Fe-Ga-сплава необходим для создания благоприятной текстуры и получения максимальной магнитострикции. Следует отметить, что после прокатки ОЦК-сплавов зерна могут быть классифицированы по семи основным ориентировкам: $\{001\}\langle 110\rangle, \{112\}\langle 110\rangle, \{111\}\langle 110\rangle, \{111\}\langle 112\rangle, \{110\}\langle 110\rangle, \{111\}\langle 112\rangle, \{110\}\langle 110\rangle, \{111\}\langle 112\rangle, \{110\}\langle 110\rangle, \{111\}\langle 110\rangle, \{111\}\langle 112\rangle, \{110\}\langle 110\rangle, \{111\}\langle 110\rangle, \{110]\rangle, \{110\}\langle 110\rangle, \{110\}\langle 110\rangle, \{111\}\langle 110\rangle, \{110]\rangle, \{110\}\langle 110\rangle, \{110]\rangle, \{110$ {011}<100> (Госсовской) и {001}<100> (Кубической), с максимальным отклонением от идеала на 20° . Их соотношение зависит в основном от исходной структуры, предшествовавшей деформации, режимов прокатки, уменьшения толщины листа за один проход и от температуры деформации. В горячекатанном состоянии, микроструктура содержит субзерна или рекристаллизованные зерна, что зависит от режима горячей прокатки. Деформационные компоненты у-текстуры, такие как $\{111\}\langle 112 \rangle$ и $\{111\}\langle 110 \rangle$, исчезают довольно быстро буквально на ранних стадиях рекристаллизации. Напротив, большинство деформационных α -компонент, таких как $\{112\}\langle 110 \rangle$ и $\{001\}\langle 110 \rangle$, присутствуют вплоть до середины стадии рекристаллизации; и они в значительной степени замещаются рекристаллизованными зернами только на заключительных стадиях процесса рекристаллизации [21-23]. Процесс термической обработки также важен для эволюции текстуры уже в прокатанных Fe-Ga листах. Варьируя продолжительность и температуру отжига, можно получить текстуры различного типа в Fe-Ga листах при одинаковых условиях прокатки [10, 12, 24, 25]. Например, Келлогг и соавторы отмечали, что бинарный Fe_{0.83}Ga_{0.17} сплав с рассеянной вдоль направления прокатки {001}(100) текстурой имеет магнитострикцию ~160 единиц на миллион (ppm) как результат прокатки и отжига при 1100°С в течение 4 ч [23, 26].

Для углубления нашего понимания влияния прокатки на текстуру, а также для поиска способа получения наилучших значений магнитострикции после первичной рекристаллизации, мы подобрали серию режимов отжига образцов после прокатки. Мы использовали в основном теплую и холодную прокатки в попытке инициировать механизм низкоэнергетического зарождения с целью получения (100) // НН текстуры, описанного в [27].



Рис. 1. Схема термомеханической обработки в данной работе.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплав приготовлен из чистых Fe и Ga, а также двух лигатур - Fe-Nb и Fe-C; которые были переплавлены пять раз в вакуумно-электродуговой (ВЭД) печи переплавки для достижения однородности состава. Полученная цилиндрическая заготовка сплава (Fe83.4Ga16.6)99.9(NbC)0.1 (ат. %) размером Ø12.1 × 50.7 мм была нарезана на образцы, представляющие собой плоские диски \emptyset 12.1 × 3.0 мм. В данной статье все цифры, указывающие на химический состав сплава, приведены как атомные проценты. Горячую прокатку образцов выполняли при 700°С до толщины 0.85 мм, затем следовала "теплая" прокатка при 400°С до толщины 0.54 мм, после чего выполняли прокатку до толщины 0.5 мм при комнатной температуре. Суммарная степень деформации составила 83%. Перед холодной прокаткой, образцы подвергали промежуточному отжигу при 600°С в течение 2 ч. На рис. 1 суммированы этапы ТМО, проведенной в этой работе. Для определения температуры рекристаллизации твердость прокатанных образцов измеряли, как непосредственно после прокатки, так и после отжига при температурах 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 и 1000°С в течение 30 мин с последующим охлаждением на воздухе. Измерения твердости произведены на микро-твердомере Виккерса 402-MVD WOLPERT, с экспозицией 15 с и при нагрузке 100 г. Измерения магнитострикции производили в направлении, параллельном направлению прокатки, при комнатной температуре, тензометрическим методом с задействованием двух соленоидов, с магнитным полем до 5 кЭ. Величина λ₁ магнитострикции была измерена в этом эксперименте. Размер образцов для измерения магнитострикции составил 0.5 × 4 × 10 мм. Исследование образцов методом дифракции обратнорассеянных электронов (EBSD) осуществлено с использованием детектора NordlysMax2 (Oxford), с привлечением базы данных по кристаллическим структурам "Crystal Structure Database", поставляемой фирмой Oxford Instruments.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для выбора подходящей температуры отжига для первичной рекристаллизации, были использованы несколько режимов отжига. Зависимость твердости прокатанного сплава от температуры отжига представлена на рис. 2.

Каждая точка на данной диаграмме соответствует 30-минутному отжигу при выбранной температуре. Эволюция микроструктуры также проиллюстрирована для каждого выбранного шага. Резкий спад твердости указывает на начало процесса рекристаллизации (красная стрелка на рис. 2). Соответственно, интервал начала процесса рекристаллизации образцов сплава (Fe_{83.4}Ga_{16.6})_{99.9}(NbC)_{0.1} после прокатки, находится между 500 и 700°С. Структура образца после отжига при 800°С в течение 30 минут не является полностью рекристаллизованной, видны только отдельные рекристаллизованные участки (рис. 2г и 23). Более того, после отжига при 900°С в течение 30 мин области с остаточными напряжениями все еще существуют, на рисунке они отображены красным цветом (рис. 2д и 2и).

Ориентационная EBSD карта образца после деформации представлена на рис. За. Только одна проекция плоскости показана, чтобы продемонстрировать отмеченные цветом направления, параллельные направлению прокатки (НП); однако ориентационный анализ был проведен с привлечением всех трех проекций. Текстура после деформации весьма неоднородна; стрелками отмечены основные ориентировки. Причиной такой неоднородности являются ориентационно зависимые процессы динамической рекристаллизации в ходе горячей прокатки и частичная рекристаллизация во время промежуточных отжигов. Можно видеть, что текстура представлена рядом ориентировок, характерных для текстур деформации ОЦК материалов, а именно, ү-fiber $\{111\}\langle 110 \rangle$ u $\{111\}\langle 112 \rangle$; u α -fiber $\{100\}\langle 110 \rangle$, a также η-fiber $\{110\}\langle 100\rangle$ и $\{100\}\langle 001\rangle$.



Рис. 2. (а) Зависимость твердости от температуры отжига прокатанных образцов. Каждая точка соответствует 30-мин отжигу при указанной температуре. (б), (в), (г) и (д) Верхний ряд – изображения микроструктуры, соответствующие РЭМ сканам (е), (ж), (з), (и). Нижний ряд – рекристаллизационные карты, представляющие участки деформированной структуры (красный цвет), субструктуры (желтый цвет) и рекристаллизованной структуры (синий цвет) после 120 мин отжига при 900, 950 и 1000°С.

Присутствие ориентировок Госсовского типа в текстуре горячей прокатки характерно для ОЦК сплавов; в то же время наличие {100} (001) кубической ориентации нехарактерно. Наблюдаются полосы сдвига с {100}(110) ориентировками, можно видеть, что кубические ориентировки главным образом локализованы в пределах их границ.

Полюсная фигура {100} (рис. 36) имеет размытые максимумы, что соответствует $\{100\}\langle 110\rangle$ ориентационным компонентам со значительными отклонениями. Отсутствие ориентировок, которые обычно более сильно выражены, чем другие компоненты текстуры холодной деформации ОЦК материалов, например, $\{111\}\langle 112\rangle$, обусловлено отжигом при 600°С перед окончательной холодной деформацией. Причина этого состоит в том, что $\{111\}\langle 112\rangle$ компонента исчезает значительно

быстрее в процессе отжига в сравнении с $\{100\}\langle 110\rangle$ компонентой — из-за большой величины запасенной энергии деформации $E_{\rm S}$, в соответствии с известным ориентационным соотношением $E_{\rm S}\{110\} > E_{\rm S}\{111\} > E_{\rm S}\{112\} > E_{\rm S}\{100\}$ [22]. В соответствии с этим, ориентировки $\{100\}\langle 110\rangle$ обладают наименьшим стимулом в первичной рекристаллизации и сохраняют свое присутствие в текстуре деформации после промежуточных отжигов. Следует также отметить, что в текстуре прокатки присутствует много желаемых кубических и Госсовских (η-fiber) ориентировок.

Хотелось бы особо подчеркнуть два основных явления. Первое — это сильная компонента $\{100\}\langle 110\rangle$ при малом количестве γ -fiber, а второе, не характерная для текстуры деформации ОЦК-



Рис. 3. (а) EBSD ориентационная карта с обозначенными цветом направлениями параллельными направлению прокатки образцов сплава ($Fe_{83.4}Ga_{16.6})_{99.9}$ (NbC)_{0.1}: для соответствующего прокатанного образца; полюсная фигура {001}, где отмечены идеальные положения ориентировки {100} (110) – б.



Рис. 4. Ориентационные карты для рекристаллизованных образцов при разных температурах; красные участки соответствуют областям с { $\langle 100 \rangle //$ НП ± 15°} ориентировкой; зеленые – { $\langle 110 \rangle //$ НП ± 15°}.

сплавов, — наличие значительной доли ориентировок {100}(001).

Эволюция текстуры по мере роста температуры рекристаллизационного отжига показана на рис. 4. Более того, отдельно представлены только $\langle 100 \rangle$ // НП (красные) и $\langle 110 \rangle$ // НП (зеленые) ориентационные компоненты. Они необходимы для оценки конкуренции η-текстуры и α -тексту-

ры, желательной и нежелательной с точки зрения высокой магнитострикции, соответственно.

После рекристаллизации при 900°С, структура имеет полосовой характер, сохранившийся после деформации, и содержит крупные субструктурные участки (желтый цвет на рис. 2ж) и небольшие деформированные участки (красный цвет на рис. 2ж). Стоит отметить, результаты

EBSD показывают, что текстура в образце, отожженном при 900°С более сложна в сравнении с другими образцами, из-за присутствия на изображениях структуры неопределенных цветовых оттенков, соответствующих различным компонентам. Это может быть связано с незавершенностью первичной рекристаллизации и с неоконченным поворотом зерен. В то же время видно, что размер п-зерен увеличивается и объемная доля таких зерен значительно больше, чем для прокатанных образцов. Это обусловлено присутствием большого количества зерен такой ориентировки в исходной текстуре деформации. Стоит отметить, что однородность размера зерен и их распределения в образце, отожженном при 1000°С, выше в сравнении с другими образцами. При увеличении температуры отжига, структура становится более однородной, а зерна становятся более равноосными. Текстура после отжига при 1000°C состоит из компонент $\{100\}\langle 001\rangle,\$ {110}(001), {110}(112), {123}(111) и {123}(634). Однако текстура сохранила приблизительно такое же соотношение ориентировок $\langle 100 \rangle / \langle 110 \rangle$. Несмотря на обилие кубических и Госсовских ориентировок, которые способны выступать в качестве зародышей рекристаллизации, их интенсивный рост в процессе рекристаллизации не был отмечен при различных температурах. Факт присутствия зародышей некой ориентации не гарантирует их рост при дальнейшем отжиге. Для предпочтительного роста необходима высокая мобильность межзеренных границ. Разориентация зародышей и деформированной матрицы играет здесь важную роль. Известно, что η-зерна способны к росту с поглощением деформированных зерен с ү-ориентацией. В нашем эксперименте, после деформации количество у-зерен было невелико, но было большое количество α-зерен, которые имеют неблагоприятную разориентацию с кубической ориентировкой. Это предопределило ограниченный рост n-зерен. Еще одной важной причиной является низкий фактор зарождения (N) η -зерен. Фактор зарождения зерен определяется геометрической моделью $N = R\lambda/d$, где R, d и λ – поверхностная доля, размер зерна и расстояние между соседними центрами зарождения для рекристаллизованной текстуры, соответственно [28]. Это соотношение позволяет нам оценить возможный вклад конкретной ориентационной компоненты в текстуру рекристаллизации. Оно может дать информацию о способности η-зерен поглощать γ- или даже α-деформированные зерна. Так как η-зерна локализуются в определенных областях, соответствующая величина λ_∥ невелика.

Результаты исследования магнитострикции литых, прокатанных и отожженных образцов представлены на рис. 5а. Как можно видеть, снижение



Рис. 5. Магнитострикционная деформация (λ II) как функция магнитного поля (a) и (б) d λ /dH как функция магнитного поля для сплавов (Fe_{83.4}Ga_{16.6})_{99.9}(NbC)_{0.1} в литом и прокатанном состояниях, а также после отжига при 900°C, 2 ч; 950°C, 2 ч; и 1000°C, 2 ч.

магнитострикции наблюдается после прокатки. Этот эффект может быть связан с неблагоприятной текстурой и присутствием дефектов. Также при прокатке возникают внутренние напряжения, что в итоге приводит к снижению подвижности стенок магнитных доменов.

После отжигов при 900, 950 и 1000°С в течение 2 ч, величина магнитострикции увеличивается. Поскольку текстура остается почти неизменной, главной причиной этого явления является увеличение степени релаксации напряжений по мере роста температуры (см. рис. 2), что и приводит к увеличению магнитострикции. Следует заметить, что намагниченность прокатанного образца выходит на насыщение при приблизительно вдвое большем поле (~450 Э) в сравнении с отожженными образцами (~250 Э).

Более высокое значение намагниченности насыщения прокатанного образца также свидетельствует о негативном влиянии дефектов после прокатки, снижающих подвижность доменных стенок. На рис. 5б также видно, что скорость изменения величины магнитострикции как функции магнитного поля для отожженного при 1000°С образца значительно больше в сравнении с другими образцами, в то же время, скорость роста магнитострикции является минимальной для прокатанного образца даже в сравнении с образцом в литом состоянии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Текстура деформации с значительной долей кубической {100}(001) и Госсовской {110}(001) ориентационных компонент была получена в сплаве (Fe_{83.4}Ga_{16.6})_{99.9}(NbC)_{0.1} с использованием режимов прокатки, предложенных в данной статье. После первичной рекристаллизации значительная доля η компоненты структуры сохранилась. В то же время, условия для селективного роста зерен этой ориентации не были достигнуты. Это привело к ограниченному росту зерен желаемой ориентации с повышением температуры отжига. Повышенное значение магнитострикции литого образца в сравнении с прокатанным образцом может быть объяснено влиянием деформации на подвижность магнитных доменов. Подвижность магнитных доменов значительно возрастает после высокотемпературного отжига (при 1000°С, в течение 2 ч). Именно поэтому магнитострикция увеличивается без существенного изменения текстуры при отжиге прокатанных образцов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была поддержана грантами РФФИ № 18-58-52007 и № 18-03-00623. Я.М. выражает признательность Министерству образования и науки Российской Федерации за финансовую поддержку в рамках Программы повышения конкурентоспособности МИСиС. Авторы выражают благодарность Е.М. Базановой за критическое прочтение рукописи данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Mayergoyz I.D.* Handbook of giant magnetostrictive materials: Elsevier, 1999.
- De Lacheisserie E. Du Trémolet Magnetostriction: theory and applications of magnetoelasticity: CRC press, 1993.
- Hathaway K.B., Clark A.E. Magnetostrictive materials // MRS Bulletin. 1993. V. 18. P. 34–41.

