

СОДЕРЖАНИЕ

Том 122, номер 3, 2021

Электрические и магнитные свойства

Численное моделирование влияния неоднородностей на свойства наноструктур намагничённости <i>Л. Г. Корзунин, И. М. Изможеров</i>	183
Влияние спин-поляризованного тока на динамику и изменение структуры магнитных вихрей в трехслойном проводящем наноцилиндре большого диаметра <i>Е. Г. Екомасов, С. В. Степанов, К. А. Звездин, Н. Г. Пугач, Г. И. Антонов</i>	212
Магнитные и структурные свойства сплавов $R_2(Fe,M)_{17}$, $R = Pr, Tm$, $M = Cr, V, Ti, Nb, Zr$ <i>С. П. Платонов, А. Г. Кучин, В. С. Гавико, В. И. Воронин, М. Ю. Яковлева</i>	221
Трансформации тонкой структуры доменной границы при перемагничивании пленки $Co(0001)$ <i>И. М. Изможеров, Е. Ж. Байкенов, В. В. Зверев</i>	230
Влияние параметров многослойных пленочных структур на основе пермаллоя на чувствительность эффекта магнитного импеданса <i>Н. А. Бузников, А. В. Свалов, Г. В. Курляндская</i>	241
Диэлектрическая функция сферической металлической наночастицы <i>А. А. Коваль, А. В. Коротун</i>	248

Структура, фазовые превращения и диффузия

Бейнитные превращения в титановых сплавах <i>А. В. Добромыслов</i>	255
Изучение формирования в сплаве $Mg_{66}Zn_{30}Gd_4$ самостоятельной дисперсной фазы правильной стерженьковой морфологии <i>Юнь Фэн, Цзяньхан Юэ, Юаньюань Ян, Цзиньфэн Лэн, Хао Ву, Синьин Тэн</i>	285
Механизм окисления фаз в жаропрочных сплавах системы $Fe-25Cr-35Ni$ <i>А. И. Рудской, С. Ю. Кондратьев, Г. П. Анастасиади, А. В. Цеменко</i>	294
Синтез и свойства композиционного материала на основе твердого раствора $(V,Cr)AlC$ <i>А. Е. Сычёв, В. А. Горшков, А. В. Карпов, Н. В. Сачкова, И. Д. Ковалёв, А. Ф. Беликова</i>	306
Синтез нанопорошков системы $Fe-Cu$ методом газовой конденсации, их структура и магнитные свойства <i>М. А. Уймин, С. П. Наумов, А. С. Конев, С. И. Новиков, В. С. Гавико, А. С. Минин, Н. М. Клейнерман, А. Е. Ермаков, А. М. Мурзакаев, Е. А. Сизова, Д. В. Привалова</i>	314

Прочность и пластичность

Исследование лазерной сварки пористых металлов с применением компактных вставок и нанопорошков <i>А. Н. Черепанов, В. О. Дроздов, В. И. Мали, А. Г. Маликова, А. М. Оришич</i>	323
Влияние облучения ионами аргона средних энергий на структуру аустенитной хромоникелевой стали <i>Н. В. Гуцина, Ф. Ф. Махинько, В. В. Овчинников, Н. В. Катаева, В. И. Воронин, В. И. Бобровский, В. В. Сагарадзе</i>	329

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА**

УДК 537.611.3:539.216.2

**ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ
НА СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУР НАМАГНИЧЕННОСТИ**

© 2021 г. Л. Г. Корзунин^{а, *}, И. М. Изможеров^{а, б}

^аИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

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

*e-mail: KorzuninLG@mail.ru

Поступила в редакцию 02.07.2020 г.

После доработки 12.09.2020 г.

Принята к публикации 31.10.2020 г.

В работе содержится обзор существующих микромагнитных моделей взаимодействия структур намагниченности с неоднородностями, обладающими различными магнитными свойствами и геометрией. Основное внимание уделяется моделям взаимодействия доменных границ с дефектами в тонких магнитных пленках. Также дается краткий обзор исследований магнитных структур, связанных с неоднородностями систем, интенсивно изучаемых в настоящее время. В число таких систем входят массивы антиточек в пленках пермаллоя, кобальта и композитных пленках, скирмионы и скирмионные решетки, материалы с зернистой и пористой структурой.

Ключевые слова: микромагнитное моделирование, дефекты, доменные границы, скирмионы, анти-точки

DOI: 10.31857/S0015323021030098

ВВЕДЕНИЕ	183
1. Моделирование взаимодействия доменных границ с дефектами	185
1.1. Поля отрыва и асимметричный пиннинг	185
1.2. Экспериментальное подтверждение асимметричного пиннинга	189
1.3. Смещенные петли гистерезиса и коэрцитивная сила	189
2. Микромагнитное моделирование образцов, содержащих массивы антиточек	193
3. Взаимодействие скирмионных состояний с дефектами	198
4. Моделирование композитных и пористых материалов	200
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	207
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	209

ВВЕДЕНИЕ

Одним из крупных направлений исследований магнитной подсистемы ферромагнитных материалов является изучение влияния неоднородностей на статические и динамические свойства доменных границ (далее ДГ). Помимо ДГ рассматриваются и другие устойчивые топологические структуры распределения намагниченности (например, блоховские линии и сингулярные (блоховские) точки [1, 2]). Открытие эффекта Баркгаузена [3] стало одним из начальных стимулов

к изучению природы взаимодействия доменной структуры с дефектами кристаллической решетки.

Феноменологическая теория намагниченности ферромагнетика сформулирована Ландау и Лифшицем [4]. Она опирается на квазиклассический подход, когда характерный масштаб изменения намагниченности значительно больше атомного (ввиду доминирования на масштабах постоянной решетки обменного взаимодействия), но в то же время мал с макроскопической точки зрения. Это позволяет рассматривать намагниченность как континуальное векторное поле. Статическое распределение этого поля определяется уравнением Эйлера для функционала энергии:

$$E = \iiint_V (w_a + w_m + w_e + w_z) dV; \quad (1)$$

$$w_m = -\frac{1}{2} M_s (\mathbf{mH}^{(m)}); \quad (2)$$

$$w_e = A \left\{ \left(\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial z} \right)^2 \right\}; \quad (3)$$

$$w_a = -K (\mathbf{km})^2, \quad (4)$$

$$w_z = -M_s (\mathbf{mH}), \quad (5)$$

где \mathbf{M} – векторное поле распределения магнитного момента (намагниченности); $|\mathbf{M}| = M_s$ – намагниченность насыщения; $\mathbf{m} = \frac{\mathbf{M}}{M_s}$ – нормированный вектор намагниченности; K – константа од-

ноосной анизотропии; A – обменный параметр; $\mathbf{H}^{(m)}$ – поле рассеяния, рассчитываемое как решение уравнений магнитостатики с обычными граничными условиями; \mathbf{H} – внешнее магнитное поле.

В той же работе были сформулированы уравнения динамики магнитного момента во внешнем поле. С одной стороны, они опираются на подход классической аналитической механики: левая часть и первое слагаемое правой части могут быть получены из уравнения Пуассона для магнитного момента. С другой стороны, вводится дополнительное слагаемое, определяющее диссипацию с сохранением модуля вектора намагниченности:

$$\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial t} = -|\gamma| [\mathbf{m} \times \mathbf{H}_{\text{eff}}] + \alpha \left[\mathbf{m} \times \frac{\partial \mathbf{m}}{\partial t} \right]. \quad (6)$$

Здесь второе слагаемое с постоянной диссипации α записано в форме, введенной Гильбертом; γ – гиромагнитное отношение; $\mathbf{H}_{\text{eff}} = -\frac{\delta E}{\delta \mathbf{m}}$ – эффективное поле. Данное уравнение в общем случае является интегро-дифференциальным и его аналитическое решение возможно лишь в отдельных частных случаях. В ряде случаев хорошим приближением является решение модельной задачи о равномерном движении в среде неизменной во времени (недеформируемой) структуры намагниченности. Математически такое приближение выражается в том, что намагниченность зависит только от координат в реальном трехмерном пространстве, а сама координата, в свою очередь, – от времени:

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{m}(\mathbf{r} - \mathbf{R}(t)). \quad (7)$$

Здесь $\mathbf{R}(t)$ – координата центра масс рассматриваемой структуры (например, центр вихревого распределения). Тогда производная по времени выражается следующим образом:

$$\frac{\partial \mathbf{m}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial \mathbf{r}} \frac{d\mathbf{R}}{dt} = -\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{V}, \quad (8)$$

где $\mathbf{V} = \frac{d\mathbf{R}}{dt}$ – скорость движения структуры. Выражая из (6) \mathbf{H}_{eff} и подставляя (8) в (6), получим уравнение Тила [2, 5], определяющее баланс сил, действующих на рассматриваемую структуру намагниченности:

$$[\mathbf{G} \times \mathbf{V}] + \hat{\mathbf{D}}\mathbf{V} + \mathbf{F}_{\text{ext}} = 0; \quad (9)$$

$$G_i = -\frac{M_s}{2|\gamma|} \varepsilon_{ijk} \int dV \left[\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial r_j} \times \frac{\partial \mathbf{m}}{\partial r_k} \right] \mathbf{m}; \quad (10)$$

$$D_{ij} = -\frac{\alpha M_s}{|\gamma|} \int dV \frac{\partial \mathbf{m}}{\partial r_i} \frac{\partial \mathbf{m}}{\partial r_j}, \quad (11)$$

где G_i – компоненты гиротропного вектора \mathbf{G} ; D_{ij} – компоненты тензора диссипации $\hat{\mathbf{D}}$; \mathbf{F}_{ext} – внешняя сила, действующая на структуру намагниченности; ε_{ijk} – символ Леви–Чивиты.

Данный подход к описанию магнитной подсистемы получил название микромагнетизма [6]. Он позволил в рамках теоретических исследований трактовать понятие “дефекта” в модельном виде как области образца (объемной или поверхностной), которая отличается значениями феноменологических материальных параметров: констант обмена и анизотропии, намагниченности насыщения. При этом в рамках модели причину возникновения дефекта на уровне кристаллической структуры можно не конкретизировать.

Одной из первых в ряду таких исследований является работа Нееля [7]. Гуденаф [8] исследовал модель поликристаллического ферромагнетика и влияние границ зерен на гистерезисные кривые. Ахарони и коллеги [9] предложили теоретический подход к изучению асимметричных петель гистерезиса, открытых Майкельджоном и Бином [10] в сэндвич-структурах ферромагнетик-антиферромагнетик. После открытия аморфных сплавов была построена их микромагнитная теория с учетом магнитострикционных членов в полной энергии магнетика [11]. Была построена теория коэрцитивной силы, возникающей благодаря закреплению ДГ на дефекте, для простейшего случая одномерной 180° ДГ [12, 13].

Во второй половине 20-го века увеличение вычислительной мощности ЭВМ позволило привлечь их к численному решению уравнений микромагнетизма. Микромагнитное моделирование позволило существенно уточнить представления о возможных типах доменных структур ферромагнетика. С другой стороны, стали широко применять тонкие пленки с цилиндрическими магнитными доменами (ЦМД), нанодиски с вихревой структурой намагниченности, доменные структуры нанополос (нанострайпов) и другие образцы ограниченной геометрии. Это вызвало интерес к изучению новых типов топологических структур поля намагниченности и существенно расширило круг постановок задач, связанных с наличием дефектов. Особый интерес представляет возможность управления движением ДГ, скирмионов и других топологических объектов при помощи искусственно созданных “дефектов”. В первую очередь эта возможность связана с явлением “пиннинга” (закрепления) таких структур на дефектах, а также с генерацией и аннигиляцией магнитных структур.

На сегодняшний день возможности микромагнитного моделирования расширяются. В частности, наличие общедоступных программных пакетов [14, 15], предназначенных для трехмерных статических и динамических расчетов, позволяет решать

широкий спектр задач, связанных с описанием влияния дефектов различных типов на структуру и динамику намагниченности.

К такого рода задачам относятся:

1. Моделирование взаимодействия доменных границ с дефектами.
2. Моделирование структуры распределений намагниченности и процесса перемагничивания образцов, содержащих так называемые антиточки (antidots) — искусственно созданные цилиндрические полости внутри ферромагнитного образца, например, тонкой магнитной пленки.
3. Моделирование устойчивости, магнитной структуры и динамики скирмионов и скирмионных решеток в присутствии дефектов различного типа.
4. Моделирование процесса перемагничивания зернистых, пористых и композитных материалов.