- Golovin I.S. Anelasticity of Fe–Ga based alloys // Materials & Design. 2015. V. 88. P. 577–587.
- Golovin I.S., Balagurov A.M., Palacheva V.V., Bobrikov I.A., Zlokazov V.B. In situ neutron diffraction study of bulk phase transitions in Fe–27Ga alloys // Materials & Design. 2016. V. 98. P. 113–119.
- Xing Q. and Lograsso T. Effect of cooling rate on magnetoelasticity and short-range order in Fe–Ga alloys // Scripta Mater. 2011. V. 65. P. 359–362.
- Mohamed A.K., Cheverikin V.V., Medvedeva S.V., Bobrikov I.A., Balagurov A.M., Golovin I.S. First- and second-order phase transitions in Fe-(17-19) at % Ga alloys // Mater. Letters. 2020. V. 279. P. 128508.
- Na S.-M., Flatau A.B. Single grain growth and large magnetostriction in secondarily recrystallized Fe-Ga thin sheet with sharp Goss (011)100 orientation // Scripta Mater. 2012. V. 66. P. 307–310.
- Milyutin V., Gervasyeva I., Volkova E., Alexandrov A., Cheverikin V., Mansouri Y., Palacheva V.V., Golovin I.S. Texture formation in FeGa alloy at cold hydrostatic extrusion and primary recrystallization // J. Alloys and Compounds. 2020. V. 816. P. 153283.
- Yuan C., Li J., Bao X., Gao X. Influence of annealing process on texture evolution and magnetostriction in rolled Fe–Ga based alloys // J. Magn. Magn. Mater. 2014. V. 362. P. 154–158.
- Na S.-M., Flatau A.B. Deformation Behavior and Magnetostriction of Polycrystalline Fe–Ga–X (X = B, C, Mn, Mo, Nb, Nb C) Alloys // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. P. 07D304.
- Li J., Gao X., Zhu J., Bao X., Xia T., Zhang M. Ductility, texture and large magnetostriction of Fe–Ga-based sheets // Scripta Mater. 2010. V. 63. P. 246–249.
- Srisukhumbowornchai N., Guruswamy S. Crystallographic textures in rolled and annealed Fe-Ga and Fe-Al alloys // Metal. Mater. Trans. A. 2004. V. 35. P. 2963-2970.
- Kocks U.F., Tomé C.N., Wenk H.-R., Beaudoin A.J. Texture and anisotropy: preferred orientations in polycrystals and their effect on materials properties // Cambridge university press, 2000.
- Na S.-M., Yoo J.-H., Flatau A.B. Abnormal (110) grain growth and magnetostriction in recrystallized Galfenol with dispersed niobium carbide // IEEE Trans. on Magnetics. 2009. V. 45. P. 4132–4135.
- Sakakura A. Effects of AlN on the Primary Recrystallization Textures in Cold Rolled (110)001 Oriented Single Crystals of 3% Silicon Iron // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. P. 1534–1538.
- Shan N., Liu J., Sha Y., Zhang F., Zuo L. Fabrication of Fe-2.1 wt % Si Alloy Sheets with Dominant Goss Texture Through Thickness // Mater. Research. 2019. V. 22(suppl. 2). P. e20180757.
- Na S., Flatau A. Global Goss grain growth and grain boundary characteristics in magnetostrictive Galfenol sheets // Smart Materials and Structures. 2013. V. 22. P. 125026.

- Na S.-M., Flatau A.B. Texture evolution and probability distribution of Goss orientation in magnetostrictive Fe–Ga alloy sheets // J. Mater. Sci. 2014. V. 49. P. 7697–7706.
- Rajmohan N., Szpunar J., Hayakawa Y. Goss texture development in Fe–Si steels // Texture, Stress, and Microstructure. 1999. V. 32. P. 153–174.
- Park J.-T., Szpunar J. A. Evolution of recrystallization texture in nonoriented electrical steels // Acta Mater. 2003. V. 51. P. 3037–3051.
- Every R., Hatherly M. Oriented nucleation in low-carbon steels // Texture, Stress, and Microstructure. 1974. V. 1. P. 183–194.
- 23. *Rollett A.D.* Materials Processing and Texture V. 200: John Wiley & Sons, 2008.
- 24. Li J., Gao X., Zhu J., Li J., Zhang M. Ductility enhancement and magnetostriction of polycrystalline Fe-Ga

based alloys // J. Alloys and Compounds. 2009. V. 484. P. 203–206.

- Li J., Liu Y., Li X., Mu X., Bao X., Gao X. Effects of rolling conditions on recrystallization microstructure and texture in magnetostrictive Fe–Ga–Al rolled sheets // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 457. P. 30–37.
- Kellogg R., Flatau A., Clark A., Wun-Fogle M., Lograsso T.A. Texture and grain morphology dependencies of saturation magnetostriction in rolled polycrystalline Fe₈₃Ga₁₇ // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. P. 8495–8497.
- Kestens L., Jonas J., Van Houtte P., and Aernoudt E. Orientation selective recrystallization of nonoriented electrical steels // Metal. Mater. Trans. A. 1996. V. 27. P. 2347–2358.
- Samajdar I., Verlinden B., Kestens L., Van Houtte P. Physical parameters related to the developments of recrystallization textures in an ultralow carbon steel // Acta Mater. 1998. V. 47. P. 55–65.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.15-194.591:539.25

ВЛИЯНИЕ СПЕЦИАЛЬНЫХ ГРАНИЦ НА γ → α-ПРЕВРАЩЕНИЕ В АУСТЕНИТНОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ

© 2021 г. М. Л. Лобанов^{а, b,} *, В. И. Пастухов^с, А. А. Редикульцев^а

^аУрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия ^bИнститут физики металлов УрО РАН им. М.Н. Михеева, ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия ^cАО "Институт реакторных материалов", п/о 29, Заречный, Свердловская область, 624250 Россия

> **e-mail: m.l.lobanov@urfu.ru* Поступила в редакцию 30.07.2020 г. После доработки 02.12.2020 г. Принята к публикации 14.12.2020 г.

Методом ориентационной микроскопии (EBSD) исследована структура аустенитной нержавеющей стали, содержащей 18 мас. % Сг и 9 мас. % Ni, после длительной эксплуатации при повышенных температурах и нейтронном облучении. В образцах в процессе их бездеформационной резки частично реализовывалось сдвиговое $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение. Распад аустенита происходил под действием изотропных напряжений, направленных нормально к исследуемой поверхности. Проведен сравнительный анализ точности выполнения ориентационных соотношений (OC) в процессе $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение. Рассермана, Грегори–Трояно и других. Установлено, что в данном случае превращение наиболее точно описывается ОС Грегори–Трояно. Показано, что зарождение α -фазы происходило на когерентных двойниковых границах (Σ 3 в модели решетки совпадающих узлов) между зернами аустенита, что определило варианты действующих ОС и однозначную кристаллографическую ориентацию зерен α -фазы.

Ключевые слова: фазовые превращения, аустенитные нержавеющие стали, феррит, ориентационная микроскопия, ориентационные соотношения, специальные границы

DOI: 10.31857/S0015323021040057

ВВЕДЕНИЕ

Сдвиговое фазовое превращение (ФП) аустенита в сталях и сплавах на основе железа играет ключевую роль в формировании структур, характеризующихся уникальным комплексом прочностных и пластических свойств [1-5]. Однако до настоящего времени основные аспекты ФП, включая кристаллографические, остаются не до конца понятными [6-10]. Повышенный интерес исследователей к ориентационным соотношениям (ОС) между исходной и конечной фазами [10-22] связан, прежде всего с тем, что ОС, как некие "следы", оставленные превращением, отражают механизм трансформации кристаллических решеток. Также ОС в совокупности с морфологией продуктов распада указывают на определенные особенности превращений, реализующиеся при различных условиях [2, 11-18]. С практической точки зрения интерес к кристаллографии ФП определяется открывающимися возможностями по управлению текстурой, и, соответственно, анизотропией физико-механических свойств функциональных материалов и изделий [23, 24].

Наличие кристаллографически обусловленных высокоугловых границ с особыми свойствами, например, специальных границ в модели решетки совпадающих узлов в фазе с ГЦК-решеткой [23, 25], может влиять на механизмы зарождения, направленность и интенсивность фазового [24] или структурного превращений [26] в металлическом изделии. Очевидно, что понимание взаимосвязи структуры границ с зарождением новой фазы и действующими ориентационными соотношениями позволяет значительно расширить наши представления о механизмах сдвиговых превращений и возможных способах управления ими.

Данная работа посвящена исследованию кристаллографических особенностей у–а-превращения, проходящего на высокоугловых специальных границах, широко представленных в исходной структуре аустенита нержавеющей стали X18H9.

МЕТОДИКА

В качестве материала для исследований использовали образцы бесшовной трубы из нержавеющей аустенитной стали X18H9, длительное время (более 30 лет) находившейся при повышенных температурах – 370–430°С и нейтронном облучении. Предварительно проведенное исследование [27] на образцах, бездеформационно вырезанных из изделия, показало, что на их взаимно перпендикулярных поверхностях, возникшая α фаза с ОЦК-решеткой, характеризовалась наличием аксиальной текстуры (111), ось которой являлась нормальной к плоскости разреза. Это позволило утверждать, что распад аустенита происходил под действием изотропных напряжений, связанных с радиационным распуханием изделия (формированием радиационной пористости) [28], в момент релаксации напряжений при разрезе.

Исследование структуры проводили на растровом микроскопе Tescan Mira3, оснащенным приставкой EBSD NordlysNano анализа фирмы Oxsford Instruments, при ускоряющем напряжении 20 кВ. Шаг сканирования – 0.5 мкм. Погрешность определения ориентации кристаллической решетки — не более $\pm 1^{\circ}$ (в среднем $\pm 0.6^{\circ}$). Малоугловые границы (МУГ) между локальными объемами строились на ориентационных картах при разориентациях от 2° до 10°: толщина на рисунках – 1 пиксел. При разориентациях ≥10° проводились высокоугловые границы (ВУГ): толщина на рис. – 2 пикселя. Выявление границ решетки совпадаюших узлов (РСУ) между зернами осуществлялось построением их на ориентационных картах с учетом заложенного в программное обеспечение стандартного критерия Брендона $\pm \Delta \Theta$. Для каждой РСУ-границы он составляет конкретную величину: $\Delta \Theta = 15^{\circ}/(\Sigma n)^{1/2}$, где Σn – количество совпадающих узлов при наложении трехмерных решеток. Также использовали возможности программного обеспечения по уменьшению критерия $\Delta \Theta$ до 1°.

Разориентацию между кубическими решетками аустенита и α -фазы определяли по матрице поворота R, полученной из соотношения F = RA. Матрица F описывает ориентацию продукта превращения (мартенсит или бейнит), матрица A описывает исходную ориентацию аустенита. Матрицы F и A вычисляли из экспериментально определенных EBSD-углов Эйлера для соответствующих фаз. Для определения действующего варианта ОС полученную матрицу поворота R сравнивали со всеми вариантами ОС Курдюмова–Закса (24), ОС Нишиямы–Вассермана (12), ОС Гренингера–Трояно (24) и ОС из [15, 16] по формуле, использованной в работах [29, 30]:

$$H_{ii} = C_i R^{-1} C_i T, \qquad (1)$$

где в качестве *T* использована матрица T_l , описывающая вариант сдвигового $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения:

-для ОС Курдюмова-Закса (К-З): (111)_{γ} $\|$ (011)_{α}; [$\overline{1}$ 01]_{γ} $\|$ [$\overline{1}$ $\overline{1}$ 1]_{α}.

$$\mathbf{T}_{1}^{\mathrm{K-3}} = \begin{pmatrix} 0.742 & -0.667 & -0.749 \\ 0.650 & 0.742 & -0.167 \\ 0.167 & 0.075 & 0.983 \end{pmatrix};$$

– для ОС Нишиямы–Вассермана (H–B): $(111)_{\gamma} \| (011)_{\alpha}; [2\overline{1}\overline{1}]_{\gamma} \| [0\overline{1}1]_{\alpha}.$

$$\mathbf{T}_{1}^{\mathrm{H-B}} = \begin{pmatrix} 0 & 0.707 & -0.707 \\ -0.169 & 0.697 & 0.697 \\ 0.986 & 0.120 & 0.120 \end{pmatrix}$$

 $(0.986 \ 0.120 \ 0.120)$ – для ОС Гренингера—Трояно (Г—Т): $(111)_{\eta}(011)_{\alpha}; [\overline{12}, \overline{5}, 17]_{\gamma} || [\overline{7}, \overline{17}, 17]_{\alpha}.$

$$\Gamma_{1}^{\Gamma-T} = \begin{pmatrix} 0.727 & -0.686 & -0.041 \\ 0.672 & 0.722 & -0.168 \\ 0.145 & 0.095 & 0.985 \end{pmatrix};$$

– для ОС, полученного в работах Гундырева В.М., Зельдовича В.И., Счастливцева В.М. [15–17]: (1, 1.0212, 1.0141)_γ|| (011)_α; [1,1.1138, 2.1077]_γ || [0 11]_α.

$$\Gamma_1 = \begin{pmatrix} -0.724 & 0.689 & 0.020 \\ 0.130 & 0.107 & 0.986 \\ 0.677 & 0.717 & -0.167 \end{pmatrix};$$

а в качестве $C_i(C_j)$ – матрицы типа $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$, опи-

сывающие в общем случае 24 симметрических поворота в кубической решетке: i(j) = 1, 2, ..., 24.

Для каждой матрицы разориентации H, с учетом полного ряда ее симметрических вариантов, производили расчет значений углов Θ и осей разворота [*uvw*], используя известные математические формулы:

$$\Theta = \arccos\{(h_{11} + h_{22} + h_{33} - 1)/2\}, \qquad (2)$$

$$u: v: w = [h_{12} - h_{21}]: [h_{23} - h_{32}]: [h_{31} - h_{13}], \quad (3)$$

где h_{ii} — элементы матрицы *H*.

В полученных наборах вариантов значений параметров разориентации (угол и ось разворота), относящихся к одной матрице H, выбирали только один вариант с наименьшим значением угла Θ . Матрицу T, соответствующую данному варианту, принимали за матрицу OC, наиболее близкого к действующему, а угол Θ за отклонение экспериментального OC от теоретического.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Структура ү-фазы представлена крупными рекристаллизованными зернами с двойниками от-

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 4 2021



Рис. 1. Микроструктура стали X18H9 с незавершенным распадом γ -фазы, выявленная с использованием метода обратно рассеянных электронов (EBSD): а – ориентационный контраст; б, в – спектры межкристаллитных границ в γ - и α -фазах, соответственно; г, д – спектры специальных границ в в γ - и α -фазах, соответственно.

жига и спрямленными границами (рис. 1а). В зернах нераспавшегося аустенита наблюдается низкая плотность дислокаций — практически полное отсутствие МУГ с разориентациями более 2°. Основную долю высокоугловых границ составляли РСУ-границы Σ 3 (рис. 16, 1г). Следует отметить, что граница Σ 3 не только "выделяла" двойники рекристаллизации, но также фиксировалась между зернами γ -фазы. Все границы Σ 3 в нераспавшемся аустените являются практически точными, имеющими отклонения от идеальных не более 1°. Столь высокая кристаллографическая точность границ Σ 3 наблюдалась ранее у двойников рекристаллизации в меди [31].

Распад аустенита происходил крайне неоднородно (рис. 1а): в некоторых зернах у-фазы превращение реализовалось полностью; в других превращение прошло только в "двойниковой" их части; также наблюдались зерна ү-фазы, в которых превращение не реализовалось или только началось. На начальной стадии превращения наблюдалась линзоподобная форма зародышей α-фазы: либо симметричная с длинной осью, параллельной ВУГ. на которых произошло формирование данных кристаллов; либо ассиметричная с длинной осью, расположенной под углом к ВУГ. В зернах α-фазы, которые полностью заменили у-фазу, фиксировалась высокая плотность дислокаций, выраженная в большом количестве МУГ, зачастую параллельных друг другу (рис. 1а).

Практически все зародыши α -фазы сформировались на границах РСУ между зернами γ -фазы, причем доминирующее большинство зародышей — на границах Σ 3 (когерентных двойниковых), что согласуется с результатами работы [4]. Часто наблюдалось формирование нескольких зародышей α -фазы на одной ВУГ γ -фазы. Все зародыши α -фазы, образовавшиеся на одной границе γ -фазы, характеризовались практически одной и той же кристаллографической ориентацией. Таким образом, сформированный в дальнейшем в результате роста отдельных зародышей пакет кристаллитов α -фазы будет содержать только МУГ, разделяющие кристаллиты близких ориентаций.

Сформированная в результате распада аустенита α -фаза характеризовалась наличием аксиальной текстуры (111) [27], ось которой являлась нормальной к анализируемой поверхности образца. Это предполагало наличие определенного напряженного состояния в момент γ – α -превращения. Важно отметить, что в текстуре α -фазы ориентировку (111) преимущественно формировали области, в которых распад аустенита прошел максимально далеко. То есть текстура α -фазы в данном случае свидетельствовала о выраженной кристаллографической направленности превращения, инициированной как исходными ориентировка-



Рис. 2. Кристаллография зарождения α-фазы на Σ3-границах γ-фазы (EBSD): а-г – области, указанные на рис. 1а, с обозначением следов плоскостей (сплошная линия) и направлений (прерывистая линия), участвующих в превращении (слева), и ориентаций кристаллической решетки фаз относительно системы координат образца в виде элементарных кубических ячеек и углов Эйлера (справа) а – область I; б – II; в – III; г – IV.

ми зерен γ-фазы, так и действием напряжений, направленных нормально к поверхности изделия.

В спектре РСУ-границ α -фазы (рис. 1д) заметное преимущество имели $\Sigma 3$, $\Sigma 11$, $\Sigma 25b$, $\Sigma 33c$, $\Sigma 41c$. В работах [32, 33] показано, что появление данного спектра является результатом мартенситного фазового превращения в соответствии с ОС, промежуточными между ОС К–3 и ОС Н–В.

При зарождении новой α-фазы на границе зерна у-фазы связь между кристаллографическими базисами решеток α-фазы (F) и одного из кристаллитов γ -фазы (A_1) задается соотношением F = $= T_1 A_1$, где T_1 матрица некоторых ОС (например, ОС Н-В, К-З, Г-Т или др.). Для того чтобы зародыш α -фазы *F* находился в ОС к обоим зернам (благоприятном для зарождения и роста в оба зерна ү-фазы) необходимо, чтобы произведение матрицы T_3 , связывающей базисы решеток A_1 и A_2 – $A_1 = T_3 A_2$, на матрицу T_1 ($T_2 = T_1 T_3$) также дало матрицу ОС (одну из всех возможных вариантов, но отличную от T_1). Очевидно, что это возможно если T_3 близка к одной из матриц, описывающих разориентацию между 11 (для ОС Н-В) или 23 (для К-З, Г-Т или ОС из [15, 16]) возможными ориентировками α-фазы, которая образуется по соответствующим ОС. Т.е. в общем случае зарождение α-фазы должно происходить на границах γ -фазы, которые имеют углы разориентации из полного набора возможных углов между ориентировками α -фазы, образованными по действующим ОС (H–B, K–3, Г–Т или др.). Этому механизму в полной мере отвечает зарождение новой фазы на границах РСУ Σ 3 γ -фазы (выделенные области на рис. 2). Данный тип границ зерен преобладает в спектре разориентаций возможных ориентировок α -фазы (рис. 1д).

В табл. 1 показаны результаты кристаллографического анализа типичных случаев зарождения α -фазы на границах РСУ Σ 3 γ -фазы, выделенных на рис. 1а. Во всех рассмотренных случаях отклонение экспериментальных ОС от ОС К-3, ОС H−B, OC Г−Т и OC из [15, 16] не превышает 4°, т.е. полностью согласуется с предполагаемым механизмом зарождения. Лучшее согласие с экспериментальными данными наблюдается для ОС Г-Т (табл. 1). Габитусные плоскости ү-фазы, определенные по следам выходов межфазных границ на анализируемую поверхность с точностью до ~1° для всех случаев (I–IV), описываются индексами {259}, характерными для линзовидного мартенсита, образующегося в высоколегированных сплавах с низкой мартенситной точкой.

Зарождение новой фазы на границах РСУ Σ3γ имеет общие закономерности. Во всех рассмотренных случаях плоскость превращения в действу-

ү-фазы
3-границах
M
H
х-фазы
ИС
Ш
цен
Ж
ğ
1 32
đ
Ε
CI
к ОС пј
ых ОС пј
ыных ОС п]
альных ОС пј
пдеальных ОС пј
т идеальных ОС пј
я от идеальных ОС пј
ния от идеальных ОС пј
нения от идеальных ОС пј
тонения от идеальных ОС пј
гклонения от идеальных ОС пј
Отклонения от идеальных ОС пј
1. Отклонения от идеальных ОС пј
а 1. Отклонения от идеальных ОС пј
ица 1. Отклонения от идеальных ОС пј
блица 1. Отклонения от идеальных ОС пј

	Ū	0.76	1.56	1.90	1.26
щ	ОС из [15–17]	$\left(\overline{1},\overline{1.0141},1.0212\right)_{\gamma} \ (011)_{\alpha} \ \left[1,\overline{2.1077},\overline{1.1138}\right]_{\gamma} \ \left[0\overline{1}1 ight]_{\alpha}$	$(1.0141, 1, 1.0212)_{\gamma} \ (011)_{\alpha} \\ \left[\overline{2.1077}, 1, 1.1138 \right]_{\gamma} \ \left[0 \overline{1}1 ight]_{\alpha}$	$\left(\overline{\left(1.014\overline{1},\overline{1.0212},1 ight)}_{\gamma} \parallel \left(011 ight)_{\alpha}$ $\left[2.1077,\overline{1.1138},1 ight]_{\gamma} \parallel \left[0\overline{1}1 ight]_{\alpha}$	$\left(\overline{1.0212}, 1.0141, 1\right)_{\gamma} \ (011)_{\alpha} \\ \overline{\left[1.1138, \overline{2.1077}, 1\right]_{\gamma}} \ \left[0\overline{1}1 ight]_{\alpha}$
кого, гј	Ū	0.66	0.71	0.81	0.38
С / отклонение от теоретичесі	Γ-Τ	$\frac{\left(\overline{11}\right)_{\gamma}\left\ \left(0\overline{1}1\right)_{\alpha}\right\ }{\left[12,\overline{17},\overline{5}\right]_{\gamma}\left\ \left[\overline{7},17,17\right]_{\alpha}\right]}$	$\frac{\left(111\right)_{\gamma}\left\ \left(101\right)_{\alpha}}{\left[\overline{17},12,5\right]_{\gamma}\left\ \left[\overline{17},\overline{7},\overline{17}\right]_{\alpha}}$	$\frac{\left(\overline{11}\right)_{\gamma} \left\ \left(\overline{110}\right)_{\alpha} \right\ }{\left[17,\overline{5},12\right]_{\gamma} \left\ \left[17,\overline{17},7\right]_{\alpha}}$	$\frac{\left(\overline{1}11\right)_{\gamma}\left\ \left(\overline{1}10\right)_{\alpha}}{\left[\overline{5},\overline{17},12\right]_{\gamma}\left\ \left[\overline{17},\overline{17},7\right]_{\alpha}}$
изкое О	Ū	2.39	3.08	3.63	2.87
Наиболее бл	H-B	$\frac{(\overline{11})_{\gamma}}{[1\overline{21}]_{\gamma}} \ (011)_{\alpha}$	$ \begin{array}{c} (111)_{\gamma} \parallel (011)_{\alpha} \\ \overline{\left[\overline{2}11 \right]_{\gamma}} \parallel \overline{\left[0 \overline{1} 1 \right]_{\alpha}} \end{array} $	$\frac{(\overline{11})_{\gamma}}{[2\overline{11}]_{\gamma}} \ (011)_{\alpha}$	$\frac{\left(\overline{1}1\right)_{\gamma}\left\ \left(011\right)_{\alpha}\right\ }{\left[\overline{12}1\right]_{\gamma}\left\ \left[0\overline{1}1\right]_{\alpha}\right]}$
	Ū	2.94	2.37	1.67	2.45
-	K-3			$ \begin{array}{c} \left(\overline{11}l\right)_{\gamma} \parallel \left(01l\right)_{\alpha} \\ \left[101\right]_{\gamma} \parallel \left[1\overline{1}l\right]_{\alpha} \end{array} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \left(\overline{1}11\right)_{\gamma} \parallel \left(011\right)_{\alpha} \\ \left[0\overline{1}1\right]_{\gamma} \parallel \left[1\overline{1}1\right]_{\alpha} \end{array} \end{array} $
Область на	рис. 1а	Ι	П	Ξ	2

ЛОБАНОВ и др.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 4 2021

Близкое ОС (табл. 1)	Угол, входяще к повер	град, между на м в ОС, и напр хности образца	правлением в γ равлением норм а, для области (Угол, град, между направлением в γ-фазе, входящем в ОС, и направлением (112) _γ в ОС Н–В, для	
	Ι	II	III	IV	областей I–IV (рис. 1а)
K-3	116.1	74.2	42.5	97.7	30
H–B	86.1	85.9	72.5	72.4	0
Γ-Τ	99.5	80.4	59.1	83.6	13.4
Из [15, 16]	95.7	93.3	74.2	109.1	1.8

Таблица 2. Кристаллогеометрические характеристики зарождения α-фазы на Σ3-границах γ-фазы

ющих ОС практически точно совпадает с плоскостью {111} когерентной двойниковой границы РСУ $\Sigma3$ (рис. 2, табл. 1). При этом направление, входящее в ОС в γ , составляет угол ~90° с кристаллографическим направлением нормальным к поверхности образца и имеет минимальное отклонение от направления $\langle 112 \rangle_{\gamma}$, входящего в соответствующее ОС H–B (табл. 2).

Полученный результат в полной мере объясняется реализацией превращения по механизму, предложенному в работах [15-17] в рамках феноменологической теории мартенситного превращения (ФТМП). Исходя из данного механизма, сдвиговая деформация решетки при мартенситных превращениях ГЦК → ОЦК вначале происходит по той же плоскости и тому же направлению, что и при двойниковании (первый сдвиг Курдюмова-Закса). Затем происходит чистая деформация, главные оси которой совпадают с направлением сдвига, с нормалью к плоскости сдвига и с поперечным им направлением (типа $(110)_{\gamma}$). При этом, согласно этой модели, наибольшая чистая деформация растяжением наблюдается по направлению типа (110), которое во всех случаях составляет минимальный угол с направлением нормальным к поверхности образца (рис. 2, табл. 2). Т.е. максимально в данном случае способствует релаксации напряжений, связанных с радиационным распуханием изделия, по оси нормальной к плоскости разреза. Учитывая некоторую накопленную плотность дислокаций в направлении двойникового сдвига (несмотря на то, что это двойники отжига) и отсутствие его асимметрии в ГЦКрешетке, с большой долей вероятности первоначальная сдвиговая деформация решетки при фазовом превращении на границе РСУ Σ3 должна происходить в антидвойниковом направлении.

Деформация при инвариантной решетке в рассматриваемом случае происходит в мартенсите сдвигом по системе типа (112)[1 1 1], который может реализовываться скольжением для пакетного (реечного) мартенсита или двойникованием для двойникованного [15—17]. Отметим что, двойниковая реализация сдвиговой деформации при инвариантной решетке позволяет объяснить высокую плотность границ РСУ Σ 3 в α -фазе в наблюдаемом случае (рис. 1д). Очевидно, что реализация подобных механизмов зарождения ограничивает набор возможных вариантов ОС по отношению к γ -фазе, а также накладывает ограничение на количество ориентировок новой α -фазы. При наличии выраженной текстуры в γ -фазе, в α -фазе также будет сформирована текстура, взаимосвязанная с исходной.

выводы

Установлено, что распад аустенита в стали X18H9 наиболее точно описывается ОС Грегори– Трояно. Показано, что зарождение зерен α -фазы происходило на когерентных двойниковых границах (Σ 3 в модели решетки совпадающих узлов) между зернами аустенита, что определило варианты действующих ОС и однозначную кристаллографическую ориентацию зерен α -фазы.