Данная статья предлагает обзор разработанных к настоящему времени микромагнитных моделей для систем с неоднородностями (“дефектами” различного типа), влияющими на статические свойства и динамику устойчивых структур поля намагниченности.

1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДОМЕННЫХ СТЕНОК С ДЕФЕКТАМИ

1.1. Поля отрыва и асимметричный пиннинг

Актуальность изучения взаимодействия ДГ с пространственными неоднородностями магнитной среды несомненна из-за связи этого взаимодействия с реально наблюдаемыми в ферромагнетиках явлениями (например, гистерезисными). Задача о влиянии указанного взаимодействия на магнитные характеристики ферромагнитных материалов была поставлена достаточно давно, и на этом пути были достигнуты существенные успехи (см., например, работу Л. Нееля [7] о влиянии дефектов на коэрцитивную силу, а также работу Дж. Гудинафа [8] по теории возникновения доменов и коэрцитивной силы).

Однако во всех существовавших теориях фактически не учитывали роль внутренней структуры доменных границ в изучаемых явлениях. Такое приближение можно считать достаточно хорошим, если речь идет о массивных образцах. Но в настоящее время активно изучают и используют на практике тонкие магнитные пленки. В пленках, как и в других образцах ограниченных размеров, влияние поверхности на структуру ДГ, а следовательно, и на гистерезисные свойства ферромагнетиков становится очень важным. Игнорирование конкретного распределения намагниченности в доменных стенках может приводить к недопонима-

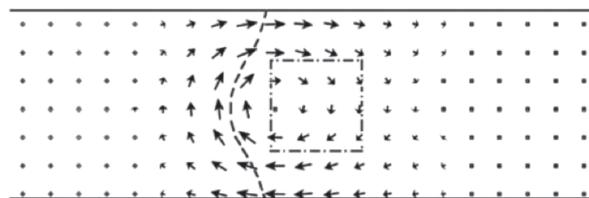


Рис. 1. Фрагмент распределения намагниченности, соответствующего закреплению вихревой доменной границы возле дефекта с $M_{s1} = 1200$ Гс. Стрелки соответствуют проекции поля \mathbf{m} (распределения намагниченности) на плоскость $xу$. Штриховой линией показана линия уровня $m_z = 0$, штрихпунктирной — область дефекта.

нию физической картины их взаимодействия с дефектами.

Заметим, что учет реальной структуры ДГ при рассмотрении гистерезисных свойств магнитных пленок стал возможным совсем недавно. Большую роль здесь сыграло появление и быстрое развитие методов численного микромагнитного моделирования. Следовательно, появилась возможность получения новых данных о свойствах ДГ в условиях пространственной неоднородности магнитных параметров вещества.

Некоторые результаты удается получить аналитическими методами [17]. Еще в классической работе [7] было выделено два случая: размер неоднородности намного превышает ширину ДГ или это величины одного порядка. Во втором случае особенно важным становится учет внутреннего распределения намагниченности \mathbf{M} в ДГ. Учет лишь одномерной модели распределения \mathbf{M} является хорошим приближением для образцов большого объема, когда можно не учитывать поверхностные эффекты [7, 8]. В случае же, когда влияние поверхности ферромагнетика надлежит учитывать (тонкие пленки, нанострайпы), зачастую требуется использовать двух- и трехмерные модели распределения \mathbf{M} . Ясно, что применение этих моделей распределения намагниченности может дать существенно новые результаты. Таких исследований в данной области пока проведено мало.

В [16] для случая магнитной пленки с плоскостной анизотропией было исследовано динамическое взаимодействие вихревых доменных границ с трехмерной цепочкой локальных кубических объемов с повышенными константой анизотропии K и намагниченностью насыщения M_s .

Геометрию рассматриваемой в [16] задачи иллюстрируют рис. 1, 2. Расчетная область в форме прямоугольника соответствует сечению магнитной пленки плоскостью, перпендикулярной оси легкого намагничивания (направлению оси z). В центральной части расчетной области существует

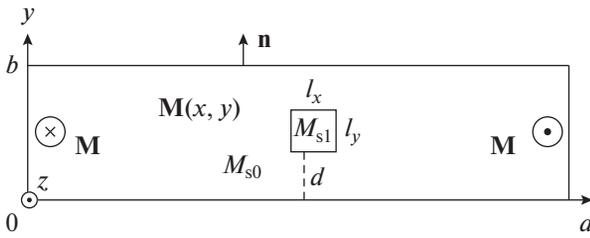


Рис. 2. Геометрия задачи, заданная в работе [16]. Расчетная область в форме прямоугольника соответствует сечению магнитной пленки плоскостью, перпендикулярной оси легкого намагничивания. В центральной части расчетной области существует “дефект” прямоугольного сечения $l_x \times l_y$ с повышенным значением намагниченности насыщения.

“дефект” прямоугольного сечения $l_x \times l_y$ с повышенным значением намагниченности насыщения. Ось y направлена вдоль нормали \mathbf{n} к поверхности пленки. Обозначим размеры расчетной области вдоль осей x и y соответственно a и b (b – толщина пленки).

В работе [16] изучается закрепление вихревых ДГ в ферромагнитных пленках с плоскостной анизотропией, содержащих область с повышенным значением M_s . Установлена анизотропия величины поля отрыва ДГ при включении внешнего поля в разных направлениях. Выбор параметров задачи был связан с ориентацией исследований на реально существующую ситуацию [18] в магнитно-мягких нанокристаллических лентах на основе Fe и Co.

В [16] было установлено, в частности, что на процесс прохождения движущейся границей цепочки дефектов или отражения от нее большое влияние оказывают инерционные свойства доменной границы. Кроме того, было обнаружено новое явление: закрепление (“пиннинг”) доменной границы возле области с повышенными M_s и K . При этом была предсказана анизотропия полей отрыва границы при включении внешнего магнитного поля в противоположных направлениях.

Это говорит о возможности существования сдвига петель гистерезиса, не связанного с обычно рассматриваемой однонаправленной анизотропией, которая обусловлена механизмом ферро-антиферромагнитного взаимодействия в пленках или дисперсных средах. Не исключена связь полученных в [16] закономерностей со смещением петель гистерезиса относительно нулевого поля. Такое смещение наблюдалось в магнитно-мягких лентах [18], в аморфной матрице которых имеются магнитно-твердые образования.

Стала очевидной необходимость более подробного исследования пиннинга вихревой границы, в частности, установление роли в нем не-

однородности различных магнитных параметров в отдельности.

В работе [20] исследовано закрепление (“пиннинг”) вихревых ДГ, существующих в ферромагнитных пленках с плоскостной анизотропией, на области с *повышенным* значением намагниченности насыщения. Исследованы также зависимости структуры границы и полей отрыва в разных направлениях от размеров области с пониженной намагниченностью насыщения, а также от толщины пленки. Установлены физические причины полученных закономерностей.

Еще раз акцентируем, что “дефект” трактуется в данных работах как область неоднородности магнитных параметров – намагниченности насыщения M_s и константы одноосной анизотропии K . Эти параметры могут иметь повышенное или пониженное значение по сравнению с материалом пленки. Область дефекта – как правило, прямоугольный параллелепипед или совокупность параллелепипедов.

Методом исследования было численное микромагнитное моделирование в двухмерной модели распределения намагниченности. Двухмерные расчеты, как правило, быстрее, чем трехмерные, приводят к окончательному результату. Кроме того, целесообразным являлось упрощение постановки задачи с целью получения ключевых закономерностей при рассмотрении нового явления.

Обнаружено явление *асимметричности* пиннинга ДГ. Величины полей отрыва закрепленной ДГ оказались различными при включении внешнего поля в противоположных направлениях вдоль оси легкого намагничивания. Причины обнаруженного явления оказались связанными с асимметричной структурой распределения \mathbf{M} внутри ДГ.

Было установлено, что абсолютные значения полей отрыва растут с увеличением размеров дефектов с повышенной намагниченностью насыщения. При этом разница величин полей отрыва в разных направлениях максимальна при линейных размерах дефектов, приблизительно соответствующих ширине ДГ [20]. Это оправдывает выводы о величине коэрцитивной силы, установленные на основе более примитивных моделей ДГ [7].

Кроме того, в [16, 20] была впервые теоретически установлена зависимость результата взаимодействия движущейся границы с дефектом (*прохождение* границей дефекта или *отражение* от него) от расстояния между ДГ и дефектом в момент включения внешнего поля. В совокупности данные, найденные в [16, 20], позволяют по-новому взглянуть на природу коэрцитивной силы при учете реальной структуры ДГ и ее нелинейного динамического поведения.

Важно выяснить, сохраняются ли наиболее общие закономерности, полученные в [16, 20], при наличии дефектов других типов, и какие дополнительные особенности в поведении ДГ с многомерным характером распределения \mathbf{M} можно ожидать в таких случаях. В этом смысле представляется интересной ситуация, когда дефектная область образца характеризуется пониженным значением намагниченности насыщения. Работа [21] является продолжением публикаций [16, 20], и, в отличие от этих работ, в [21] величина M_s понижена.

При размерах дефекта, сопоставимых с шириной ДГ, может происходить, очевидно, не только прохождение или отражение, но и захват движущейся границы неоднородностью.

Методом исследования в работах [19–21] было численное микромагнитное моделирование в рамках двумерной модели распределения намагниченности. Использован программный пакет DOMEN, разработанный в лаборатории микромагнетизма ИФМ в течение ряда лет авторами указанных работ. Для обсуждаемой темы пакет дополнен модулем автоматического поиска полей отрыва ДГ от дефекта. Перед началом работы модуля задается конфигурация задачи (совокупность размеров и расположения дефекта, начального расстояния от него до ДГ, толщины пленки и параметров материала пленки и дефекта). После запуска модуля есть возможность не подбирать поле отрыва для данной конфигурации методом проб и ошибок, а в одном расчете получить искомое поле с точностью до 5–6 десятичных знаков.

В [21] показано, что для ДГ с асимметричной структурой имеет место анизотропия величин полей отрыва, как и в ранее исследованном случае пиннинга на области с повышенным значением M_s [16, 20]. Установлено уменьшение величин полей отрыва H^+ и H^- и их разности dH при увеличении толщины пленки. Существенно новой является полученная зависимость величин полей отрыва от размеров дефекта. В частности, когда ширина дефекта становится сопоставимой с шириной ДГ, наблюдается уменьшение до нуля и даже смена знака этой разности. При уменьшении толщины пленки вихревая ДГ вблизи дефекта становится метастабильной и появляется стабильная симметричная неелевская ДГ.

К рассмотренным исследованиям примыкает [19]. В качестве центров закрепления ДГ выступали области как с пониженным, так и с повышенным значением намагниченности насыщения. Установлена связь асимметричного пиннинга с асимметричной структурой вихревой ДГ. Расчеты были проведены при следующих параметрах материала: $A = 1.3 \times 10^{-6}$ эрг/см, $K = 10^3$ эрг/см³, $M_{s0} = 800$ Гс, близких к таковым для пленок перм-

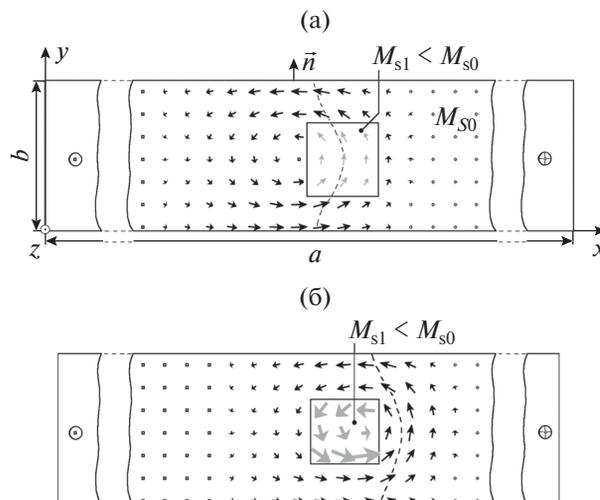


Рис. 3. Геометрия задачи в работе [19]. Расчетная область в форме прямоугольника соответствует сечению магнитной пленки плоскостью, перпендикулярной оси легкого намагничивания. Показаны фрагменты распределения намагниченности, соответствующие закреплению вихревой ДГ на дефекте с $l_x = l_y = 50$ нм с $M_{s1} = 600$ Гс (а) и $M_{s1} = 1200$ Гс (б). Стрелки соответствуют проекции поля \mathbf{m} на плоскость xy . Штриховой линией показана линия уровня $m_z = 0$.

аллоя безмагнитострикционного состава. Параметр затухания α принимали равным 0.01. Намагниченность насыщения в дефекте M_{s1} принимала значения как большие, так и меньшие M_{s0} . Перед включением поля выбирается положение вихревой ДГ относительно дефекта, характеризующееся при отсутствии внешнего поля наименьшим значением энергии ϵ , как показано на рис. 3. В случае $M_{s1} < M_{s0}$ центральная линия границы (линия уровня $m_z = 0$) располагается в области дефекта (рис. 3а). В случае $M_{s1} > M_{s0}$ линия расположена рядом с дефектом, на расстоянии меньше ширины ДГ (рис. 3б). Центральная линия ДГ и точка, соответствующая центру вихря намагниченности ($m_x = m_y = 0$), разнесены в пространстве. Вихрь имеет асимметричную структуру в плоскости xy . Выделим на распределении намагниченности две области А и В (см. схематичную иллюстрацию на рис. 4а). Если двигаться по линии $y = b/2$ от центра вихря в сторону центра ДГ (к области А), то m_y будет принимать большие значения, чем если двигаться в противоположную сторону (к области В). Во избежание недоразумений отметим, что области А и В соответствуют именно распределению намагниченности, а не параметрам пленки, так что при смещении границы каждая из этих областей может попасть в место локализации дефекта. Равновесная структура ДГ определяется балансом магнитостатической и обменной энергий (магнитная анизотропия играет здесь меньшую роль

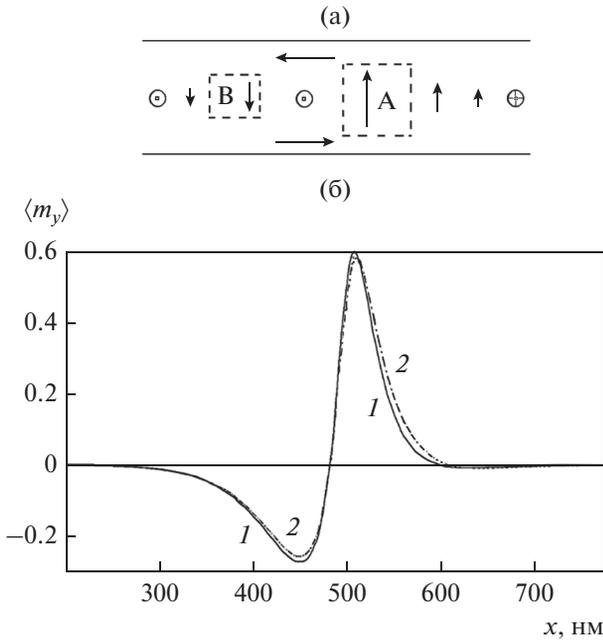


Рис. 4. Схематичная иллюстрация распределения \mathbf{M} в вихревой границе в пленке с плоскостной анизотропией (а). Зависимость усредненной по толщине пленки y -компоненты вектора \mathbf{m} от координаты x (б). Кривая (1) соответствует вихревой доменной границе в однородной пленке, кривая (2) – границе, закрепленной на дефекте с $M_{s1} = 600$ Гс (рисунок взят из [19]).

виду малости K). Пусть теперь в область А (см. рис. 4а) попадает дефект с пониженной намагниченностью насыщения, как в случае, изображенном на рис. 3а. При этом естественно уменьшается результирующая величина M_y в области А, что вызывает перестройку структуры границы по сравнению с таковой в однородной пленке. Как показывают расчеты, эта перестройка заключается в уменьшении выхода \mathbf{m} из плоскости xz в области В, где M_s больше. Сказанное подтверждает рис. 4б, где изображены зависимости $\langle m_y \rangle(x)$ для ДГ в однородной пленке и ДГ, закрепленной на дефекте (y -компонента намагниченности усредняется по толщине пленки). Видно, что зависимость $\langle m_y \rangle(x)$ закрепленной на дефекте вихревой ДГ также являются асимметричной. Этот результат важен, так как именно усредненные по толщине пленки характеристики измеряются экспериментально. Таким образом, энергетически выгодным является положение доменной границы, при котором намагниченность насыщения в области А меньше, чем в области В (по крайней мере, в рассмотренном диапазоне значений M_{s1}/M_{s0} и других параметров материала пленки). Поля отрыва вихревой ДГ от области с $M_{s1} \neq M_{s0}$ оказались различными при разных направлениях \mathbf{H} . Обозначим H_1 минимальную абсолютную величину H ,

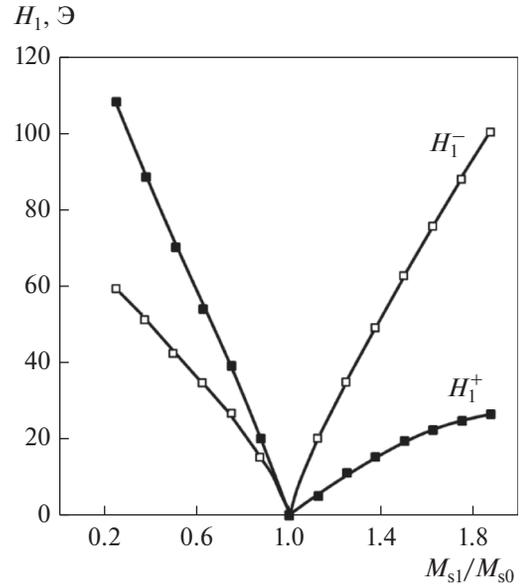


Рис. 5. Зависимость полей отрыва H_1^- и H_1^+ от M_{s1}/M_{s0} . Точки соответствуют результатам численных экспериментов, кривые проведены для удобства восприятия. При $M_{s1}/M_{s0} < 1$ ДГ исходно закреплена в положении рис. 3а, при $M_{s1}/M_{s0} > 1$ – в положении рис. 3б. (Рисунок взят из [19]).

необходимую для отрыва ДГ от дефекта. В используемой геометрии задачи включение поля в положительном (отрицательном) направлении оси z соответствует движению ДГ в отрицательном (положительном) направлении оси x . Движению вдоль $-x$ ($+x$) соответствует поле отрыва H_1^- (H_1^+).

Зависимость H_1^- и H_1^+ от M_{s1}/M_{s0} показана на рис. 5. Разность между полями отрыва в противоположных направлениях связана с асимметричной структурой ДГ. Проанализируем вначале случай $M_{s1} < M_{s0}$. Ненулевая величина поля отрыва при движении в направлении $-x$ объясняется необходимостью выхода ДГ из потенциальной ямы, связанной с описанным выше закреплением на дефекте. Отличие движения ДГ в направлении $+x$ заключается в том, что в этом случае в какой-то момент дефект попадет в область В (см. рис. 4а), т.е. теперь M_s в области А будет больше, чем в области В. Такое изменение поля \mathbf{M} в доменной границе приводит к повышению магнитостатической энергии. Это повышение частично компенсируется за счет увеличения выхода \mathbf{m} из плоскости xu в области В, что, однако, приводит к повышению обменной энергии. В результате ϵ_{int} при таком положении границы выше, чем в случае, когда ДГ закреплена на дефекте (рис. 3а) или находится в однородной пленке, или расположена на расстоянии от дефекта, превышающем шири-

ну ДГ. Таким образом, потенциальный барьер, который должна преодолеть ДГ при движении вдоль $+x$ (см. рис. 3а), выше, чем для случая движения границы вдоль $-x$. В этом причина полученного $H_1^+ > H_1^-$. Природа разности полей отрыва для случая $M_{s1} > M_{s0}$ (см. рис. 3б) с учетом сказанного также ясна, в этом случае $H_1^+ < H_1^-$. Следует иметь в виду, что для асимметричной вихревой ДГ возможно положение центра вихря с разных сторон относительно линии уровня $m_z = 0$ (левосторонняя и правосторонняя вихревая ДГ). Если на дефекте будет закреплена не левосторонняя, как на рис. 3а, а правосторонняя ДГ, значения H_1^- и H_1^+ , естественно, поменяются местами. При этом к асимметричному пиннингу приводят как повышенные, так и пониженные значения намагниченности насыщения в дефектной области.

1.2. Экспериментальное подтверждение асимметричного пиннинга

Полученные выводы относительно асимметрии полей отрыва подтверждаются экспериментальными исследованиями. В работе [22] исследован механизм депиннинга (отрыва от дефекта) доменной границы с использованием фокусированного магнитометра на основе магнито-оптического эффекта Керра (magneto-optical Kerr effect МОКЕ). Также использовано микромагнитное моделирование. В измерениях с помощью МОКЕ прямо наблюдали два различных поля депиннинга. Микромагнитное моделирование позволило детально изучить развитие физического процесса депиннинга и показало, что разница полей депиннинга объясняется различной киральностью (направлением закручивания) вихревых ДГ.

В работе [23] тема поля отрыва изучается в несколько иной постановке: вместо плоскостной анизотропии рассматривается перпендикулярная, плюс учитывается взаимодействие Дзялошинского–Мория. Методика расчета основана на применении программного пакета MuMax (как и в некоторых работах из рассмотренных выше) для решения уравнения Ландау–Лифшица–Гильберта. Вопреки ожиданиям авторов, обнаружена зависимость поля отрыва от коэффициента затухания Гильберта. Эта зависимость изучена, и для ее объяснения предложена простая одномерная модель. Авторы показывают, что уменьшение поля отрыва почти в два раза при малом коэффициенте Гильберта вызвано конечным размером дефекта, а также внутренней динамикой ДГ, связанной с взаимодействием Дзялошинского–Мория и анизотропией формы.

В работе [24] наличие асимметрии полей отрыва подтверждается средствами магнитооптической микроскопии и магнитометрии. Рассмотрена маг-

нитно-мягкая ультратонкая пленка $(Pt/Co)_2$, включающая массив наноточек из более магнитно-жесткого материала $(Co/Pt)_4$. Асимметричные поля отрыва означают, что гистерезис в пленке характеризуется большим полем смещения, которое связано с асимметрией скорости ДГ. Эта асимметрия, однако, высока при малых полях, но исчезает при больших полях, когда домены становятся круглыми и компактными.

1.3. Смещенные петли гистерезиса и коэрцитивная сила

В работе [25] на основе трехмерного микромагнитного моделирования построена сдвинутая относительно нулевого поля петля гистерезиса в фрагменте пленки с плоскостной анизотропией толщиной 100 нм. Причиной полученного эффекта является асимметричный пиннинг вихревой доменной границы на областях с повышенными значениями намагниченности насыщения и константы анизотропии.

В работе [16] с помощью микромагнитного моделирования было рассмотрено взаимодействие асимметричной вихревой ДГ в пленке с одноосной плоскостной анизотропией с периодической цепочкой магнитных неоднородностей. Неоднородности задавали в виде областей с повышенными значениями намагниченности насыщения M_s и константы анизотропии K . Было установлено, что такие области могут не только препятствовать движению ДГ, но и выступать в роли областей ее закрепления, когда ДГ находится в потенциальной яме вблизи неоднородности. Такой необычный результат (казалось бы, повышение M_s и K должно приводить лишь к увеличению энергии ДГ в соответствующей области) был связан с асимметричной структурой самой ДГ. Обнаруженный пиннинг оказался асимметричным – величина внешнего поля, при которой происходил отрыв ДГ от неоднородности, менялась при включении поля в противоположном направлении. Далее полученный эффект был подробно изучен в [20], и показано, что увеличение M_s является одним из факторов, приводящих в совокупности с асимметричностью ДГ к асимметричному пиннингу.