Авторы выражают признательность за содействие программе поддержки ведущих университетов РФ в целях повышения их конкурентоспособности № 211 Правительства РФ № 02.А03.21.0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Shukla R., Ghosh S.K., Chakrabarti D., Chatterjee S. Microstructure, texture, property relationship in thermo-mechanically processed ultra-low carbon micro alloyed steel for pipe line application // Mater. Sci. Eng. 2013. V. 587. № 10. P. 201–208.
- Gong W., Tomota Y., Adachi Y., Paradowska A.M., Kelleher J.F., Zhang S.Y. Effects of ausforming temperature on bainite transformation, microstructure and variant selection in nanobainite steel // Acta Mater. 2013. V. 61. № 11. P. 4142–4154.
- Zilnyk K.D., Oliveira V.B., Sandim H.R.Z., Möslang A., Raabe D. Martensitic transformation in Eurofer-97 and ODS-Eurofer steels: A comparative study // J. Nuclear Mater. 2015. V. 462. P. 360–367.
- 4. Nakada N., Ito H., Matsuoka Y., Tsuchiyama T., Takaki S. Deformation-induced martensitic transformation behavior in cold-rolled and cold-drawn type 316 stainless steels // Acta Mater. 2010. V. 58. № 3. P. 895–903.
- 5. Cho L., Seo E.J., Bruno C. De Cooman B.C. Near-Ac3 austenitized ultra-fine-grained quenching and

partitioning (Q&P) steel // Scripta Mater. 2016. V. 123. P. 69–72.

- Zhang M.-X., Kelly P.M. Crystallographic features of phase transformations in solids // Progress in Mater. Sci. 2009. V. 54. P. 1101–1170.
- Разумов И.К., Горностырев Ю.Н., Кацнельсон М.И. К теории фазовых превращений в железе и стали на основе первопринципных подходов // ФММ. 2017. Т. 118. № 4. С. 380–408.
- Кащенко М.П., Чащина В.Г., Кащенко Н.М., Белослудцева Е.С., Пушин В.Г., Уксусников А.Н. Динамические сценарии формирования мартенсита с габитусами {110} в сплаве Ni₅₀Mn₅₀ // ФММ. 2019. Т. 120. № 4. С. 853-860.
- 9. Кащенко М.П., Кащенко Н.М., Чащина В.Г. Влияние изменения длин волн коротковолновых смещений на формирование фрагмента двойниковой структуры тонкопластинчатых кристаллов α-мартенсита // ФММ. 2018. Т. 119. № 1. С. 3–8.
- Decocker R., Petrov R., Gobernado P., Kestens L. Quantitative Evaluation of the Crystallographic Relation in a Martensitic Transformation in an Fe–28% Ni alloy // Evolution of Deformation Microstructures In 3D. Proc. of 25th RisØ International Symposium on Materials Science. 2004. P. 275–281.
- Kitahara H., Ueji R., Tsuji N., Minamino Y. Crystallographic features of lath martensite in low-carbon steel // Acta Mater. 2006. V. 54. P. 1279–1288.
- 12. *Shibata A., Jafarian H., Tsuji N.* Microstructure and Crystallographic Features of Martensite Transformed from Ultrafine-Grained Austenite in Fe₂₄Ni_{0.3}C Alloy // Mater. Trans. 2012. V. 53. № 1. P. 81–86.
- Tomida T., Wakita M. Transformation Texture in Hotrolled Steel Sheets and Its Quantitative Prediction // ISIJ International. 2012. V. 52. № 4. P. 601–609.
- Kraposhin V., Jakovleva I., Karkina L., Nuzhny G., Zubkova T., Talis A. Microtwinning as a common mechanism for the martensitic and pearlitic transformations // J. Alloys Compounds. 2013. V. 577S. P. 30–36.
- Гундырев В.М., Зельдович В.И. Кристаллографический анализ мартенситного ГЦК → ОЦТ превращения в высокоуглеродистой стали // ФММ. 2014. Т. 115. № 10. С. 1035–1042.
- Гундырев В.М., Зельдович В.И., Счастливцев В.М. Кристаллографический анализ мартенситного превращения в среднеуглеродистой стали с пакетным мартенситом // ФММ. 2016. Т. 117. № 10. С. 1052–1062.
- 17. Гундырев В.М., Зельдович В.И., Счастливцев В.М. Ориентационные соотношения и механизм мартенситного превращения в среднеуглеродистой стали с пакетным мартенситом // Известия РАН. Серия физическая. 2017. Т. 81. № 11. С. 1435–1441.
- Калетина Ю.В., Кабанова И.Г., Фролова Н.Ю., Гундырев В.М., Калетин А.Ю. Кристаллографические особенности структуры мартенсита сплава Ni₄₇Mn₄₂In₁₁ // ФТТ. 2017. Т. 59. № 10. С. 1984–1991.
- Yardley V.A., Payton E.J. Austenite-martensite/bainite orientation relationship: characterisation parameters and their application // Mater. Sci. Techn. 2014. V. 30. № 9. 1125–1130.
- Cayron C. One-step model of the face-centred-cubic to body-centred-cubic martensitic transformation // Acta Cryst. 2013. V. A69. P. 498–509.

- 21. *Koumatos K., Muehlemann A.* A Theoretical Investigation of Orientation Relationships and Transformation Strains in Steels // arXiv:1604.05270v2 [cond-mat.mtrlsci]. 21 Jun 2016. 27 p.
- 22. *Mao G., Cayron C, Mao X., Cao R., Logé R., Chen J.* Morphological and Crystallographic Characteristics of Structure in a Low-Carbon Iron–Nickel Alloy // Crystals. 2018. V. 8. P. 468(1–11).
- 23. Пышминцев И.Ю., Струин А.О., Гервасьев А.М., Лобанов М.Л., Русаков Г.М., Данилов С.В., Арабей А.Б. Влияние кристаллографической текстуры бейнита на разрушение листов трубных сталей, полученных контролируемой термомеханической обработкой // Металлург. 2016. № 4. С. 57–63.
- 24. Лобанов М.Л., Бородина М.Д., Данилов С.В., Пышминцев И.Ю., Струин А.О. Текстурная наследственность при фазовых превращениях в малоуглеродистой низколегированной трубной стали после контролируемой термомеханической обработки // Изв. вузов. Черная металлургия. 2017. Т. 60. № 11. С. 910–918.
- 25. *Rollett A., Humphreys F., Rohrer G.S., Hatherly M.* Recrystallization and Related Annealing Phenomena: Second Edition. Elsevier Ltd. 2004. 658 p.
- 26. Лобанов М.Л., Логинов Ю.Н., Данилов С.В., Головин М.А., Карабаналов М.С. Влияние скорости горячей прокатки на структурно-текстурное состояние плиты алюминиевого сплава системы Al–Si–Mg // МиТОМ. 2018. № 5. С. 49–54.
- Pastukhov V.I., Kozlov A.V., Lobanov M.L. Crystallographic Peculiarities of Shear α–γTransformation in Austenitic Stainless Steel in the High Temperature Area // Trans Tech Publications. Solid State Phenomena. 2018. V. 284. P. 253–258.
- Pastukhov V.I., Averin S.A., Panchenko V.L., Portnykh I.A., Freyer P.D., Giannuzzi L.A., Garner F.A. Application of backscatter electrons for large area imaging of cavities produced by neutron irradiation // J. Nuclear Mater. 2016. V. 480. P. 289–300.
- Кабанова И.Г., Сагарадзе В.В. Статистический анализ взаимных разориентаций кристаллов аустенита (мартенсита) после мартенситных γ → α → γ (α → γ → α) превращений // ФММ. 1999. Т. 88. № 2. С. 44–52.
- Терещенко Н.А., Яковлева И.Л., Кабанова И.Г., Мирзаев Д.А. Специальные разориентации в низкотемпературном бейните высокоуглеродистой марганецкремнистой стали, полученном в изотермических условиях // ФММ. 2019. Т. 120. № 9. С. 954–961.
- Зорина М.А., Лобанов М.Л., Макарова Е.А., Русаков Г.М. Текстура первичной рекристаллизации в ГЦК-металле с низкой энергией дефекта упаковки // МиТОМ. 2018. № 5. С. 55–63.
- 32. Лобанов М.Л., Русаков Г.М., Редикульцев А.А., Беликов С.В., Карабаналов М.С., Струина Е.Р., Гервасьев А.М. Исследование специальных разориентаций в реечном мартенсите низкоуглеродистой стали методом ориентационной микроскопии // ФММ. 2016. Т. 117. № 3. С. 266–271.
- 33. Сухомлин Г.Д. Большеугловые низкоэнергетические границы в мартенситных структурах доэвтектоидных сталей // Металлофиз. новейшие технол. 2013. Т. 35. № 8. С. 1109–1122.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2021, том 122, № 4, с. 431-445

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.721:539.4

ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ КОМПОЗИТА ЛИТОГО МАГНИЕВОГО СПЛАВА МАРКИ ZK60 С ДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ SiC В ПРОЦЕССЕ ОБРАБОТКИ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ

© 2021 г. М. Вигнеш Кумар^{а, *}, Ар. Веераппан^а, Г. Падманабан^b, В. Баласурраманьян^b

^аКафедра технологии машиностроения, Национальный технологический институт-"Тричи", Тричинаполи, Тамилнад, 620015 Индия

^bИсследовательский Центр по соединению материалов, Отдел технологии машиностроения, Университет Аннамалай, Аннамалай, Тамилнад, 608002 Индия

> *e-mail: vigneshkumaar@gmail.com Поступила в редакцию 11.05.2020 г. После доработки 25.08.2020 г. Принята к публикации 16.12.2020 г.

В промышленном производстве легких конструкционных материалов, использование литого магниевого сплава марки ZK60 (Mg-5.4Zn-0.7Zr в мас. %) играет немаловажную роль в замене сплавов на основе алюминия. Поскольку износостойкость и фрикционные свойства магниевых сплавов невысоки, весьма существенным оказывается использование технологии поверхностного упрочнения для улучшения свойств. Обработка трением с перемешиванием (FSR/OTП) является одной из наиболее перспективных термомеханических методик улучшения поверхностных свойств материалов за счет измельчения их зеренной структуры. Настоящее исследование проведено с целью выяснить влияние скорости перемещения ОТП-насадки (в пределах от 5 до 25 мм/мин) на формирование зоны фрикционной обработки в литом магниевом сплаве ZK60 и в сплаве, армированном дисперсными частицами карбида кремния (ZK60/SiC). Установлено, что ОТП при скорости перемещения инструмента 10 мм/мин привела к максимальной величине твердости (121.2 *HV*) и наиболее однородному распределению частиц в зоне воздействия. Это связано с диспергированием структуры и зернограничным упрочнением. Вместе с тем, в данном исследовании методом конечных элементов изучено соответствующее распределение температур при ОТП магниевого сплава ZK60. Результат моделирования дал значение максимальной температуры 462°С, что заметно ниже температуры плавления исследованного материала.

Ключевые слова: метод конечных элементов (МКЭ), аттестация микроструктуры, поверхностноупрочненные композиты, обработка трением с перемешиванием, магниевый сплав **DOI:** 10.31857/S0015323021040045

1. ВВЕДЕНИЕ

Отличительными свойствами магниевых (Mg) сплавов являются высокие значения их удельной прочности, пригодность к переработке для повторного использования, а также невысокое значение их удельного веса. К примеру, неравномерно упрочненные магниевые композиты применимы для терморегулирования. В автомобилестроении для производства тормозных барабанов, тормозных роторов и приводных валов в основном используются композиты из магниевого сплава с дисперсными частицами SiC в приповерхностном слое металлической матрицы. Ожидается, что в ближайшем будущем применение магниевых сплавов будет быстро расти, особенно в автомобильной промышленности [1, 2]. Однако твердость магниевых сплавов недостаточна для расширения их внедрения. Для улучшения поверхностных свойств магниевых сплавов было использовано множество методов. Такие способы, как лазерный переплав, упрочнение наплавкой и т.д. используются для повышения свойств поверхности. Но есть и некоторые недостатки при использовании вышеупомянутых производственных процессов, такие как сопутствующие образования вредных металлургических фаз и дефекты кристаллизации [3, 4].

Эти недостатки могут быть устранены, если использовать обработку трением с перемешиванием, когда процесс осуществляется в твердом состоянии (ниже температуры плавления материала). Обработка трением с перемешиванием

Таблица 1. Химический состав (в мас. %) магниевого сплава марки ZK60

Zn	Mn	Fe	Cu	Si	Ni	Zr	Mg
5.35	0.01	0.002	0.002	0.003	0.003	0.72	Ост.

(FSP/OTP) является одним из перспективных методов формирования приповерхностных нанокомпозитных слоев в обрабатываемых материалах. Часто ОТП практикуется для измельчения зерна [5-9]. Оптимальный выбор технологических параметров является ключевым фактором для создания бездефектного материала. Разность скоростей ОТП-насадки в процессе трении с перемешиванием сказывается на степени неоднородности измельчения структуры обрабатываемого материала. Abdi с соавторами [10] и Feng с соавторами [11] пришли к выводу, что основной вклад в величину потока "взрыхляемого" материала определяется параметром, характеризующим нормальное усилие ОТП-насадки. Также отмечено, что наличие пустот в мягкой области связано со скоростью перемещения ОТП-насадки. Эта скорость существенным образом сказывается на формировании микроструктуры зоны, испытавшей воздействие. Hidetoshi и соавторы [12] отследили экспериментальными и численными методами распределение температуры в ОТП-материале. Их результаты показали, что распределение температуры сильно зависит от скорости перемещения ОТП-насадки, а также для более низкой СП наблюдалась более высокое значение "пика" температуры.

С целью изучения поведения потока материала в магниевых сплавах, особенно при обработке трением с перемешиванием, был проведен ряд исследований [13-17]. Во время процесса трения с перемешиванием поведение потока материала зависит от многих параметров, таких как осевое (нормальное) усилие и скорость вращения ОТП-насадки, ее профиль, скорость ее перемещения, диаметр плеча и угол наклона ОТП-насадки. Из многих технологических параметров скорость перемещения является важным параметром, который оказывает наибольшее влияние на тепловыделение. Скорость перемещения ОТПнасалки оказывает наибольшее влияние на изменение размера зерна в зоне обработки. Из приведенного выше анализа следует, что скорость перемещения ОТП-насадки является значимым технологическим параметром, определяющим последующие характеристики поверхности композита и тепловыделение. Предыдущие исследования процесса фрикционного перемешивания показали улучшение свойств (твердости и прочности). Однако взаимосвязь между параметрами процесса, микроструктурой в зоне перемешивания, микротвердостью, качеством подвергаемой ОТП-воздействию зоны и распределением частиц еще не была систематически исследована.