Было высказано предположение, что полученные в [16] результаты могут иметь отношение к сдвинутому относительно нулевого поля петлям гистерезиса, наблюдаемым в лентах из нанокристаллических материалов на основе Fe и Co, подвергнутых отжигу в постоянном магнитном поле [18]. Однако ввиду особенностей геометрии задачи, построить корректную гистерезисную кривую намагничивания на основе результатов [16] было невозможно (в частности, из-за использования в [16] периодических граничных условий). Целью работы [25] было показать, что пиннинг асимметрич-

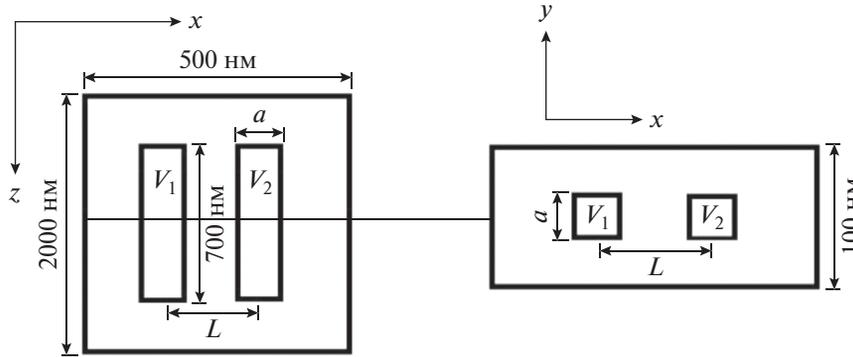


Рис. 6. Геометрия задачи для работ [25, 26] В работе [25] принято $L = 150$ нм, $a = 60$ нм (для работы [26] параметры L и a являются переменными). Для удобства восприятия масштаб не соблюден. (с согласия издательства Pleiades Publishing рисунок взят из [26]).

ной доменной границы на областях с повышенными значениями M_s и K действительно может приводить к сдвигу петли гистерезиса при отсутствии какой-либо дополнительной однонаправленной анизотропии.

Геометрия задачи показана на рис. 6. Для построения кривой намагничивания в поле \mathbf{H} (0, 0, H) для каждого нового значения H проводили расчет с начальным распределением, полученным для предыдущего значения, в течение расчетного времени 50 нс. Такой временной интервал оказался достаточным для того, чтобы установилось значение $\langle m_z \rangle$. Был рассмотрен диапазон значений H от -20 до $+20$ Э, с шагом 1 Э. Предварительно был проведен аналогичный расчет для однородной пленки, который показал, что смещение ДГ в однородной пленке в данном диапазоне H является обратимым, ДГ сохраняет вихревую структуру.

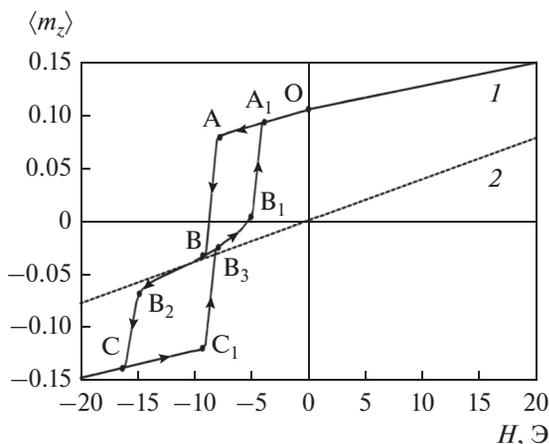


Рис. 7. Зависимости усредненной по расчетной области компоненты $\langle m_z \rangle$ от H для неоднородной (1) и однородной (2) пленок (с согласия издательства Pleiades Publishing рисунок взят из [25]).

Полученная зависимость $\langle m_z \rangle$ (H) показана на рис. 7. При увеличении внешнего поля, приложенного в отрицательном направлении оси z , от 0 до 8 Э перемагничивание происходит путем обратимых смещений вихревой ДГ (участок ОА на рис. 7). При этом при каждом приращении H на 1 Э ДГ смещается в сторону домена, намагниченного противоположно внешнему полю, на расстояние порядка 10 нм (оценка производится в сечении $z = L_z/2$). Далее происходит необратимый скачок АВ, когда ДГ отрывается от области V_1 и занимает положение, которое при том же значении H занимала ДГ в однородной пленке. При этом ДГ смещается на расстояние порядка 100 нм за время порядка 1 нс. Если теперь уменьшать поле, то обратный скачок B_1A_1 происходит при $H = -4$ Э, когда ДГ вновь оказывается закрепленной на области V_1 . Полученная частная петля гистерезиса $OABV_1A_1O$ смещена относительно нулевого поля.

Если, находясь в точке В (см. рис. 7), продолжать увеличивать абсолютное значение H , доменная граница продолжает обратимо смещаться по направлению к области V_2 до $H = -16$ Э, когда происходит еще один скачок B_2C . Данный скачок $\langle m_z \rangle$ несколько меньше, чем АВ, и связан с тем, что центральная поверхность ДГ и ядро внутрискрученной вихря входят в область V_2 . Обратный скачок C_1V_3 возвращает ДГ в прежнее положение. Далее, двигаясь по пути $V_3V_1A_1$, как было описано выше, получаем петлю $OABV_2CC_1V_3V_1A_1O$, также сдвинутую относительно нулевого поля. При приложении внешнего поля в положительном направлении оси z вплоть до $H = 20$ Э наблюдали только обратимые смещения ДГ.

Полученный сдвиг петли гистерезиса связан с элементарным актом движения изолированной ДГ в кристалле с двумя неоднородностями, вытянутыми вдоль оси легкого намагничивания (ОЛН), что представляет собой реально создаваемую

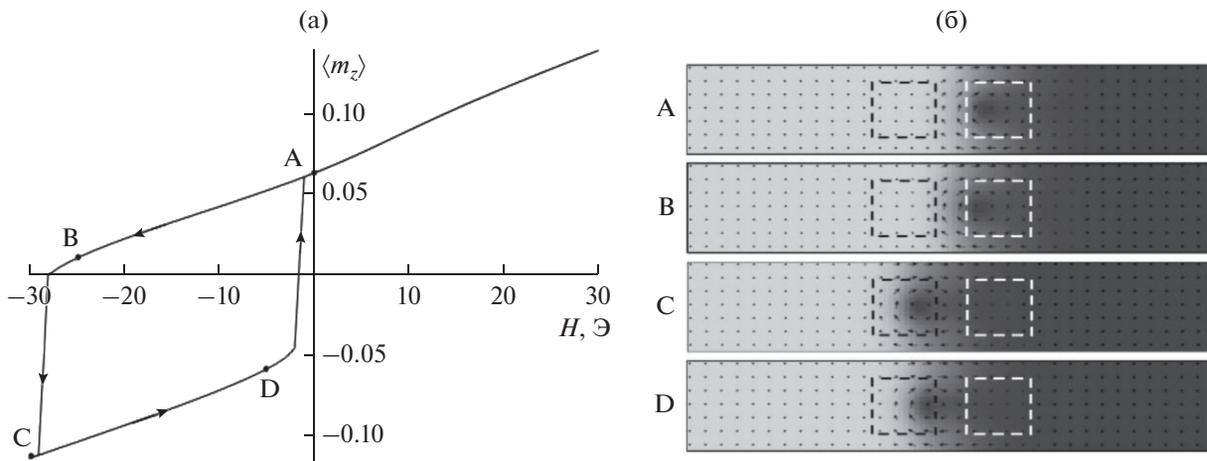


Рис. 8. Зависимость усредненной по расчетной области компоненты $\langle m_z \rangle$ от H для двух дефектов, $L = 90$ нм, $a = 60$ нм (а); соответствующие распределения намагниченности в плоскости $z = L_z/2$ (б). Штриховыми линиями показаны проекции областей дефектов (с согласия издательства Pleiades Publishing рисунок взят из [26]).

мую ситуацию при исследовании динамического поведения доменной границы. При этом распределение неоднородностей в кристалле может быть произвольным, что, как следует из сказанного выше, не может повлиять на качественную картину поведения ДГ в магнитном поле, направленном вдоль ОЛН. Следует, однако, заметить, что искусственно можно создать и рассматривать поведение не только левосторонней границы с центром вихря слева от центральной поверхности, но и правосторонней. В этом случае элементарный акт взаимодействия ДГ с теми же неоднородностями и при том же направлении внешнего поля также должен приводить к сдвигу петли гистерезиса, но в сторону положительных значений H . Данные элементарные акты могут быть наблюдаемы экспериментально в обычной схеме исследования динамики ДГ.

Таким образом, показано, что из-за асимметричного пиннинга ДГ на неоднородностях в такой системе могут быть получены сдвинутые относительно нулевого поля частные петли гистерезиса при отсутствии какой-либо дополнительной однонаправленной анизотропии. При этом очевидно, что конкретный вид петель, их ширина и величина смещения может существенно зависеть от физических и геометрических параметров поставленной в [25] задачи.

Работа [26] является продолжением исследований, начатых в [25]. Ее основная цель — изучение влияния на вид кривых намагничивания относительного расположения и размеров неоднородностей, имеющих форму параллелепипедов. С помощью трехмерного микромагнитного моделирования исследовано влияние геометрического размера и взаимного расположения неоднородности магнитных параметров на форму частных пе-

тель гистерезиса при перемагничивании пленочного элемента с плоскостной одноосной анизотропией, содержащего асимметричную вихревую ДГ. Были рассмотрены две неоднородности в виде областей с повышенными значениями намагниченности насыщения и константы анизотропии (см. рис. 6), аналогичными взятым в работе [25]. Получены следующие качественные закономерности, связанные с изменением параметров: L — расстояние между дефектами, a — размера дефекта. Для различных значений этих параметров были построены петли гистерезиса, при этом отслеживали положение вихревой ДГ относительно дефектов путем визуализации намагниченности в проекции $z = L_z/2$. При увеличении расстояния L (начиная с $L = 100$ нм) между неоднородностями и неизменном размере дефекта a ширина петли гистерезиса уменьшается при уменьшении величины смещения петли (сравним рис. 8 и 9).

Это связано с тем, что увеличивается область, предоставленная для обратимого движения между дефектами. При этом влияние потенциала дефекта, на котором в данный момент не локализован стеночный вихрь, ослабевает. При увеличении расстояния между дефектами выше критического (размер дефекта a по-прежнему неизменен), возникает новое положение равновесия доменной границы (между дефектами) и происходит переход от одной сдвинутой относительно нулевого поля петли гистерезиса к двум петлям (рис. 10). Случай на рис. 7 из работы [25] является переходным. Ширины возникающей пары петель несколько различаются по причинам, описанным ранее при обсуждении [25].

Изменение размера дефекта a при неизменном расстоянии L приводит к схожим закономерностям с некоторыми дополнительными особенностями

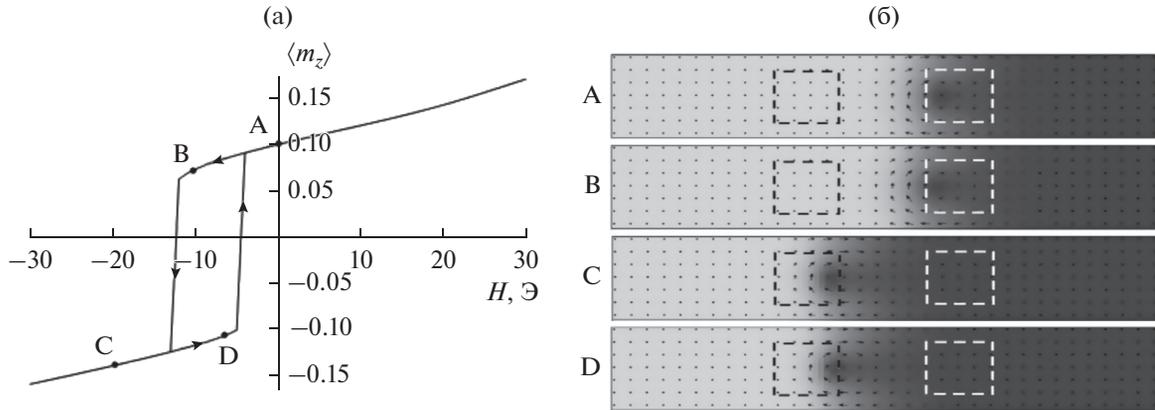


Рис. 9. Зависимость усредненной по расчетной области компоненты $\langle m_z \rangle$ от H для двух дефектов, $L = 140$ нм, $a = 60$ нм (а); соответствующие распределения намагниченности в плоскости $z = L_z/2$ (б). Штриховыми линиями показаны проекции областей дефектов (с согласия издательства Pleiades Publishing рисунок взят из [26]).