Таким образом, в данном исследовании была предпринята попытка оценить влияние микроструктурной эволюции (различной скорости перемещения инструмента) на формирование зоны сплава ZK60/SiC (с частицами карбида кремния), испытывающей ОТП. Однако влияние размера частиц и скорости перемешения ОТП-насалки на поведение поверхностных слоев композитов никогда не изучалось. В данной статье также рассматривается взаимосвязь между значениями микротвердости сплава ZK60 в зоне обработки фрикционным перемешиванием и сплава ZK60/SiC (с частицами карбида кремния) в зоне обработки фрикционным перемешиванием. Кроме того, настоящая работа посвящена усовершенствованию термической модели для исследования микроструктурных характеристик при ОТП сплава ZK60.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

В данном исследовании в качестве основного материала использовали прокатанную пластину толщиной 10 мм из литого магниевого сплава ZK60. Эта пластина размерами 150 × 150 мм была вырезана на фрезерном станке. В табл. 1–3 представлены химический состав, а также механические и термические свойства основного материала пластины. Частицы SiC имеющегося в продаже порошка карбида кремния (чистоты 99%) имели средний диаметр 10 мкм и использовались в качестве армирующего наполнителя в магниевом сплаве. Частицы карбида кремния помещали в предварительно высверленные отверстия (1.5 × × 2 мм) в пластинах из литого сплава ZK60, подлежащих ОПТ. Эту обработку осуществляли с помощью управляемой вручную машины, предназначенной для сварки трением с перемешиванием. Размеры отверстий и конфигурация пластин представлены на рис. 1.

Насадка, использованная в станке для ОТП, была изготовлена из быстрорежущей стали, имевшей твердость 67 HRC. Была использована насадка ПКЦ (конически-цилиндрическая с плоской

Таблица 2. Механические свойства магниевого сплава марки ZK60

Предел текучести, МПа	Предел прочности на растяжение, МПа	Удлинение в калибре 25 мм, %	Микротвердость по Виккерсу при нагрузке 500 г, HV
169	236	15.9	66

ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ

Бапии						
Материал	Удельная температуро- проводность, Вт/м-К	Удельный вес, кг/м ³	Температура плавления, К	Теплоемкость, Дж/г-К	Модуль Юнга, ГПа	Отношение Пуассона
Литой сплав	121	1738	520-635	1100	45	0.35

Таблица 3. Значения температурно-зависимых параметров сплава марки ZK60, использованных при моделировании

Таблица 4. Параметры ОТП-обработки и тип насадки

ZK 60 Mg

Параметр	Значение
Скорость вращения ОТП-насадки, об/мин	900
Скорость перемещения ОТП-насадки, мм/мин	5, 10, 15, 20, 25
Осевое усилие на ОТП-насадку, кН	12
Угол между ОТП-насадкой и нормалью к поверхности, град	2
Отношение диаметров "цилиндра" и пина <i>D/d</i> ОТП-насадки	3
Диаметр плеча (цилиндрической части) ОТП-насадки, мм	18
Тип профиля ОТП-насадки	Плоско-конически-цилиндрический (ПКЦ)
Длина пина ОТП-насадки, мм	3
Диаметр пина ОТП-насадки, мм	6
Глубина погружения (пина ОТП-насадки) в материал, мм	3

торцевой частью) типа. Детали профиля этой ОТП-насадки представлены на рис. 1в. Отверстия (для помещения в них частиц SiC) в пластине выравнивали по осевой линии предстоящего поступательного перемещения вращающейся ОТП-насадки. Для "запечатывания" этих отверстий применялся "проход" безпиновой цилиндрической ОТП-насалки (с лиаметром заплечика 18 мм) во избежание "распыления" 10-мкм SiC частиц в процессе ОТП пластин. Формирование поверхностного композитного слоя пластины осуществлялось при введении и вращении насадки с пином в отверстия, заполненные частицами SiC. В табл. 4 представлены значения параметров ОТП и тип ОТП-насадки. использованной при этом. Для обеспечения равномерного распределения частиц и измельченных зерен в зоне перемешивания был применен двойной проход при ОТП пластины из магниевого сплава ZK60. Как представлено на рис. 1, первый проход был осуществлен в заданном направлении. При втором проходе, ОТП-насадка была разгружена, и обработку осуществляли по следу первого прохода. Для анализа микроструктуры зоны воздействия из пластины в месте обработки вырезали образцы, которые были подготовлены стандартными методами для проведения металлографических исследований. Образцы подвергали травлению в течение 2 с в растворе состава: 8 мл HNO₃ + 5 мл уксусной кислоты + 5 мл HCl + 15 мл H₂O + 120 мл этилового спирта + 7 грамм тринитрофенола (пикриновой кислоты). Микроструктура различных зон обработанной трением области была выявлена методом оптической металлографии. Для измерения микротвердости использовали тестер модели ВМ-50, нагрузка составляла 500 г, период экспозиции — 15 с. Измерения проводили на расстоянии 1 мм от верхней поверхности и на расстоянии 0.5 мм друг от друга. Температуру во время ОТП регистрировали в 3-х точках с помощью термопар типа K (с диапазоном 0–1023 K).

Схема размещения термопар и соответствующие им места показаны на рис. 1е. Перед обработкой пластины были жестко закреплены на бронированной стальной опорной плите с помощью соответствующих приспособлений.

3. МЕТОД КОНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Настоящая 3D-модель конечных элементов для описания теплопередачи в материале состояла из жесткого "инструмента" и деформируемой пластины. Заплечик "инструмента" (ОТП-насадки) обычно имеет профиль вогнутого конуса вместо плоского, чтобы "улавливать" материал, вытесняемый из зоны воздействия. Пластины были представлены конечно-элементной сеткой из 8 узловых "теплопроводящих" элементов с температурой в качестве единственной степени свободы. Чтобы снизить требования к вычислениям, области вокруг линии намечаемого прохода ОТП-насадки были представлены мелкими элементами, в то время как размеры элементов, расположенных дальше от линии, больше. На рис. 2 показана ко-



Рис. 1. Обработка трением с перемешиванием. а –установка образца, б – след ОТП, в – профиль ОТП-насадки, г – наклон ОТП-насадки относительно обрабатываемой пластины, д – внесение частиц, е – схема размещения термопар.

нечная сетка. Расчет распределения температур осуществляли с привлечением уравнения Фурье:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \frac{q_0}{V}, \quad (1)$$

где ρ – плотность материала (кг/м³), *T* – температура (К), λ – коэффициент температуропроводности (Вт/(м-К)), q_0/V – член, отвечающий источнику тепла (Вт/м³), и *с* – теплоемкость. Модель распределения тепла была создана при поддержке



Рис. 2. Вид конечно-элементной сетки.

ANSYS программного обеспечения. В этой работе материальным потоком в целом пренебрегли и рассматривали только аспект теплопередачи. "Инструмент" был представлен в виде движущегося теплового потока. Зажимы не рассматривались, так как потери тепла на зажимах были незначительны из-за их малой площади контакта и расположения. Тепло, теряемое в "инструменте", описывалось уменьшением энергии, поступающей в пластину. Коэффициент конвекции для всех поверхностей, находящихся в контакте с атмосферой, составлял 15 Вт/(м² К). Потери тепла на опорную пластину, которая по существу является контактной поверхностью проводимости тепла, были учтены с помощью эквивалентного коэффициента конвекции, реализующейся в нижней части пластин сплава. Для пластин использовали постоянные значения свойств при комнатной температуре, так как они давали разумное предсказание распределения изменяющихся температурных полей.

3.1. Граничное условие

Граничное условие конвекции для всех поверхностей пластины сплава, находящихся в контакте с атмосферой, может быть выражено следующим образом

$$k\frac{\partial T}{\partial \mathbf{n}_r} = h(T - T_0), \qquad (2)$$

где **n** — вектор нормали к границе G, и *h* — коэффициент конвекции. Поверхность пластины сплава, контактирующая с опорной пластиной, упрощается до условия конвекции с эффективным коэффициентом "h", который вычисляется в этой модели автоматически.

3.2. Подводимый тепловой поток

В процессе ОТП генерирование тепла идет по двум каналам. Первый сводится к трению между заплечиком ОТП-насадки и поверхностью заготовки, а второй обусловлен пластическим деформированием материала, осуществляемым при прохождении пина ОТП-насадки через материал. Тепло, генерируемое пластической деформацией металла вблизи пина, имеет незначительную величину и трудно поддается количественной оценке. Поэтому в данном исследовании им пренебрегли. Поэтому в этой модели тепло, генерируемое трением между заготовкой и заплечиком инструмента, является единственным источником тепловыделения. Суммарная величина привходящего в систему тепла Q в ваттах для данной модели рассчитана в работах [18, 19] Chen с соавторами. Уравнение (3) применяется для описания движущегося теплового потока. Суммарная величина приходящего в систему тепла Q задается как

$$Q = \frac{\pi \omega \mu F \left(r_0^2 + r_0 r_i + r_i^2 \right)}{45 (r_0 + r_i)},$$
(3)

где ω – скорость вращения ОТП-насадки, μ – коэффициент трения, F – направленная вниз сила, а r_0 и r_i – радиусы заплечика и острия пина соответственно. Скорость подвода тепла к обрабатываемой заготовке, q(r), полагалась аксиальносимметричной по величине и линейной по рас-

Скорость подачи	ОТП	ZK60	ОТП ZK60/SiC		
(мм/мин)	твердость, НV	размер зерна, мкм	твердость, НV	размер зерна, мкм	
5	91	9.5 ± 2.0	107.2	7.5 ± 2.5	
10	92	9.3 ± 2.0	121.2	6.2 ± 2.0	
15	79	11.1 ± 3.0	98	9.5 ± 3.0	
20	81	10.7 ± 3.2	99.2	9.1 ± 3.2	
25	75	11.7 ± 1.5	97.2	9.8 ± 1.5	

Таблица 5. Влияние микроструктуры на распределение твердости

пределению в радиальном направлении; она была рассчитана по формуле

$$q(r) = \frac{3Qr}{2\pi (r_0^3 - r_i^3)}.$$
 (4)

В настоящем моделировании, тепловой поток q(r), определяемый из уравнения (4), применяется в качестве поверхностного источника тепла с использованием табличного граничного условия. Перемещение "инструмента", осуществляющего воздействие, описывается путем введения локальной цилиндрической системы координат и расчета тепловой нагрузки в каждом узле на каждом мгновенном временном шаге.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ

4.1. Макровизуализация

Структура (верхняя поверхность и поперечное сечение) изготовленных поверхностных композитов, прошедших ОТП, из магниевого сплава ZK60 и сплава ZK60/SiC показана на рис. 3 и 4.

Видно, что при малых скоростях перемещения ОТП-насадки верхняя поверхность изготовленных композитов является бездефектной. Внешний вид верхней поверхности композитов объясняется наличием тесно консолидированной ряби на материале. Качество поверхностных композитов дополнительно исследовали с помощью металлографических шлифов, сделанных в поперечном сечении пластин.

Анализ скорости перемещения ОТП-насадки показал наличие существенных различий при формировании зоны перемешивания. Обработанные трением с перемешиванием поверхностные композиты сплава ZK60/SiC при значениях скорости перемещения инструмента между 5 и 10 мм/мин проявили себя как поверхностно-бездефектные в зоне перемешивания при равномерном распределении указанных частиц. Вместе с тем при бо́льших значениях скорости перемещения — 15, 20, и 25 мм/мин, в зоне обработки отмечено появление явных дефектов материала. Также на стороне отхода и на набегающей стороне "шва" (следа обработки) была отмечена агломерация частиц порошка. Для проведения дальнейших измерений микротвердости и микроструктурных исследований были выбраны бездефектные поверхностные композиты.

4.2. Микроструктура

Изображения микроструктуры бездефектных поверхностных композитов из сплава ZK60 и из сплава ZK60/SiC, прошедших ОТП, представлены на рис. 5. На изображениях микроструктуры обработанных областей материала выделяются области с мелкими равноосными рекристаллизованными зернами. Средний размер зерен в ОТП сплаве ZK60 значительно больше в сравнении со случаем поверхностного композита сплава ZK60/SiC. Судя по изображениям микроструктуры, зоне перемешивания композита сплава ZK60/SiC, прошедшего ОТП, при меньших значениях скорости перемещения насадки – 10 мм/мин, характерен размер зерна 6.2 мкм. В то же время при той же скорости (10 мм/мин) размер зерна в прошедшем ОТП композите из сплава ZK60 составил 9.3 мкм. Это также можно видеть из табл. 5. Различие в размере зерна было обусловлено присутствием порошкового карбида кремния.

Соответственно, тепловыделение в процессе ОТП при большой пластической деформации релевантно случаю повышенных температур.

Как правило, при высокой скорости перемещения ОТП-насадки (25 мм/мин) поверхностный композитный слой слабо связан с подложкой из магниевого сплава. Как показано на рис. 6, частицы карбида кремния хорошо внедряются в исходный сплав ZK60.

Наряду с частицами карбида кремния в композите четко видны границы зерен. Поверхностный композитный слой, по-видимому, прочно консолидирован без каких-либо дефектов.

В конце концов, процесс трения с перемешиванием производит достаточно тепла за короткий период, что может привести к адгезии и прочному

Скорость подачи ОТП-насадки, мм/мин	Верхняя поверхность	Структура в поперечном сечении после ОТП	Характеристика
5	Con and	1 мм	 Хорошие поверхность и поперечное сечение. Хорошее распределение материала
10		<u>1 мм</u>	 Хорошие поверхность и поперечное сечение. Хорошее распределение материала
15	0	<u>1 мм</u>	 Поверхность и дефект в области СО-ЗКПН. Недостаточное тепловыделение
20		1 мм	 Поверхность и дефект в области НС-ЗКПН. Недостаточное тепловыделение
25	() ()	1 мм	 Поверхность и дефект в области СО-ЗКПН. Недостаточное тепловыделение

ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ

Рис. 3. Влияние скорости перемещения ОТП-насадки на структуру сплава ZK60 в зоне перемешивания. СО – сторона отхода "шва"; НС – набегающая сторона "шва"; ЗКПН – зона непосредственного контакта с заплечиком ОТП-насадки.

сцеплению частиц карбида с матрицей твердого раствора.

На рис. 7 представлены информативные рентгенограммы с поперечного сечения композитов. Результаты рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о присутствии частиц карбида кремния в ОТП-композите ZK60/SiC. Рентгенограммы ОТП-композитов сплава ZK60/ SiC при скоростях перемещения насадки 5, 15, 20, и 25 мм/мин показали присутствие дефектов структуры в поперечных сечениях пластин. В области воздействия заплечика ОТП-насадки было обнаружено неправильное течение материала и плохое распределение частиц, что было связано с недостаточным выделением тепла в обрабатываемой зоне.

ВИГНЕШ КУМАР и др.