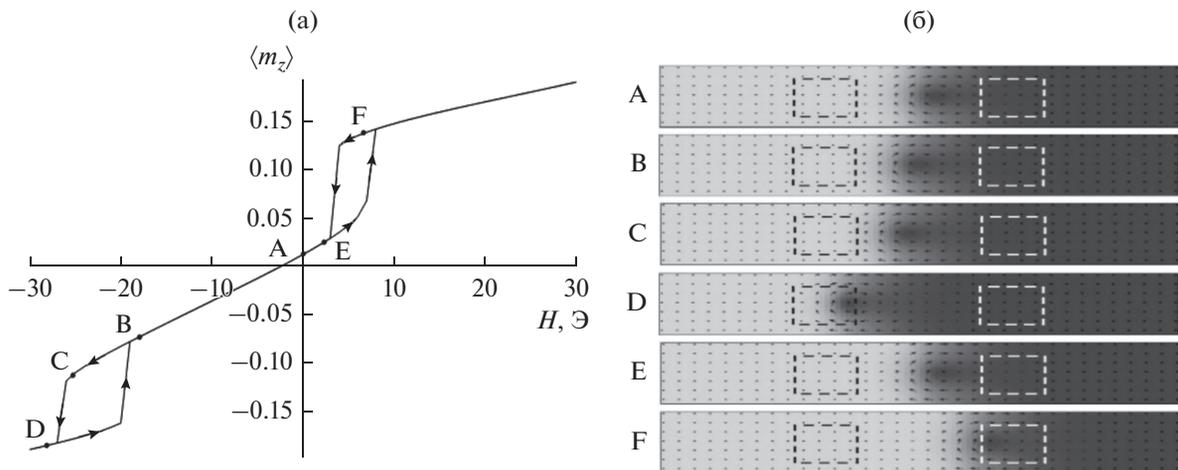


Рис. 10. Зависимость усредненной по расчетной области компоненты $\langle m_z \rangle$ от H для двух дефектов $L = 180$ нм, $a = 60$ нм (а); соответствующие распределения намагниченности в плоскости $z = L_z/2$ (б). Штриховыми линиями показаны проекции областей дефектов (с согласия издательства Pleiades Publishing рисунок взят из [26]).

стями. Эта схожесть частично связана с тем, что неизменность положения центров дефектов при изменении их линейного размера фактически ведет к изменению расстояния между границами дефектных областей. При уменьшении размера дефекта (начиная с $a = 60$ нм) ширина петель уменьшается, и если a становится ниже критического размера, петля вновь распадается на две частных (см. рис. 11). Особенность этого случая заключается в том, что одна из частных петель гистерезиса (на дефекте, создающем притягивающий потенциал) имеет ширину, близкую к нулевой. Отсюда следует обратимость движения вихря в области этого дефекта, связанная с тем, что теперь в область дефекта попадает лишь центральная, практически симметричная часть вихря. При увеличении размера дефектов (начиная с $a = 60$ нм) на-

блюдается уменьшение ширины петли и увеличение смещения (рис. 12). Это вновь связано с увеличением области обратимого движения, но теперь в областях дефектов. Максимальное увеличение размера соответствует ситуации, когда оба дефекта соединяются в один. Соответствующие зависимости смещения петель гистерезиса и их ширины в зависимости от параметров L и a , построенные на основании результатов работы [26], приведены на рис. 13. Оба графика демонстрируют нелинейную зависимость.

В дальнейшем также необходимо изучение вопроса о конкретном виде притягивающего и отталкивающего потенциала для асимметричной вихревой ДГ, зависимости смещения и вида петель гистерезиса от формы дефектов, а также конкретного соотношения между намагниченностью

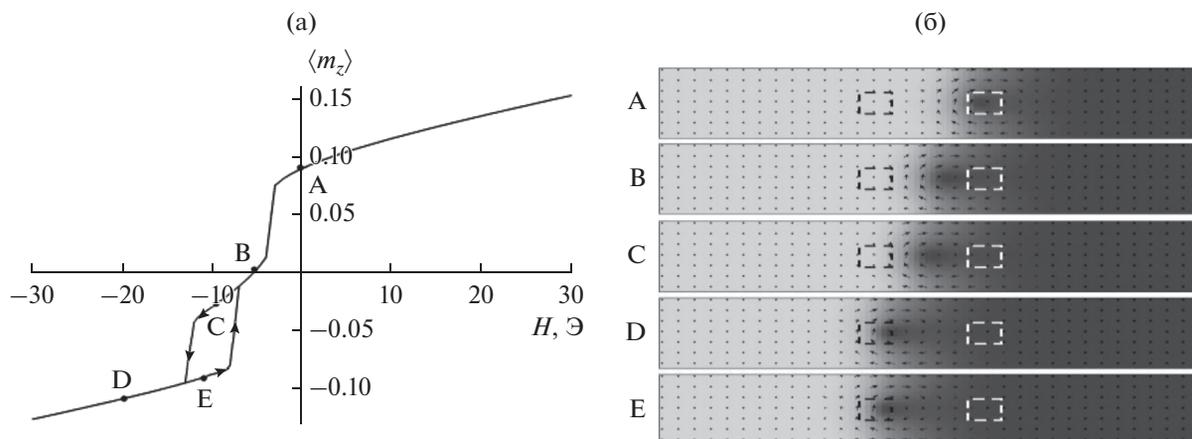


Рис. 11. Зависимость усредненной по расчетной области компоненты $\langle m_z \rangle$ от H для двух дефектов $L = 100$ нм, $a = 30$ нм (а); соответствующие распределения намагниченности в плоскости $z = L_z/2$ (б). Штриховыми линиями показаны проекции областей дефектов (с согласия издательства Pleiades Publishing рисунок взят из [26]).

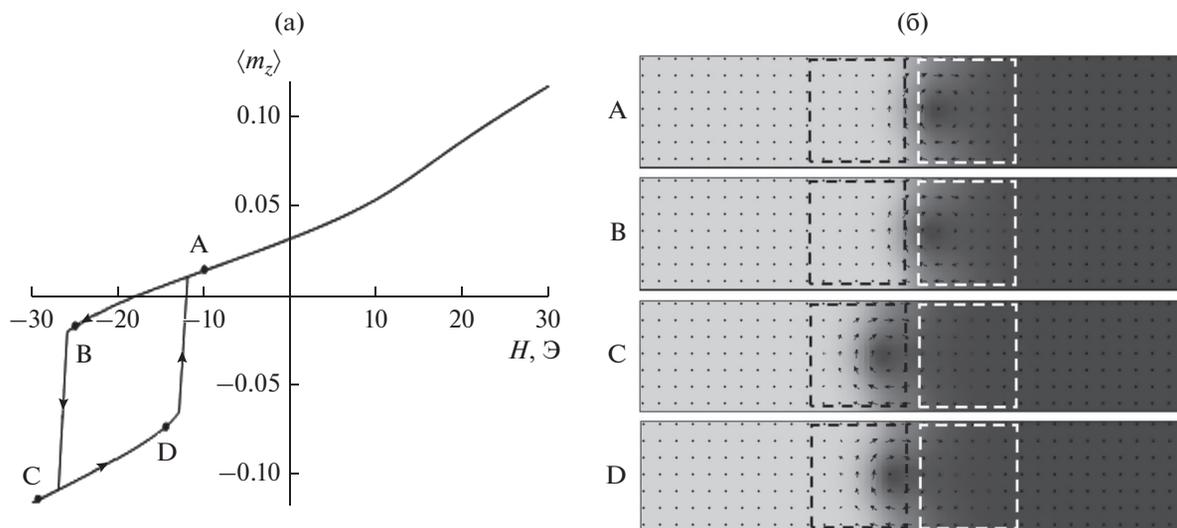


Рис. 12. Зависимость усредненной по расчетной области компоненты $\langle m_z \rangle$ от H для двух дефектов $L = 100$ нм, $a = 90$ нм (а); соответствующие распределения намагниченности в плоскости $z = L_z/2$ (б). Штриховыми линиями показаны проекции областей дефектов (с согласия издательства Pleiades Publishing рисунок взят из [26]).

насыщения и константой анизотропии в области дефектов и остальной расчетной области. Интерес представляет и изучение вопроса о влиянии на взаимодействие с дефектами характера их распределения в объеме образца. Кроме того, необходимо изучение рассмотренных в работах [27, 28] переходных структур асимметричных вихревых ДГ: блоховских линий X- и Y-типов, а также сингулярных (блоховских) точек.

2. МИКРОМАГНИТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗЦОВ, СОДЕРЖАЩИХ МАССИВЫ АНТИТОЧЕК

Тема массивов решеток магнитных антиточек привлекает внимание как с фундаментальной

точки зрения, так и с точки зрения практических приложений. Пленки с такими массивами являются метаматериалами со свойствами, существенно отличными от свойств исходных непрерывных пленок. Активные экспериментальные исследования магнитной структуры и особенностей перемагничивания показали, что в массиве антиточек магнитные характеристики, такие как коэрцитивная сила, направления осей анизотропии и механизмы перемагничивания могут быть управляемы геометрическими параметрами [29–32]. Так для пленок NiFe (пермаллоя, Ru) [33–40] и Ni [41, 42] широко изучен эффект повышенной коэрцитивности по сравнению с цельными пленками. Помимо этого изучали антиточки Co, в которых кроме того наблюдали эффект повыше-

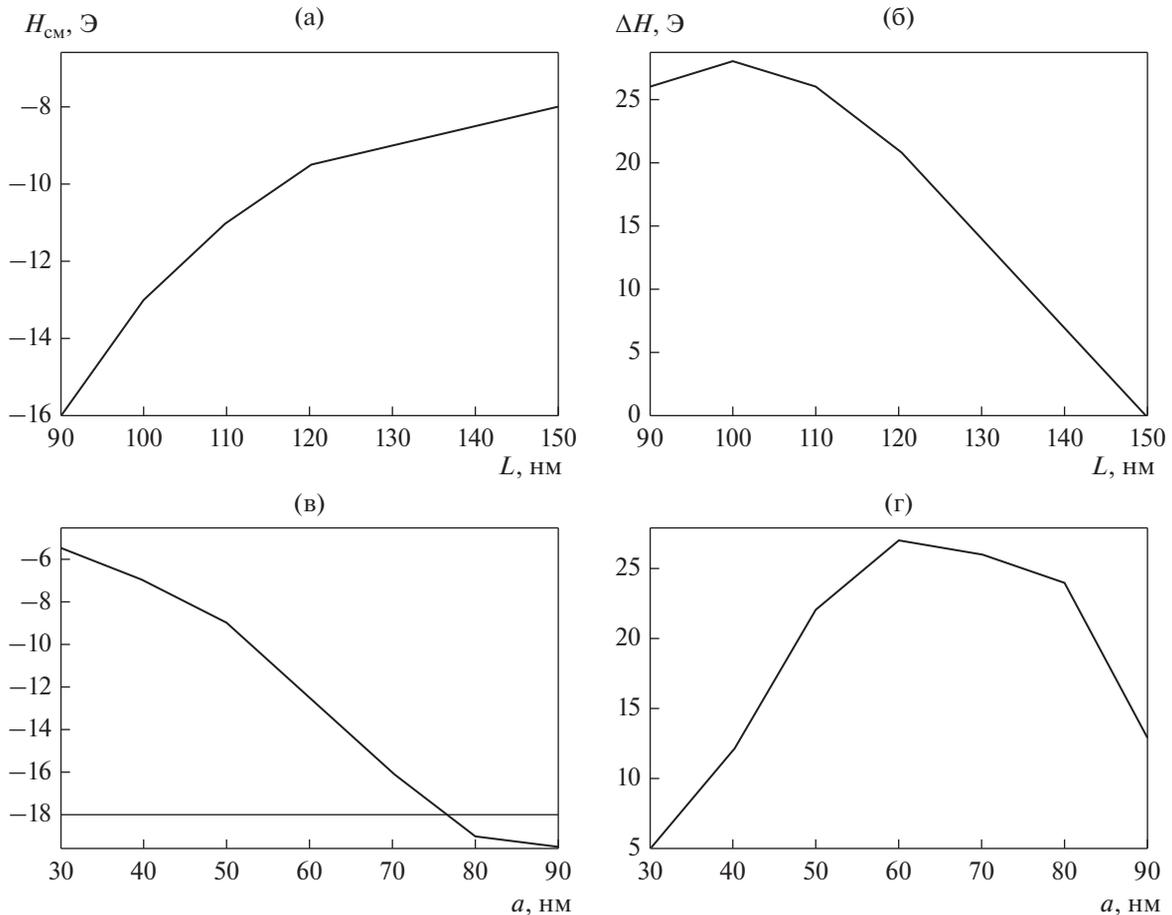


Рис. 13. Зависимость смещения (а, в)) и ширины (б, г) одиночной петли гистерезиса от расстояния между дефектами L и их размеров a .