Скорость подачи ОТП-насадки, мм/мин	Верхняя поверхность	Структура в поперечном сечении после ОТП	Характеристика
5		_1 мм_	 Хорошие поверхность и поперечное сечение. Хорошее распределение материала и агломерация на верхней поверхности в результате достаточно тепловыделения
10		1 мм.	 Хорошие поверхность и поперечное сечение. Хорошее распределение материала и частиц. Достаточный приток материала в зону перемешивания
15	0	И ММ	 Поверхность и дефекты в поперечном сечении в области СО- ЗКПН. Недостаточное тепловыделение Отсутствие частиц
20		1 мм.	 Поверхность и дефекты в поперечном сечении. Недостаточный приток материала в зону перемешивания. Отсутствие частиц
25	Charles ()	_1 мм_	 Поверхность и дефекты в поперечном сечении. Дефекты в области НС- ЗКПН Недостаточное тепловыделение. Отсутствие частиц

Рис. 4. Влияние скорости перемещения ОТП-насадки на структуру композита ZK60/SiC в зоне перемешивания. СО – сторона отхода "шва"; НС – набегающая сторона "шва"; ЗКПН – зона непосредственного контакта с заплечиком ОТП-насадки.



Рис. 5. Микроструктура зоны перемешивания в ОТП сплаве ZK60 и сплаве ZK60 с частицам SiC.

4.3. Микротвердость

Микротвердость поверхностных ОТП-композитов ZK60/SiC приведена на рис. 8. На всех изготовленных поверхностях выявлены общие закономерности изменения твердости с ее распределением в форме буквы "М". Установлено, что значения твердости на набегающей и отступающей сторонах "шва" низкие, так как они являются областями термомеханического воздействия.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 4 2021



Рис. 6. Изображение частиц SiC в матрице сплава ZK60 после ОТП. Растровая электронная микроскопия.

Среднее значение твердости литого магниевого сплава ZK60 составляло 75 HV. Расширение распределения частиц приводит к резкому снижению значения твердости. Это происходит при высокой скорости перемещения ОТП-насадки из-за большого выделения тепла в обрабатываемой зоне. При низких скоростях перемешения ОТП-насадки образцы с добавлением частиц SiC показали более высокое значение твердости. При скорости перемещения насадки 10 мм/мин полученная твердость в два раза (121.2 HV) превышает среднюю твердость литого магниевого сплава ZK60. Благодаря тому, что заплечик ОТП-насадки обеспечивает достаточную силу и тепло, частицы карбида кремния SiC равномерно распределяются в исходном материале. Твердость улучшается за счет



Рис. 7. Рентгеновские спектры: (а) литой магниевый сплав ZK60, (б) сплав ZK60 после ОТП, (в) сплав ZK60/SiC после ОТП.

добавления SiC. В некоторых случаях к снижению твердости приводили увеличение тепловыделения и термическое разупрочнение материала. Этот результат проясняет, что распределение твердости при высокой скорости перемещения насадки не является — по соотношению Холла—Петча следствием теплового эффекта. Поэтому и другие факторы, такие как малоугловые границы и плотность дислокаций, могут регулировать механические свойства материала в области перемешивания.

5. ОБСУЖДЕНИЕ

В общем случае микроструктура отличается при различных скоростях перемещения (СП) и вращения (СВ) ОТП-насадки. Подвод тепла достаточен и при минимальной скорости движения насадки. Таким образом, обработка изменяет микроструктуру на поверхности, где видны очень мелкие зерна. Микроструктура обработанного трением с перемешиванием верхнего слоя композита ZK60/SiC однородна по пространственному распределению частиц SiC в зоне перемешивания. Во время ОТП тепловыделение и большая пластическая деформация усиливают измельчение зерен матрицы, разрушение частиц карбида кремния, снижение пористости, создавая бездефектную структуру. Динамическая рекристаллизация магниевого сплава при температуре 490°С наряду с высокой скоростью деформации ОТП-насадкой приводит к образованию равноосных зерен. Как показано на рис. 9, в микроструктуре имеется около трех специфических областей: (і) Под поверхностью, где видны удлиненные зерна из-за потока материала, вызванного вращающимся заплечиком ОТП-насадки, который создает большую пластическую деформацию в этой зоне, (ii) Нижняя поверхность, где вследствие рекристаллизации возникают чрезвычайно мелкие зерна, фрагментированные включения и перераспределенные мелкие выделения, и (iii) Верхняя поверхность, где частицы SiC равномерно распределены. Мелкодисперсные частицы SiC могут сдерживать рост зерен, что приводит к их сверхмалому размеру. Ранее отмечалось, что уменьшение скорости перемещения ОТП-насадки приводит к увеличению тепловыделения, и, таким образом, рост зерна усиливается. Глубина зоны влияния заплечика ОТП-насадки может регулироваться как скоростью ее вращения, так и скоростью ее перемещения. И, наконец, (iv) Область основного материала, в которой отсутствуют какие-либо заметные микроструктурные изменения.

Также говорят, что сильное трение вызывает более локальное тепловыделение в объеме и способствует повышению температуры, что часто приводит к более однородному распределению частиц SiC и сильному пластическому течению



Рис. 8. Изменение микротвердости поверхности сплава ZK60/SiC после ОТП. 3П – зона перемешивания, ОМ – основной металл, 3TB – зона термического воздействия, 3TMB – зона термомеханического воздействия.

по сравнению с аналогами. Подложка из магниевого сплава и поверхностные композитные слои, по-видимому, хорошо связаны друг с другом, так что никаких дефектов структуры не видно. Многие исследователи отмечали, что в процессе трения с перемешиванием происходит изменение пластического течения материалов.

Поэтому также считается, что эти микроструктурные изменения обусловлены подводом тепла и различным поведением потока. Сообщается, что более низкая скорость перемещения насадки генерирует более высокую тепловую отдачу и прилагаемое инструментом усилие сдвига, что заставляет частицы SiC течь и диспергироваться в более широкой области. Чтобы обеспечить достаточную силу трения и сдвига для охваченных частиц и заставить их выйти из агломерации, параметры ОТП-процесса и заплечика насадки играют важную роль. В ходе исследования был успешно применен новый способ обработки поверхности композитов на основе магния и чистого магния с помощью процесса фрикционного перемешивания. Гомогенно диспергированные и хорошо связанные композиты с частицами SiC образуются путем изменения скоростей перемещения ОТПнасадки. Как показано в табл. 5, изменение параметров ОТП влияет на значения твердости обрабатываемых поверхностей материалов. Небольшое процентное изменение содержания SiC частиц влияет на свойства материала. Увеличение процентного содержания SiC частиц увеличивает твердость и прочность материала. Механизм упрочнения может быть связан с плотностью дислокаций, наклепом за счет рассогласования деформаций между упругими упрочняющими частицами и пластичной матрицей. Основываясь на анализе компонентов микроструктуры, основными механизмами по-

ВИГНЕШ КУМАР и др.



Рис. 9. Структура сплава в зоне перемешивания (при оптимальных параметрах подачи ОТП-насадки: 900 об./мин, 10 мм/мин).

вышения твердости поверхностных композитных слоев, полученных с помощью трения с перемешиванием, являются: (1) упрочнение по Оровану за счет присутствия армирующих частиц, (2) мелкое зерно магниевой матрицы. С помощью изменения скорости перемещения и скорости вращения ОТП-насадки контролируется тепловая отдача и размеры зерен, необходимые для повышения значений твердости. Повышенная прочность, обнаруженная в ОТП сплаве ZK60, скорее всего, вызвана рекристаллизацией, деформационным упрочнением, остаточными напряжениями из-за сжатия, созданного заплечиком ОТП-насадки, и добавлением частиц SiC в мягкую матрицу, где обнаруживается несовпадение тепловых свойств мягкой матрицы и твердых частиц. Также наблюдалось, что поверхностные композиты из магниевого сплава ZK60 были "восстановлены" в распределении, размере и объемной доле частиц SiC.

Предел прочности при растяжении, модуль упругости и предел текучести всех композитов резко увеличиваются по отношению к свойствам неармированного литого сплава; также показано, что грубые армирующие частицы часто приводят к высокой плотности дислокаций, что улучшает свойства поверхностных композитов [20–23].

5.1. Прогнозирование распределения температуры "Эксперимент против Моделирования"

Обработка трением с перемешиванием магниевого сплава ZK60 была смоделирована с помощью 3*D*-метода конечных элементов (МКЭ). Полученные температуры находятся в хорошем соответствии с измеренными значениями, как показано на рис. 10. Контурные графики распределения температуры в пластинах при прохождении ОТП-насадки с СП 10 мм/мин от начала процесса



Рис. 10. Соотношение между экспериментальными и модельными значениями температуры для магниевого сплава ZK60, испытавшего ОТП при оптимальных значениях параметров обработки.

показаны на рис. 11. Конкретные значения СВ и СП насадки явно отражаются на характере распределения температуры. При заданной СП снижение максимальной температуры в пластинах приводило к увеличению СВ насадки, что отражалось на поверхности обрабатываемой зоны материала.

С ростом СП, изотермические зоны на контурном участке удлиняются в направлении обработки, а температура материала перед насадкой снижается. При увеличении СП с 5 до 25 мм/мин максимальная температура снижается до 435°С с 485°С. Для заданной СП, когда происходит увеличение СВ, максимальная температура увеличивается. При увеличении СВ с 800 до 1200 об./мин, максимум температуры увеличивается с 293 до 485°С.



Рис. 11. Распределение температуры и микроструктура в различных температурных зонах при ОТП (а) – 100 и (б) – 180 с.

В течение того же времени предварительного нагрева температура в конце периода предварительного нагрева увеличивается с увеличением скорости вращения насадки. Максимальная температура, полученная с помощью ОТВ-насадки с диаметром заплечика 18 мм и диаметром пина 6 мм, составляет 462°С при СВ и СП 900 об./мин и 10 мм/мин соответственно. Это меньше, чем температура плавления материалов, из которых изготовлены пластины, которые имеют тонкую микроструктуру и дают более высокие значения твердости.

6. ВЫВОДЫ

Вышеизложенное исследование было проведено для определения влияния скорости перемещения насадки при трении с перемешиванием на формирование зоны перемешивания в сплавах ZK60 и ZK60/SiC. Также был изучен теплообмен вблизи линии обработки трением с перемешиванием магниевого сплава ZK60 с помощью метода конечных элементов. В результате исследования были сделаны следующие выводы:

• В данном исследовании изготовленный поверхностный композитный слой с присутствием частиц SiC показал более высокое значение твердости (121.2 *HV*) и меньший размер зерен по сравнению с таковыми у магниевых сплавов ZK60 в литом и обработанном трением с перемешиванием состояниях.

• Для изготовления поверхностных композитов использовали пять различных скоростей перемещения насадки. Изготовленный поверхностный композит показывает лучшую твердость при СП 10 мм/мин. Это объясняется однородным распределением частиц карбида кремния, оптимальным подводом тепла и сбалансированным потоком материала при перемешивании.

• Для моделирования теплопередачи при ОТП был использован метод конечных элементов. Максимальная температура была достигнута на линии обработки. Для каждой температурной зоны была показана эволюция микроструктуры материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Wei Wang, Qing-yu Shi, Peng Liu, Hong-ke Li and Ting Li. A novel to produce bulk SiCp reinforced aluminum metal matrix composites by friction stir processing // J. Mater. Process. Technol. 2009. V. 209. P. 2099–2103.

https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.05.001

 Cavaliere P., De Marco P.P. Superplastic behaviour of friction stir processed AZ91 magnesium alloy produced by high pressure die cast // J. Mater. Process. Technol. 2007. V. 184. P. 77–83. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.11.005

- Li Y., Murr L.E., McClure J.C. Flow visualization and residual microstructures associated with the frictionstir welding of 2024 aluminum to 6061 aluminum // Mater. Sci. Eng. A. 1999. V. 271. P. 213–223. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00204-X
- Mishra R.S., Ma Z.Y., Charit I. Friction Stir Processing: A novel technique for fabrication of surface composite // Mater. Sci. Eng. A. 2003. V. 341. P. 307–310. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00199-5
- Ma Z.Y., Mishra R.S., Mahoney M.W. Superplastic deformation behaviour of friction stir processed 7075Al alloy // Acta Mater. 2002. V. 50. P. 4419–4430. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00278-1
- Parviz Asadi, Ghader Faraji, Mohammad K. Besharati. Producing of AZ91/SiC composite by friction stir processing (FSP) // Int. J. Adv. Manuf. Tech. 2010. V. 51. P. 247–260.

https://doi.org/10.1007/s00170-010-2600-z

- Morisada Y., Fujii H., Nagaoka T., Fukusumi M. MWCNTs/AZ31 surface composites fabricated by friction stir processing // Mater. Sci. Eng. A. 2006. V. 419. P. 344–348. https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.01.016
- Lee C.J., Huang J.C., Hsieh P.J. Mg based nano-composites fabricated by friction stir processing // Scr. Mater. 2006. V. 54. P. 1415–1420. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.11.056
- Berbon P.B., Bingel W.H., Mishra R.S., Bampton C.C., Mahoney M.W. Friction stir processing: a tool to homogenize nanocomposite aluminum alloys // Scr. Mater. 2001. V. 44. P. 61–66. https://doi.org/10.1016/S1359-6462(00)00578-9
- Abdi Behnagh R., Besharati Givi M.K., Akbari M. Mechanical Properties, Corrosion Resistance, and Microstructural Changes during Friction Stir Processing of 5083 Aluminum Rolled Plates // Mater. Manuf. Process. 2012. V. 27. P. 636–640. https://doi.org/10.1080/10426914.2011.593243
- Feng A.H., Xiao B.L., Ma Z.Y., Chen R.S. Effect of Friction Stir Processing Procedures on Microstructure and Mechanical Properties of Mg–Al–Zn Casting // Metal. Mater. Trans. A. 2009. V. 40. P. 2447–2456. https://doi.org/10.1007/s11661-009-9923-0
- Hidetoshi Fujii, Ling Cui, Masakatsu Maeda, Kiyoshi Nogi. Effect of tool shape on mechanical properties and microstructure of friction stir welded aluminum alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2006. V. 419. P. 25–31. https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.11.045
- Azizieh M., Kokabi A.H., Abachi P. Effect of rotational speed and probe profile on microstructure and hardness of AZ31/Al₂O₃ nanocomposites fabricated by friction stir processing // Mater. Des. 2011. V. 32. P. 2034–2041. https://doi.org/10.1016/j.metdes.2010.11.055

https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.11.055

- Arora H.S., Singh H., Dhindaw B.K. Wear behaviour of a Mg alloy subjected to friction stir processing // Wear. 2013. V. 303. P. 65–77. https://doi.org/10.1016/j.wear.2013.02.023
- Mishra R.S., Ma Z.Y. Friction stir welding and processing // Mater. Sci. Eng. R. 2005. V. 50. P. 1–78. https://doi.org/10.1016/j.mser.2005.07.001
- 16. Elangovan K., Balasubramanian V. Influences of pin profile and rotational speed of the tool on the formation of friction stir processing zone in AA2219 aluminium alloy // Mater. Sci. Eng. A 2007. V. 459. P. 7–18. https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.12.124
- 17. Shailesh Rao A., Yuvaraja N. Comparison of appearance, microstructure and tensile properties during friction stir welding processes of Al-Si alloys // Phys. Metals Metallogr. 2017. V. 118. P. 716-722. https://doi.org/10.1134/S0031918X17070092
- 18. Chen C.M., Kovacevic R. Finite element modeling of friction stirs welding - thermal and thermo-mechanical analysis // Int. J. Mach. Tools Manuf., 2003. V. 43. P. 1319-1326. https://doi.org/10.1016/S0890-6955(03)00158-5
- 19. Chen C.M., Kovacevic R. Parametric finite element analysis of stress evolution during friction stirs welding // J. Eng. Manuf. 2006. V. 220. P. 1359-1371.
 - https://doi.org/10.1243/09544054JEM324