ния коэрцитивной силы по сравнению с цельной пленкой [30, 31, 43–46]. Ряд работ посвящен изучению массивов многослойных антиоточек $Co/Cu/NiFe$, $CoFe/Cu/NiFe$ и $[Co/Cu]_N$ [47–49]. В сечении, параллельном плоскости пленки, антиоточки могут иметь форму круга, квадрата, прямоугольника. Рассматриваются как прямоугольные, так и гексагональные решетки антиоточек.

Для использования таких пленок в приложениях необходимо понимание механизмов разворота намагниченности под действием внешних полей, а также закономерности ее релаксационной динамики. Существующие на сегодня методы микромагнитного моделирования позволяют детально изучать структуру намагниченности таких пленок с учетом всех основных взаимодействий, включая магнитостатическое. Приведем ряд примеров задач, решаемых методами микромагнитного моделирования для массивов антиоточек.

В работе [50] изучены остаточные доменные конфигурации прямоугольных решеток антиоточек пермаллоя в пленке толщиной 30 нм в широ-

ком диапазоне параметров решетки. Влияние диаметра антиоточек, расстояния между ними и соотношения сторон решетки на структуру намагниченности исследованы с помощью магнитно-силовой микроскопии и подтверждается микромагнитным моделированием. Участки ячеек с одинаковой ориентацией средней намагниченности образуют так называемые магнитные супердомены – совокупности ячеек массива антиоточек с одинаковой средней намагниченностью (см. рис. 14а, 14б). Супердомены, в свою очередь, разделены супердоменными границами (СДГ). Идентифицированы два типа СДГ (рис. 14). Первый тип характеризуется низкой энергией поля размагничивания, имеет линейную структуру, при этом ее длина составляет множество постоянных решетки (низкоэнергетическая СДГ, рис. 14г). Второй тип имеет высокую энергию размагничивания и расположен на изломах низкоэнергетических СДГ (высокоэнергетическая СДГ, рис. 14в). Ширина СДГ второго типа может составлять две и более постоянных решетки, в зависимости от параметров. Показано, что появле-

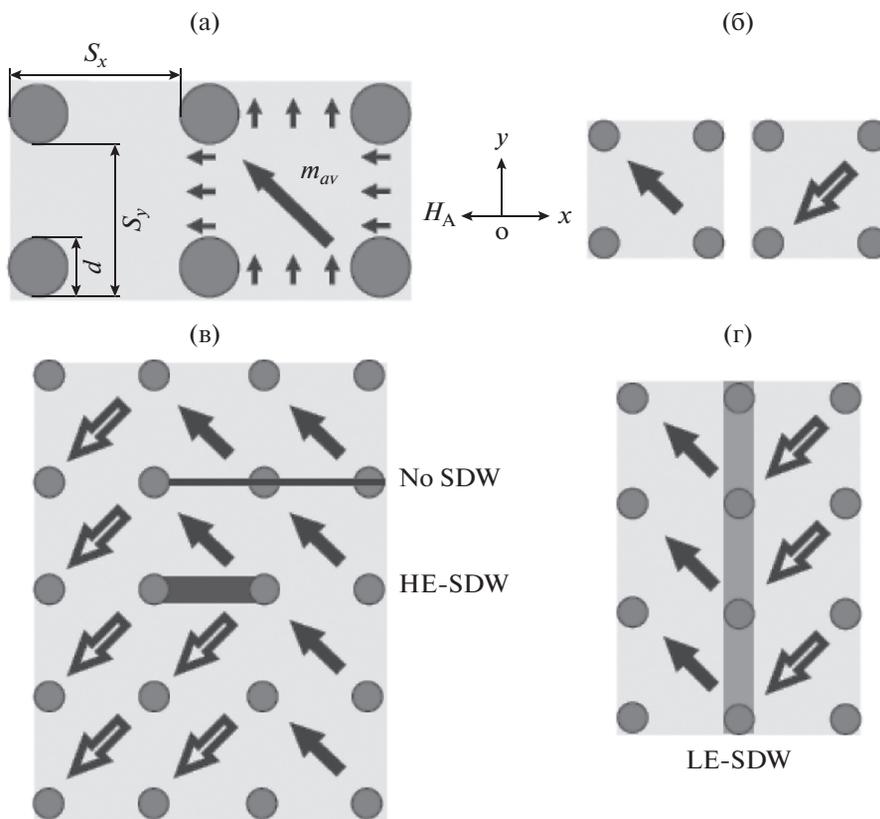


Рис. 14. Схематическая диаграмма распределений намагниченности в ячейке массива пермаллоевых антиточек (а). Возможные ориентации усредненного по ячейке вектора намагниченности (б). Высокоэнергетическая супердоменная граница, вытянутая в направлении оси x (в). Низкоэнергетическая супердоменная граница (г) (с согласия APS Physics рисунок взят из [50]).

ние и структура этих двух типов СДГ в зависимости от параметров решетки определяется конкуренцией обменного и размагничивающего полей. Распределения намагниченностей, содержащие вышеописанные типы СДГ, наблюдали в рамках микромагнитных симуляций и методом магнитосилового микроскопии (рис. 15).

Продолжением исследований, начатых в [50], является работа [51], которая посвящена изучению влияния на доменную структуру “дефектов” массива антиточек. Численно и экспериментально исследуется влияние отдельных “дефектов”, состоящих в отсутствии одной из антиточек решетки. Введение таких “дефектов” в решетку приводит к зарождению сложных доменных структур после уменьшения магнитного поля от величины насыщения. Микромагнитное моделирование дает четыре типичные конфигурации намагниченности вокруг “дефекта”, имеющего различные плотности энергии (рис. 16а–16г). Существование четырех спиновых конфигураций подтверждено методом магнитно-силового микроскопии (рис. 16д–16ж).

В работе [52] изучено перемагничивание тонких пленок Co/Pt , с перпендикулярной анизотро-

пией, изготовленных с помощью комбинации фотолитографии и напыления, для случаев сплошной пленки и содержащей антиточку. Экспериментальная визуализация доменной структуры при помощи эффекта Керра для непрерывной тонкой пленки выявляет образование цилиндрических доменов, характерных для пленок с высоким фактором качества (рис. 17). Однако наличие массива антиточек приводит к зарождению локализованных более мелких цилиндров. Моделирование с использованием микромагнитного пакета (OOMMF) воспроизводит экспериментальные результаты (рис. 18).

Исследование переключения магнитных состояний при перемагничивании в поле, лежащем в плоскости пленки, для решеток антиточек кобальта проведено в работе [53]. На рис. 19 приведены микромагнитные симуляции процесса перемагничивания для случая пленки толщиной 10 нм, осуществляемого магнитным полем, направленным под углом 5 градусов к оси OY . Расстояние между антиточками было во всех случаях равным их размеру. Показано, что в таком случае перемагничивание можно рассматривать как процесс переключения изолированных элементов, которые последовательно составляют “нити”

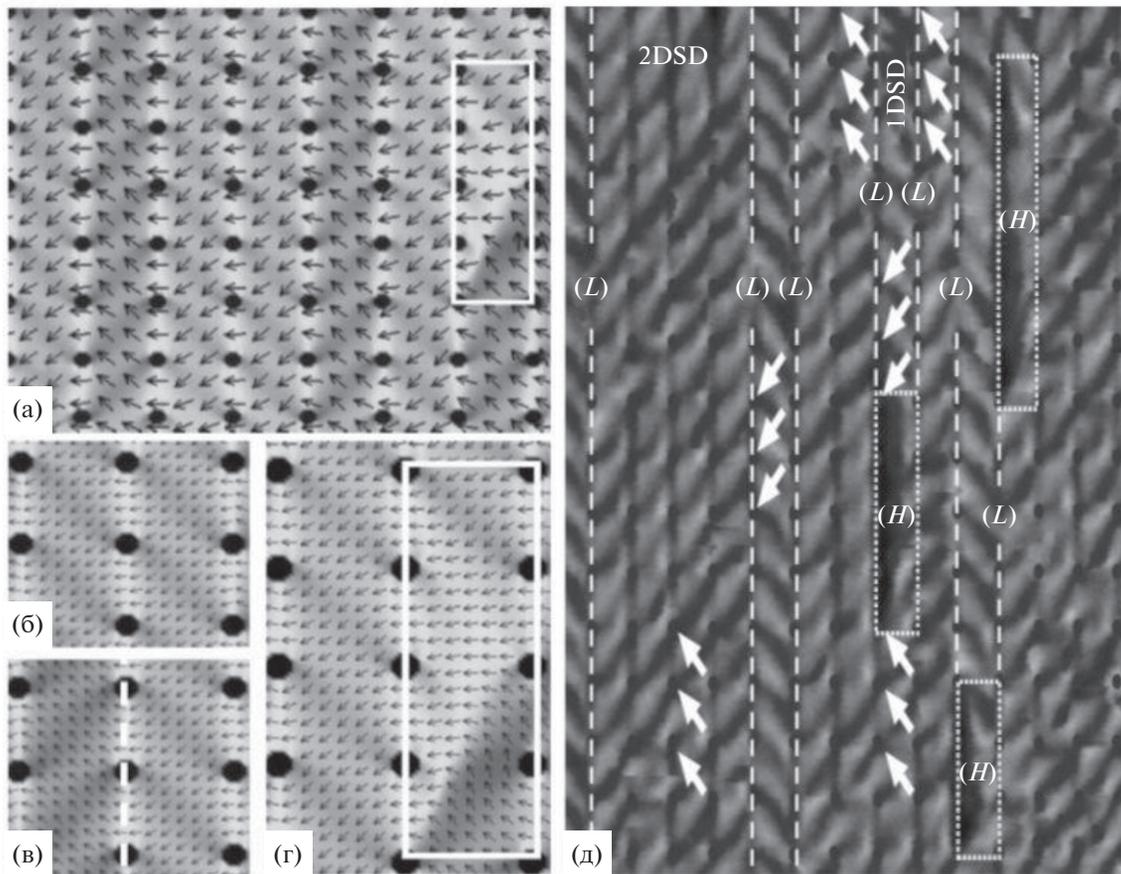


Рис. 15. Конфигурация намагниченности в пермалловом массиве антиточек с диаметром антиточек 80 нм, шагом решетки по оси x – 350 нм и по оси y – 300 нм (а). Супердомен (б). Низкоэнергетическая СДГ (обозначена пунктиром) (в). Высокоэнергетическая СДГ (г). Высокоэнергетическая СДГ обозначена белой рамкой на (а) и (г). Рисунки (а–г) получены методом микромагнитного моделирования. Изображение структуры остаточной намагниченности, полученное методом магнитосилового микроскопии для тех же параметров решетки (д). Пунктирные и точечные линии обозначают низкоэнергетические (L) и высокоэнергетические (H) СДГ соответственно (с согласия APS Physics рисунок взят из [50]).

доменов одного знака (рис. 19). Результаты симуляций также согласуются с экспериментальными наблюдениями с помощью керровской микроскопии.

Перемагничивание массивов антиточек в пленках кобальта исследовали также в ряде других работ [44, 45]. Основным результатом является подтвержденное экспериментом увеличение коэрцитивной силы с увеличением периода решетки антиточек (см. рис. 20).

Влияние формы и геометрии решеток антиточек (квадратных, двухкомпонентных и волнообразных) на процессы перемагничивания и магнитную анизотропию систематически исследовали с помощью магнитооптической микроскопии на основе эффекта Керра в работе [54]. Двухкомпонентные решетки представляют собой квадратные решетки, в центре элементарной ячейки которых находится антиточка меньшего диаметра. Волнообразная структура представляет из се-

бя модификацию двухкомпонентной решетки, когда большие и малые антиточки соединены узкими каналами, вытянутыми вдоль одного из направлений в плоскости пленки.

Экспериментальные результаты работы [54] воспроизводятся с помощью микромагнитного моделирования. Показано, что внедрение малых антиточек (случай двухкомпонентной решетки) вызывает появление дополнительных ОЛН с большими коэрцитивными полями. В случае волнообразного паттерна узкие каналы, соединяющие малые и большие антиточки, еще более радикально изменяют карту анизотропии, создавая сильные коэрцитивные поля в широком угловом диапазоне направлений вокруг направления протяженности каналов. В смоделированных результатах наблюдали образование периодических доменных структур во всех типах решетках антиточек, однако в случае волнообразного паттерна структура намагниченности является наиболее

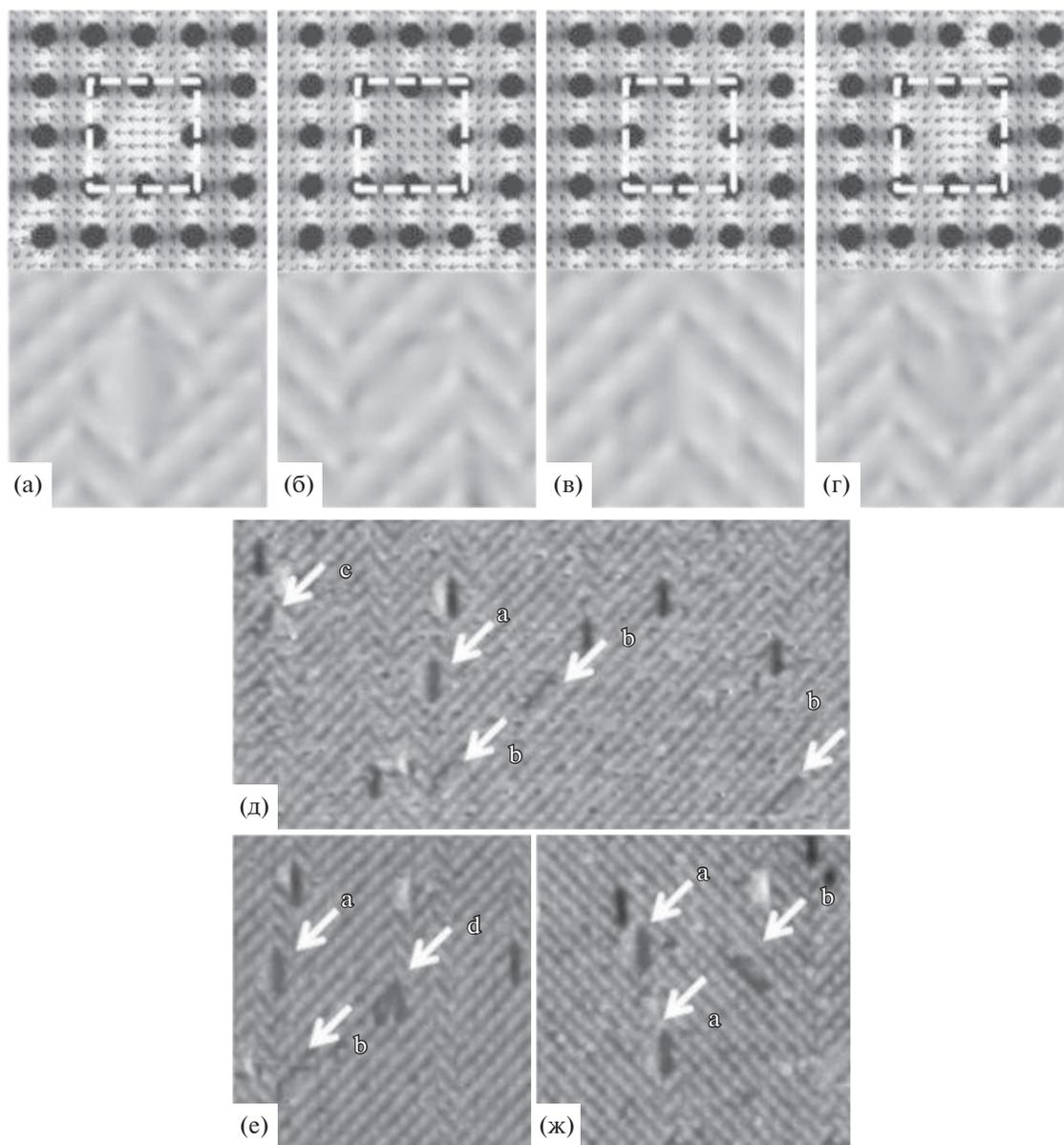


Рис. 16. Результаты микромагнитного моделирования возможных структур намагниченности в окрестности “дефекта” решетки антиточек в различном окружении (а–г, верхние вставки). Симуляции изображений методом магнитосилового микроскопии для вставок выше (а–г, нижние вставки). Участки изображений, полученных экспериментально методом магнитосилового микроскопии (д–ж) (с согласия AIP Publishing рисунок взят из [51]).

регулярной. В волнообразных решетках наблюдали образование 360° доменных границ, где домены формировались вдоль линий, соединяющих соседние большие и малые антиточки, перпендикулярно каналам. Эти результаты указывают на возможность использования массивов со сложными единичными клетками в спинтронных приложениях.

Влияние расположения треугольных дефектов на конфигурации намагниченности и процесс переключения пермаллового диска исследовано с

помощью микромагнитного моделирования в работе [55] в рамках двумерной модели. В случае одного дефекта вихрь зарождается через S-образное (W-образное) состояние намагниченности, при направленности вершины треугольного дефекта параллельно (перпендикулярно) ориентации внешнего поля. Для случая пары дефектов возможны два типа процессов переключения в зависимости от их расположения. Для двух треугольных дефектов с одинаковой ориентацией переключение происходит путем образования, закрепления, депиннинга и

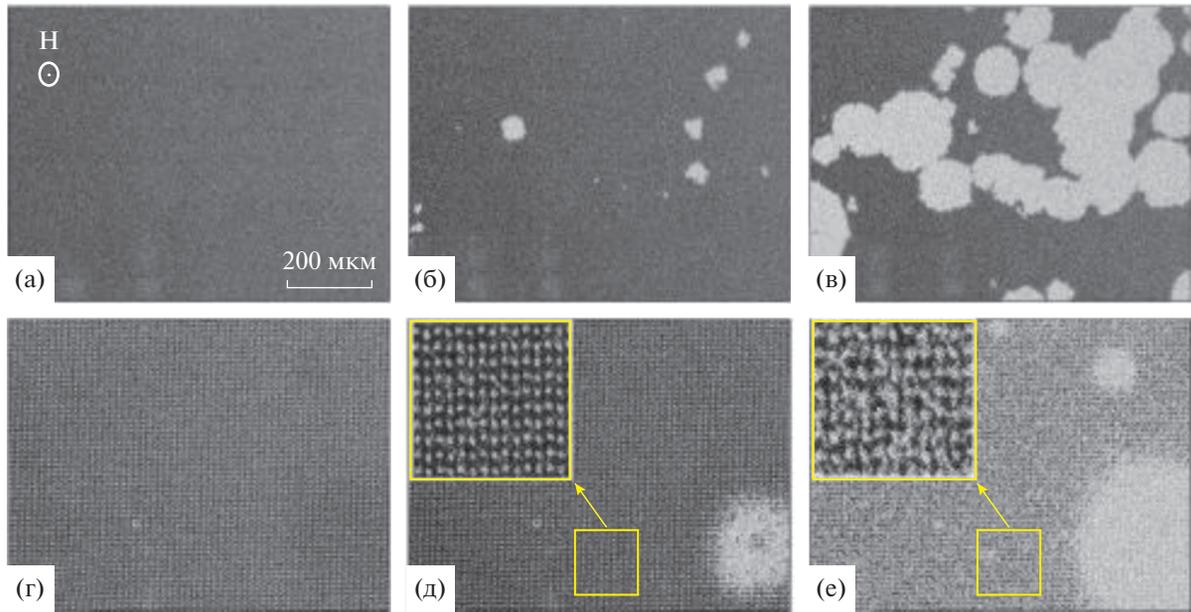


Рис. 17. На (а–в) и (г–е) представлены изображения доменной структуры для значений поля насыщения, нуклеации и коэрцитивного поля соответственно. Направление магнитного поля и масштабы на всех рисунках такие же, как в случае (а). На вставках (д) и (е) показаны изображения высокого разрешения, соответствующие выделенным областям (рисунок взят из работы [52], находящейся в открытом доступе).

аннигиляции вихревого состояния, однако для двух треугольных дефектов с противоположными направлениями переключение осуществляется путем образования и уничтожения двойного вихревого состояния. Поле нуклеации для диска с треугольным дефектом более чувствительно к положению дефекта, чем в случае кругового и квадратного дефекта, и оно различно для разных треугольных направлений. Киральность вихревого состояния, зародившегося в процессе переворота, может контролироваться треугольным дефектом.

Дальнейшие исследования в области массивов магнитных антиоточек могут затрагивать характер влияния трехмерной структуры намагниченности на процессы перемагничивания в таких структурах.

3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СКЕРМИОННЫХ СОСТОЯНИЙ С ДЕФЕКТАМИ

Под магнитными скирмионами [57, 58] будем понимать планарные топологические структуры намагниченности, представляющие собой стереографическую проекцию сингулярной (блоховской) точки [2]. Интенсивные исследования скирмионов как возможных носителей информации в устройствах памяти и логических элементах нового типа [59, 60] обусловили необходимость изучения их взаимодействий как с искусственно созданными дефектами, так и возникающими вследствие неконтролируемых процессов. Как правило, скирмионные состояния могут реализо-

вываться в кристаллах с отсутствием центра инверсии, для которых обменное взаимодействие может иметь антисимметричную часть – взаимодействие Дзялошинского–Мории. Могут наблюдаться как отдельные уединенные состояния, так и скирмионные решетки. Современные пакеты микромагнитного моделирования позволяют учитывать как объемное, так и поверхностное взаимодействие Дзялошинского–Мории, которое может возникать в приконтактном слое металл-ферромагнетик.

В частности, представляет интерес изучение скирмионного состояния в образцах различной формы при наличии дефектов. Другим важным направлением является изучение динамики скирмионов в нанопроволоках, а также возможности их генерации и уничтожения.

В работе [56] изучена возможность пиннинга (закрепления) и депиннинга (отрыва) двумерного скирмионного состояния на дефекте, определяемом гауссовым профилем обменной константы в ограниченной области образца. Таким образом, в области дефекта существует локальный максимум обменной константы. Проводится сравнение результатов симуляции решения уравнения Ландау–Лифшица–Гильберта (6) с результатами решения уравнения Тила (9) для скирмионной квазичастицы (рис. 21).

В статье [61] изучена возможность стабилизации скирмионных состояний в отсутствие взаимодействия Дзялошинского–Мории на областях

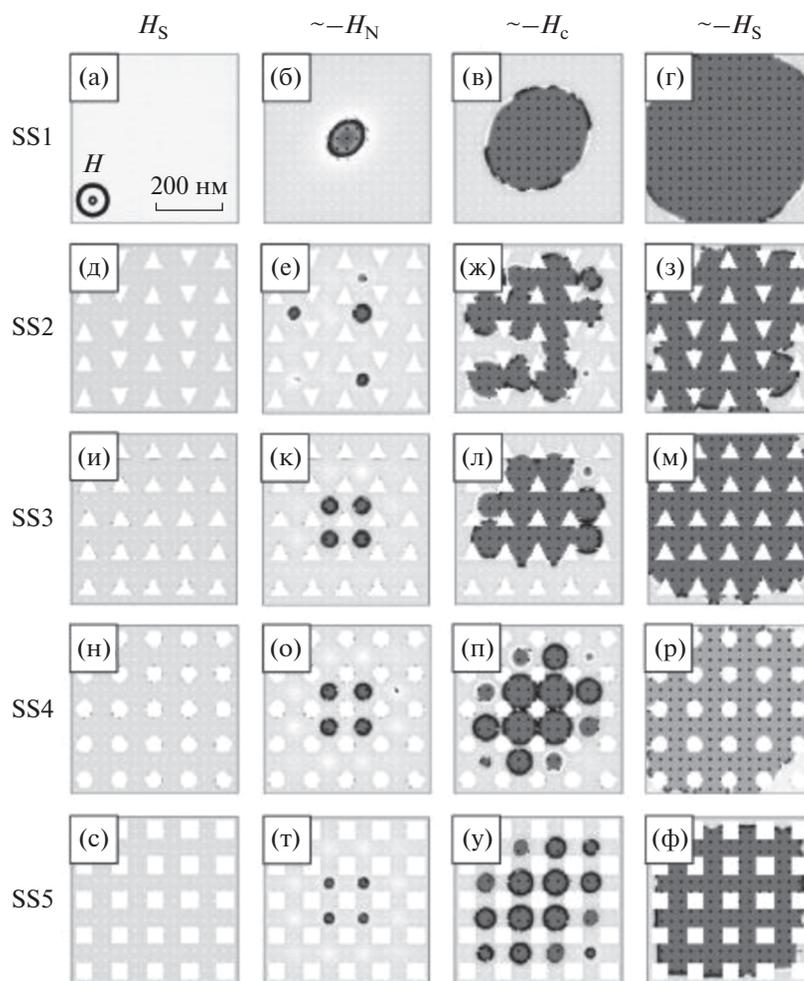


Рис. 18. Микромагнитные симуляции перемагничивания массивов антиточек различных типов: бездефектный образец (а–г), образец с произвольно ориентированными треугольными антиточками (д–з), образец с упорядоченными треугольными антиточками (и–м), образец с цилиндрическими антиточками (н–р), образец с квадратными антиточками (с–ф), для полей, равных H_S , $-H_N$, $-H_C$, $-H_S$ соответственно (полей насыщения, нуклеации и коэрцитивного). Направление магнитного поля и масштабы на всех рисунках такие же, как в случае (а) (рисунок взят из работы [52], находящейся в открытом доступе).