- 20. Ghader Faraji, Omid Dastani, S. Ali Asghar Akbari Mousavi. Effect of Process Parameters on Microstructure and Micro-hardness of AZ91/Al₂O₃ Surface Composite Produced by FSP // J. Mater. Eng. Perform. 2011. V. 20. P. 1583-1590. https://doi.org/10.1007/s11665-010-9812-0
- 21. Chang C.I., Du X.H., Huang J.C. Achieving ultrafine grain size in Mg–Al–Zn alloy by friction stir processing // Scr. Mater. 2007. V. 57. P. 209-212. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.04.007
- 22. Yang Yongjing, Hua P., Li X., Chen Ke, and Zhou Wei. Effect of Multipass on Microstructure and Impact Toughness of As-Cast Al-20Si Alloy via Friction Stir Processing // Phys. Met. Metal. 2019. V. 120. P. 1126-1132. https://doi.org/10.1134/S0031918X1911005X
- 23. Naeem H.T., Mohammed K.S., Ahmad K.R. Effect of friction stir processing on the microstructure and hardness of an aluminum-zinc-magnesium-copper alloy with nickel additives // Phys. Met. Metal. 2015. V. 116. P. 1035-1046.

https://doi.org/10.1134/S0031918X15100051

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 539.12.043

НЕСТАЦИОНАРНОЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КАСКАДА ВЫБИТЫХ АТОМОВ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ С УЧЕТОМ ИХ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ

© 2021 г. Е. В. Метелкин^{а,} *, М. В. Лебедева^а

^а Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская площадь, 9, Москва, 125047 Россия *e-mail: sitech47@mail.ru Поступила в редакцию 01.09.2020 г. После доработки 24.11.2020 г. Принята к публикации 25.11.2020 г.

На основе решения кинетического уравнения Больцмана получено приближенное выражение для функции распределения, описывающей нестационарное энергетическое распределение каскада движущихся атомов. Развитие каскада рассматривается в материалах, состоящих из одинаковых атомов с учетом энергии связи атомов в узлах решетки (ε_d). Предполагается, что рассеяние движущихся атомов является упругим и сферически симметричным в системе центра инерции, а сечение взаимодействия обратно пропорционально скорости. На основе полученного решения проведен анализ влияния энергии связи атомов на функцию распределения и связанные с ней величины. В предельном случае $\varepsilon_d = 0$ полученное приближенное решение хорошо согласуется с точным решением соответствующей задачи.

Ключевые слова: кинетическое уравнение, столкновения, каскад атомов, сечение взаимодействия **DOI:** 10.31857/S0015323021040070

введение

При проектировании и создании ядерных реакторов и термоядерных установок возникает задача выбора для них радиационно-стойких материалов, поскольку в процессе эксплуатации их корпуса и отдельные элементы подвергаются длительному воздействию радиации. Именно радиационная стойкость материала во многом определяет время жизни установок и многие другие их физические характеристики.

При облучении различных материалов быстрыми частицами (в частности нейтронами) атомы кристаллической решетки, которым налетающая частица сообщает энергию, большую энергии связи, вылетают из своих равновесных положений. В дальнейшем столкновения движущихся атомов с атомами, расположенными в узлах решетки, приводят к образованию следующих поколений выбитых атомов. В результате возникает так называемый каскад движущихся атомов. Развитие каскадов в твердом теле приводит к образованию комплекса точечных дефектов (вакансий и междоузельных атомов, кластеров и т.д.), определяющих степень повреждения материала и его дальнейшие физические свойства [1–5].

Описание развития каскадов представляет собой достаточно сложную задачу. В связи с этим для ее решения в большинстве случаев с успехом используется компьютерное моделирование. Существует три основных метода, используемых для моделирования поведения атомов в каскаде смещений: метод бинарной аппроксимации столкновений, метод молекулярной динамики и кинетический метод Монте-Карло [2, 6–9].

Однако, аналитические решения соответствующей задачи для линейного уравнения Больцмана, несмотря на то, что они существуют в исключительных случаях, также представляют значительный интерес. Это связано с тем, что аналитические решения дают наглядное представление о протекающем процессе и его особенностях. Кроме того, эти результаты могут быть использованы для тестирования достаточно сложных численных расчетов.

Аналитическое описание каскадов атомных столкновений в твердом теле и их особенностей было представлено в целом ряде работ [10–21]. В [10] с помощью построенной модельной индикатрисы рассеяния было получено приближенное стационарное энергетическое распределение каскада движущихся атомов для произвольных потенциалов межатомного взаимодействия. В работах [11, 12] анализировалась возможность образования субкаскадов – ряда неперекрывающихся между собой областей, в процессе развития каскада атомных столкновений. Оценка пороговой энергии образования субкаскадов была проведена в [13].

В работе [14] была разработана теоретическая модель для исследования образования каскадов и субкаскадов атомных столкновений в облучаемых твердых телах, основанная на использовании линейного кинетического уравнения Больцмана. На основе расширенного толкования понятия первично выбитый атом (ПВА) в [14] был сформулирован критерий для определения пороговой энергии образования субкаскадов в твердом теле и получены формулы для определения средних размеров субкаскадов и их числа в зависимости от энергии ПВА. На основе результатов, представленных в [14], в работе [15] были проведены численные расчеты для конкретных материалов, согласующиеся с экспериментальными данными.

Кроме этого, представления, развитые в [14], в работе [16] были использованы для вычисления стационарного энергетического распределения релятивистских электронов, замедляющихся в веществе за счет ионизационных потерь, с учетом размножения электронов. Использование результатов из [14] в работе [17] позволило на основе решения кинетического уравнения Больцмана определить функцию распределения по энергии каскада движущихся атомов при степенном потенциале взаимодействия ($U \sim 1/r^n$ [18]) с учетом энергии связи атомов в узлах решетки.

В работах [19, 20] было получено точное решение кинетического уравнения Больцмана, описывающее нестационарное энергетическое распределение каскада движущихся атомов с учетом их размножения. Предполагалось, что материал состоит из одинаковых атомов, рассеяние движущихся атомов является упругим и сферически симметричным в системе центра инерции, а энергия связи атомов в узлах решетки не учитывалась $(\epsilon_d = 0)$. В [19] предполагалось, что сечение рассеяния обратно пропорционально скорости (Σ = $= \Sigma_0 / v; \Sigma_0 = \text{const}),$ а в [20] оно полагалось постоянной величиной ($\Sigma = \text{const}$). В работе [21] в тех же предположениях ($\varepsilon_d = 0$; $\Sigma = \text{const}$) с использованием P₁ и транспортного приближений было получено нестационарное пространственно-энергетическое распределение каскада выбитых атомов.

В настоящей работе на основе приближенного метода решения кинетического уравнения Больцмана определяется нестационарное энергетическое распределение каскада движущихся атомов с учетом их энергии связи в узлах решетки. Рассеяние движущихся атомов считается упругим и сферически симметричным в системе центра инерции. Для простоты и наглядности расчетов полагается, что сечение рассеяния обратно пропорционально скорости.

Полученное решение при $\varepsilon_d = 0$ хорошо согласуется с точным решением аналогичной задачи (см. [19]). Это решение позволяет оценить энергетический диапазон влияния учета энергии связи на функцию распределения.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим распространение каскада выбитых атомов в твердом теле, состоящем из одинако-

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 4 2021

вых атомов. Кинетическое уравнение Больцмана, описывающее этот процесс, имеет следующий вид [10, 22]:

$$\frac{1}{v} \frac{\partial \Phi(E,t)}{\partial t} + \Sigma(E) \Phi(E,t) = \int_{E}^{E_{0}} dE' P(E' \to E) \times \\ \times \Sigma(E') \Phi(E',t) + \int_{E+\varepsilon_{d}}^{E_{0}} dE' P(E' \to E'-E-\varepsilon_{d}) \times (1) \\ \times \Sigma(E') \Phi(E',t) + N_{0}\delta(E-E_{0})\delta(t),$$

где f(E,t)dE — число атомов с энергией E в интервале dE в момент времени t в единице объема; $\Phi(E,t) = vf(E,t)$ — поток движущихся атомов; v — их скорость; $P(E' \to E) = \Sigma(E' \to E)/\Sigma(E')$ индикатриса рассеяния (вероятность того, что движущийся атом с энергией E' в результате рассеяния перейдет в единичный интервал энергий вблизи значения E); $\Sigma(E' \to E)$ и $\Sigma(E')$ — дифференциальное и полное макроскопические сечения рассеяния атомов; $\delta(x)$ — дельта-функция Дирака; E_0 — начальная энергия движущихся атомов; N_0 — полное число атомов, испущенных в единицу объема; ε_d — энергия связи атомов в узлах решетки.

Первый интеграл, стоящий в правой части кинетического уравнения (1), описывает переход движущегося атома с энергией E' в состояние с энергией E. Второй интеграл описывает образование выбитого атома с энергией E, когда движущийся атом перешел в состояние с энергией ($E' - E - \varepsilon_d$).

Выше отмечалось, что точное решение уравнения (1) было получено в работах [19, 20] для упругого, сферически симметричного рассеяния в системе центра инерции без учета энергии связи атомов в узлах решетки ($\varepsilon_d = 0$).

В данной работе мы также будем считать, что рассеяние движущихся атомов на покоящихся является сферически симметричным в системе центра инерции и описывается индикатрисой рассеяния, имеющей следующий вид [22]:

$$P(E' \to E) = 1/E'.$$
 (2)

Для учета энергии связи уравнение (1) запишем в более простом виде, удобном для дальнейшего решения [23]:

$$\frac{1}{v} \frac{\partial \Phi(E,t)}{\partial t} + [\Sigma(E) + \delta \Sigma] \Phi(E,t) =$$

$$= \int_{E}^{E_0} dE' P(E' \to E) [\Sigma(E') + \delta \Sigma] \Phi(E',t) +$$

$$+ \int_{E}^{E_0} dE' P(E' \to E' - E) \Sigma(E') \Phi(E',t) +$$

$$+ N_0 \delta(E - E_0) \delta(t).$$
(3)

Величину δΣ найдем, следуя [23], из соотношения

$$\frac{d}{dt}E(t) = -\varepsilon_d \frac{d}{dt}N(t), \qquad (4)$$

где

$$N(t) = \int_{0}^{E_{0}} dE f(E,t); \quad E(t) = \int_{0}^{E_{0}} dE E f(E).$$
 (5)

Используя (2)-(4), получим

$$\delta \Sigma = \frac{2\varepsilon_d}{E} \Sigma(E). \tag{6}$$

Корректность использования уравнения (3) и соотношения (4) была подробно проанализирована в работах [10, 24]. Там было показано, что в этом случае учитываются соударения, сопровождающиеся передачей энергии, большей ε_d . Кроме этого, в этих работах было представлено уравнение, аналогичное (3), и позволяющее более точно учесть наличие энергии связи, но являющееся значительно более сложным для аналитического решения.

Учитывая (2) и (6), уравнение (3) можно представить в следующем виде:

$$\frac{1}{v\Sigma} \frac{\partial \Psi(E,t)}{\partial t} + \left(1 + \frac{2\varepsilon_d}{E}\right) \Psi(E,t) =$$

$$= 2 \int_{E}^{E_0} \frac{dE'}{E'} \left(1 + \frac{\varepsilon_d}{E'}\right) \Psi(E',t) + N_0 \delta(E - E_0) \delta(t),$$
(7)

где $\Psi(E,t) = \Sigma(E)\Phi(E,t)$ – плотность соударений.

РЕШЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ

Применяя к обеим частям уравнения (7) преобразование Лапласа по времени [25]

$$\tilde{\Psi}(E,p) = \int_{0}^{\infty} \exp(-pt) \Psi(E,t) dt, \qquad (8)$$

получим:

$$\left(\frac{p}{v\Sigma} + 1 + \frac{2\varepsilon_d}{E}\right)\tilde{\Psi}(E,p) =$$

$$= 2\int_{E}^{E_0} \frac{dE'}{E'} \left(1 + \frac{\varepsilon_d}{E'}\right)\tilde{\Psi}(E',p) + N_0\delta(E - E_0).$$
(9)

Выделим в решении уравнения (9) нерассеянное излучение

$$\tilde{\Psi}(E,p) = \tilde{\Psi}_0(E,p) + \frac{N_0 \delta(E-E_0)}{\left(\frac{p}{v\Sigma} + 1 + \frac{2\varepsilon_d}{E}\right)}.$$
 (10)

Подставив (10) в (9), найдем уравнение для функции $\tilde{\Psi}_0(E, p)$:

$$\left(\frac{p}{v\Sigma} + 1 + \frac{2\varepsilon_d}{E}\right)\tilde{\Psi}_0(E, p) =$$

$$= 2\int_E^{E_0} \frac{dE'}{E'} \left(1 + \frac{\varepsilon_d}{E'}\right)\tilde{\Psi}_0(E', p) + \frac{2N_0\left(1 + \frac{\varepsilon_d}{E_0}\right)}{E_0\left(\frac{p}{v_0\Sigma(E_0)} + 1 + \frac{2\varepsilon_d}{E_0}\right)}.$$
(11)

Будем далее для простоты расчетов полагать, что

$$\Sigma = \Sigma_0 / v; \quad \Sigma_0 = \text{const.}$$
 (12)

Используя (12) и дифференцируя (11) по энергии получим дифференциальное уравнение для функции $\tilde{\Psi}_0(E, p)$:

$$\frac{d}{dE}\tilde{\Psi}_{0}(E,p) = -\frac{2\tilde{\Psi}_{0}(E,p)}{E\left(\frac{p}{\Sigma_{0}} + 1 + \frac{2\varepsilon_{d}}{E}\right)}.$$
(13)

Начальное условие для уравнения (13) легко определить из (11):

$$\tilde{\Psi}_{0}(E_{0},p) = \frac{2N_{0}\left(1 + \frac{\varepsilon_{d}}{E_{0}}\right)}{E_{0}\left(\frac{p}{\Sigma_{0}} + 1 + \frac{2\varepsilon_{d}}{E_{0}}\right)^{2}}.$$
(14)

Решая уравнение (13) с учетом (14), для образа Лапласа функции распределения получим:

$$\tilde{f}(E,p) = \frac{\tilde{\Psi}(E,p)}{\Sigma_0} = \frac{2N_0\Sigma_0 \left(1 + \frac{\varepsilon_d}{E_0}\right)}{E_0 \left(p + \Sigma_0 + \frac{2\varepsilon_d\Sigma_0}{E_0}\right)^2} \times \left(\frac{E_0 + \frac{2\varepsilon_d\Sigma_0}{(p + \Sigma_0)}}{E + \frac{2\varepsilon_d\Sigma_0}{(p + \Sigma_0)}}\right)^{\frac{2\Sigma_0}{(p + \Sigma_0)}} + \frac{N_0\delta(E - E_0)}{\left(p + \Sigma_0 + \frac{2\varepsilon_d\Sigma_0}{E_0}\right)}.$$
(15)

Очевидно, что при $\varepsilon_d = 0$ выражение (15) совпадает с точным решением соответствующей задачи (см. в [19] формулу (12)), поскольку при этом условии и сделанных предположениях совпадают уравнения (1) и (7).

Вычисление оригинала функции распределения (f(E,t)), используя формулу (15), является достаточно сложной задачей. В связи с этим для функции распределения (первое слагаемое в (15)) выберем следующее приближенное выражение

$$f(E,t) = A(E)t^{b(E)} \exp[-c(E)t], \qquad (16)$$

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 4 2021

где параметры A(E), b(E), c(E) легко определяются через временные моменты (см. напр. [22])

$$\left\langle t^{n}(E)\right\rangle = \int_{0}^{E_{0}} dt t^{n} f(E,t) / \int_{0}^{E_{0}} dt f(E,t) (n = 1, 2..). (17)$$

Используя (16), (17), найдем:

$$A(E) = \frac{\tilde{f}(E, p = 0) c(E)^{b(E)+1}}{\Gamma[b(E)+1]};$$

$$b(E) = \frac{\langle t(E) \rangle^2}{\langle t^2(E) \rangle - \langle t(E) \rangle^2} - 1;$$

$$c(E) = \frac{\langle t(E) \rangle}{\langle t^2(E) \rangle - \langle t(E) \rangle^2},$$

(18)

где $\Gamma(x)$ – гамма-функция [26].

Из выражения (16) следует, что наиболее вероятное время замедления равно.

$$t_m(E) = \frac{b(E)}{c(E)} = \frac{2\langle t(E) \rangle^2 - \langle t^2(E) \rangle}{\langle t(E) \rangle}.$$
 (19)

Соответствующие временные моменты, используя (15), можно вычислить следующим образом:

$$\left\langle t^{n}(E)\right\rangle = (-1)^{n} \left\{ \underbrace{\left[\frac{\partial^{n}}{\partial p^{n}} \tilde{f}(E,p)\right]}_{\tilde{f}(E,p)}\right\}_{p=0}^{n}.$$
 (20)

Используя (15), (20), найдем:

$$\tilde{f}(E, p = 0) = \frac{2N_0E_0}{\Sigma_0(E + 2\varepsilon_d)^2};$$

$$\langle t(E) \rangle = \frac{2}{\Sigma_0} \left[1 + \ln\left(\frac{E_0}{E + 2\varepsilon_d}\right) - \frac{2\varepsilon_d(E_0 - E)}{E_0(E + 2\varepsilon_d)} \right]; \quad (21)$$

$$\frac{1}{2} \left[t^2(E) \rangle = \frac{6}{\Sigma_0^2} \left\{ -\frac{4\varepsilon_d(E_0 - E)}{E_0(E + 2\varepsilon_d)} - \frac{4\varepsilon_d^2(E_0 - E)^2}{3E_0^2(E + 2\varepsilon_d)^2} + \frac{2}{3} \left[\ln\left(\frac{E_0}{E + 2\varepsilon_d}\right) - \frac{2\varepsilon_d(E_0 - E)}{E_0(E + 2\varepsilon_d)} \right]^2 \right\}.$$

Заметим, что в выражениях (21), мы пренебрегали членами порядка ε_d/E_0 , много меньшими единицы.

Таким образом, окончательно функцию распределения (16) (рассеянное излучение) можно

• • • •



Рис. 1. Зависимости функции распределения от времени при различных значениях энергии ($\varepsilon = E/E_0$; $1 - \varepsilon = 10^{-1}$; $2 - \varepsilon = 10^{-2}$; $3 - \varepsilon = 10^{-3}$; $4 - \varepsilon = 10^{-4}$), построенные по точной формуле (штриховые линии) и по приближенной (сплошные линии).

$$f'(E,\tau) = \frac{f(E,t)E_0}{N_0} = 2\left(\frac{E_0}{E+2\varepsilon_d}\right)^2 \times \frac{\left[c'(E)\right]^{b(E)+1}}{\Gamma[b(E)+1]}\tau^{b(E)}\exp\left[-c'(E)\tau\right],$$
(22)

где $\tau = \Sigma_0 t$ – безразмерное время; $c'(E) = c(E)/\Sigma_0$.

АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННОГО РЕШЕНИЯ

Оценим точность представления функции распределения в виде (16). На рис. 1 представлены зависимости функции распределения $(f'(E, \tau))$ от безразмерного времени т для различных значений безразмерной энергии $\varepsilon = E/E_0$, построенные по формуле (22) при $\varepsilon_d = 0$ и по формуле (26) из [19], являющейся точным решением соответствующей задачи. Из рисунка видно, что функция (22) с хорошей точностью описывает точное решение задачи. Следует отметить, что время достижения максимума и значение функции (22) в максимуме на несколько процентов отличаются от соответствующих значений при точном решении (см. в [19] формулы (27), (28)).

Учет энергии связи (ε_d) приводит к уменьшению среднего времени замедления и среднего квадрата этой величины, что представлено на рис. 2 и 3. (кривые построены по формулам (21)). Это обстоятельство связано, очевидно, с тем, что



Рис. 2. Зависимость среднего времени замедления $(\Sigma_0 \langle t \rangle)$ от безразмерной энергии $\tilde{\varepsilon} = E/\varepsilon_d$ (1 – с учетом ε_d ; 2 – без учета ε_d).



На рис. 4 показаны зависимости функции распределения от времени ($f'(\tau)$), построенные по формуле (22) для различных значений безразмерной энергии $\tilde{\epsilon} = E/\epsilon_d$ при учете (штриховые линии) и без учета (сплошные линии) энергии связи атомов. При расчетах полагалось, что $E_0/\epsilon_d = 10^5$.

Из представленных результатов видно, что при учете энергии связи функция распределения достигает максимума при меньших значениях времени (см. рис. 4), и ее значение в максимуме существенно меньше. Это обусловлено, очевидно, тем, что при учете энергии связи количество выбитых атомов конечно, а в противном случае оно неограниченно возрастает. Однако с увеличением энергии эти различия становятся все менее и менее существенными, и при $E \ge 25\varepsilon_d$ практически исчезают. Последнее обстоятельство уточняет область применимости точных результатов, полученных в работах [19–21].

Найдем каскадную функцию $v(E_0)$, представляющую собой полное число атомов решетки, выбитых одним первичным атомом с энергией E_0 . В



Рис. 3. Зависимость среднего квадрата времени замедления $\left(\Sigma_0^2 \langle t^2 \rangle\right)$ от безразмерной энергии $\tilde{\varepsilon} = E/\varepsilon_d$ (1 - с учетом ε_d ; 2 – без учета ε_d).



Рис. 4. Зависимости функции распределения от времени, построенные по формуле (22), при различных значениях безразмерной энергии ($\tilde{\varepsilon} = E/\varepsilon_d$; $1 - \tilde{\varepsilon} =$ = 25; $2 - \tilde{\varepsilon} = 15$; $3 - \tilde{\varepsilon} = 5$; $4 - \tilde{\varepsilon} = 1$), при учете (штриховые линии) и без учета (сплошные линии) энергии связи.

нашем случае она будет определяться следующим выражением (см. [10, 24]):

$$v(E_0) = \frac{1}{N_0} \int_{\varepsilon_d}^{E_0} \Sigma_0 \tilde{f}(E, p=0) dE.$$
(23)

Используя (23) и (21) и пренебрегая членами порядка ε_d/E_0 , много меньшими единицы, найдем:

$$v(E_0) = \frac{2E_0}{3\varepsilon_d}.$$
 (24)

Это значение несколько превосходит известный результат Кинчина—Пиза (см. в [2]), поскольку мы не учитывали соударения с передачей атомам решетки энергии, меньшей ε_d (подробный анализ приведен в [10, 24]).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе получено приближенное аналитическое решение кинетического уравнения Больцмана, описывающее нестационарное энергетическое распределение каскада движущихся атомов в твердом теле при учете энергии связи атомов в узлах решетки (ε_d). Предполагалось, что тело состоит из одинаковых атомов, рассеяние является сферически симметричным в системе центра инерции, а сечение взаимодействия обратно пропорционально скорости (см. (12)).

На основе полученного решения проведен анализ влияния энергии связи на функцию распределения и связанные с ней величины: среднее время замедления, средний квадрат этой величины (см. рис. 2–4). В предельном случае $\varepsilon_d = 0$ полученное приближенное решение хорошо согласуется с точным решением соответствующей задачи из [19] (см. рис. 1).

Показано, что учет энергии связи атомов в узлах решетки начнет оказывать влияние на функцию распределения при энергиях меньших $\approx 25\varepsilon_d$. Это позволяет уточнить область применения точных решений уравнения Больцмана полученных в [19–21] при $\varepsilon_d = 0$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Лейман К. Взаимодействие излучения с твердым телом и образование элементарных дефектов. М.: Атомиздат, 1979. 297 с.
- 2. *Вас Гэри С*. Основы радиационного материаловедения. Металлы и сплавы. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2014. 992 с.
- Портных И.А., Козлов А.В. Рост вакансионных пор на начальной стадии нестационарного распухания // ФММ. 2018. Т. 119. № 6. С. 636–644.

- Васильев Л.С., Ломаев С.Л. Избыточный объем материалов с дислокациями // ФММ. 2019. Т. 120. № 7. С. 771–777.
- 5. Исинбаев А.Р., Портных И.А., Козлов А.В. Влияние радиационной пористости, формирующейся в аустенитной стали при нелинейном облучении, на концентрацию собственных точечных дефектов // ФММ. 2020. Т. 121. № 1. С. 99–104.
- Воскобойников Р.Е. Радиационные дефекты в алюминии. Моделирование первичных повреждений в каскадах смещений в объеме материала // ΦММ. 2019. Т. 120. № 1. С. 3–10.
- Воскобойников Р.Е. Радиационные дефекты в алюминии. Моделирование первичных повреждений в каскадах смещений на поверхности // ФММ. 2019. Т. 120. № 1. С. 11–17.
- Воскобойников Р.Е. Моделирование каскадов смещений на поверхности никеля методом молекулярной динамики // ФММ. 2020. Т. 121. № 1. С. 10–17.
- Воскобойников Р.Е. Моделирование первичных радиационных повреждений в никеле // ФММ. 2020. Т. 121. № 1. С. 18–24.
- Ryazanov A.I., Metelkin E.V. Concerning the theory of radiation cascades of atomic collisions in a solid with an arbitrary interatomic interaction potential // Radiation Effects and Defects in Solids. 1980. V. 52. № 1–2. P. 15–23.
- Sato Y., Kojimo S., Yoshiie T., Kiritani M. Criterion of subcascade formation in metals from atomic collision calculation // J. Nuclear Mater. 1991. № 179–181. P. 901–904.
- Sato Y., Yoshiie T., Kiritani M. Binary collision calculation of subcascade structure and its correspondence to observe subcascade defects in 14 MeV neutron irradiated copper // J. Nuclear Mater. 1992. № 191–194. P. 1101–1104.
- 13. Метелкин Е.В., Рязанов А.И. Пороговая энергия образования субкаскадов // Атомная энергия. 1997. Т. 83. В. 3. С. 183–189.
- 14. Метелкин Е.В., Рязанов А.И., Семенов Е.В. Разработка новых теоретических моделей для исследования образования каскадов и субкаскадов атомных столкновений в облучаемых твердых телах // Журн. экспериментальной и теоретич. физики. 2008. Т. 134. В. 3(9). С. 469–480.
- 15. *Ryazanov A.I., Metelkin E.V., Semenov E.V.* Modeling of cascade and sub-cascade formation at high PKA energies in irradiated fusion structural materials // J. Nuclear Mater. 2009. № 386–388. P. 132–134.
- Метелкин Е.В., Лебедева М.В., Черняев А.В. Энергетическое распределение релятивистских электронов, замедляющихся в веществе // Атомная энергия. 2018. Т. 125. В. 3. С. 184–186.
- 17. Aleksandrov A.A, Akatev V.A., Metelkin E.V., Barycheva E.J. Develop a Model to Study the Energy Distribution of Cascades of Atomic Collisions // Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences. 2019. № 1. P. 27–36

- Lindhard J., Vibeke Nielsen, Scharff M. Approximation Method in Classical Scattering by Screened Coulomb Fields // Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab Matematisk-fysiske Meddelelser. 1968. V. 36. № 10. P. 1–32.
- Метелкин Е.В., Манвелов А.Н., Пономарев А.Я., Шмырев В.И. Модель развития каскада выбитых атомов в твердом теле // ФММ. 2019. Т. 120. № 8. С. 892–896.
- Aleksandrov A.A., Akatev V.A., Metelkin E.V., Barycheva E.J. Investigation of the Nonstationary Energy Distribution of an Atomic Collision Cascad // Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences. 2019. № 6. P. 40–49.
- Метелкин Е.В., Акатьев В.А., Шмырев В.И., Барышева Е.Ю. Нестационарное пространственно-энергетическое распределение каскада выбитых атомов в твердом теле // Журн. экспериментальной и теоретич. физики. 2019. Т. 156. В. 3(9). С. 387–395.

- 22. Исаков А.И., Казарновский М.В., Медведев Ю.А., Метелкин Е.В. Нестационарное замедление нейтронов. Основные закономерности и некоторые приложения. М.: Наука, 1984. 264 с.
- 23. *Ахиезер А.И., Ахиезер И.А.* К кинетической теории каскада столкновений в твердом теле. ХФТИ, 1975. Препринт 75–24. 35 с.
- 24. Рязанов А.И., Метелкин Е.В. К теории образования точечных дефектов в радиационном каскаде столкновений атомов с произвольным потенциалом взаимодействия. ИАЭ, 1979. Препринт 3223. 35 с.
- 25. *Бейтман Г., Эрдейи А*. Таблицы интегральных преобразований. Т. 1. Преобразования Фурье, Лапласа, Меллина. М.: Наука, 1969. 343с.
- 26. Градштейн И.С., Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: Наука, 1971. 1108 с.