колумнарных (цилиндрических) дефектов с измененными значениями обменной константы и константы *перпендикулярной* одноосной анизотропии (рис. 22а). Построена аналитическая модель, обосновывающая возможность стабилизации скирмионного состояния на таком дефекте. Микромагнитная симуляция в пакете OOMMF подтверждает результаты аналитической модели (рис. 22б). На основании результатов микромагнитного моделирования построены фазовые диаграммы возможных состояний (рис. 22в, 22г).

В статье [62] описаны состояния вихревого типа, схожие с магнитными скирмионами, в магнитном цилиндре с колумнарным дефектом и варьируемыми материальными параметрами. Численный анализ уравнения Эйлера для функционала энергии такой конфигурации приводит при определенных значениях параметра к распределению

скирмионного типа (рис. 23а). Построена фазовая диаграмма устойчивости такого состояния (рис. 23б).

В работе [63] изучено влияние точечных и кольцевых дефектов, задаваемых как области с отличными от остального образца параметрами материала, на динамику скирмиона в нанодиске.

Показано, что для 4 типов дефектов (для каждого из типов изменяется один из материальных параметров) влияние точечного дефекта определяется смещением центра скирмионного состояния относительно оси диска в зависимости от величины изменения параметра (рис. 24). Влияние же кольцевого дефекта связано с изменением радиуса скирмиона. В зависимости от высоты цилиндра и значения варьируемого параметра, в области дефекта могут существовать два динамических режи-

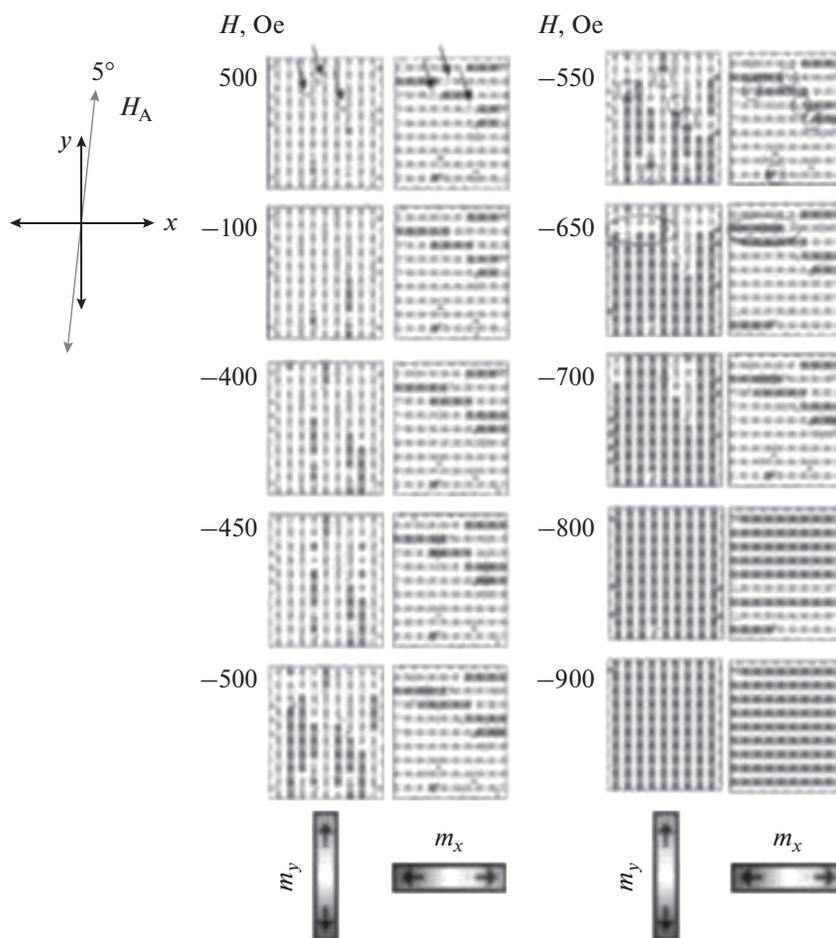


Рис. 19. Перемагничивание массива антиточек в пленке Co в случае равенства расстояния между антиточками их размеру, равному 100 нм. Пленка толщиной 10 нм. Поле меняли с шагом 50 Э (с согласия APS Physics рисунок взят из [53]).

ма: вращательного движения и динамического пиннинга (рис. 25).

В работе [64] исследована динамика скирмионной решетки в планарном ферромагнетике в случае наличия точечных дефектов (их концентрация принята равной $\sim 0.1\%$). В уравнение Ландау–Лифшица–Гильберта были добавлены слабые, учитывающие влияние спинового тока. Изучена компонента скорости скирмиона, параллельная направлению тока. Решение уравнения показало универсальный характер зависимости этой компоненты от величины спинового тока. Такая зависимость не меняет своего вида ни при изменении концентрации дефектов, ни при изменении соотношения постоянной затухания Гильберта и постоянной неадиабатичности спинового тока (рис. 26). Это соответствует теоретически предсказанному линейному соотношению для данной зависимости. Дальнейшее исследование динамики скирмионной решетки при помощи уравнения Тиля (9) показало: такое поведение связано с тем, что гироскопическая сила и деформация скирмионной решетки позволяют отдель-

ным скирмионам избегать дефектов как центров пиннинга.

В работе [65] на основе решения уравнения Ландау–Лифшица–Гильберта смоделирован генератор когерентных скирмионных состояний на основе сложной геометрической структуры с варьируемой толщиной и формой канала (рис. 27).

4. МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ И ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Одно из активно развивающихся направлений — микромагнитное моделирование гранулированных систем. Недавняя разработка методологии моделирования, подходящей для многофазных магнитных нанокомпозитов (рис. 28), позволяет рассчитать магнитную микроструктуру (рис. 30) и связанное с этим магнитное сечение малоуглового рассеяния этих материалов (рис. 29). В работе [66] приведены результаты по микромагнитному моделированию таких магнитных сечений для двухфазных нанокомпозитов. Решающим преимуществом этого подхода является возможность тщательно

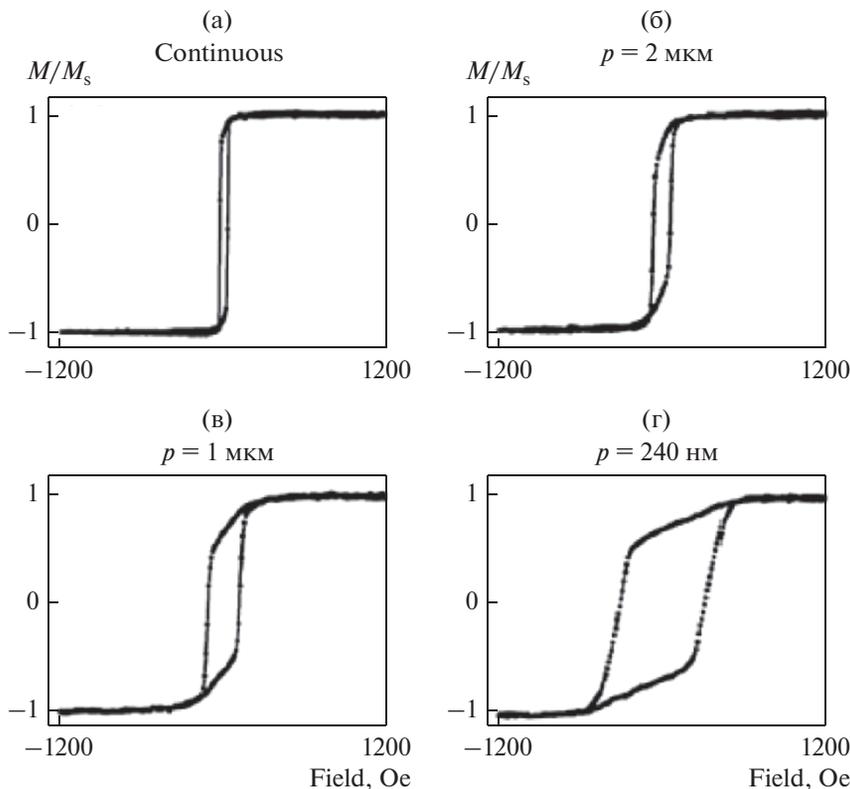


Рис. 20. Петли гистерезиса для массива (двумерной решетки) антиточек кобальта при различных периодах p решетки (с согласия APS Physics рисунок взят из [53]).

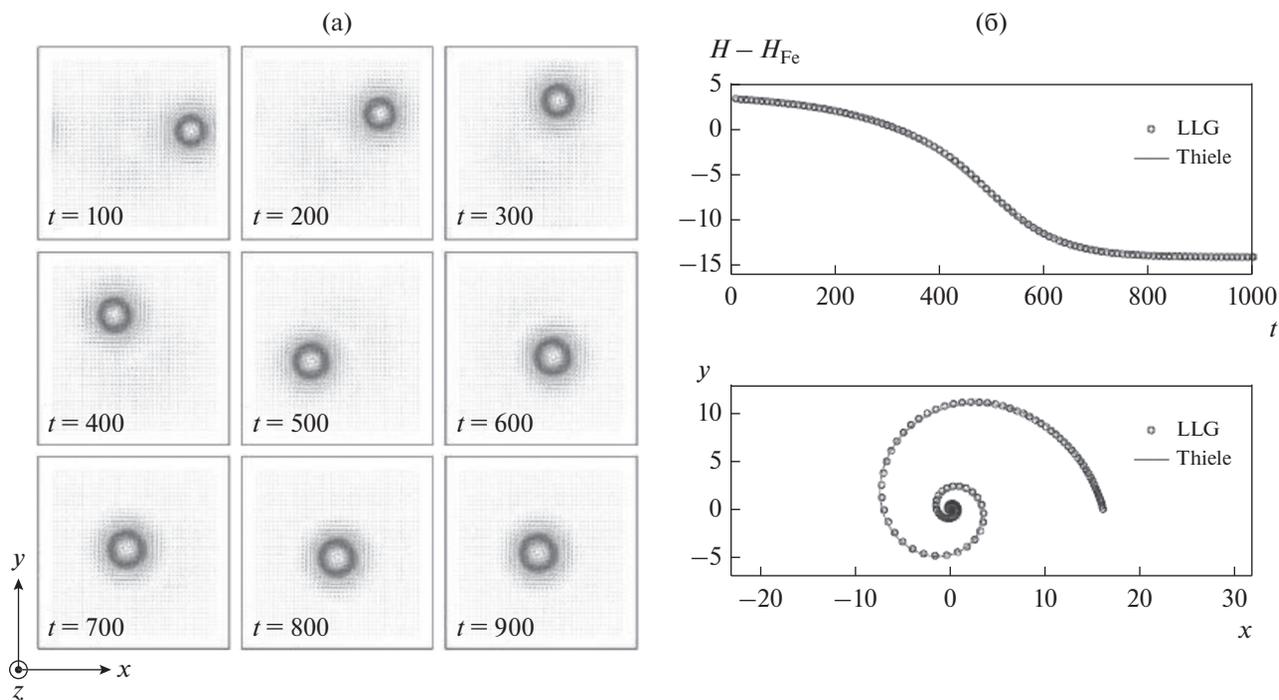


Рис. 21. Мгновенные фотографии, получающиеся при решении уравнения Ландау–Лифшица–Гильберта для скирмиона, движущегося на двумерной сетке 40×40 узлов. Точечный дефект локализован в начале координат (а). Зависимость энергии системы от времени и траектория движения скирмионного центра, приводящая к закреплению на дефекте (б). Результаты, полученные при решении уравнения Ландау–Лифшица–Гильберта и уравнения Тиле, хорошо согласуются (с согласия IOP Publishing рисунок взят из [56]).

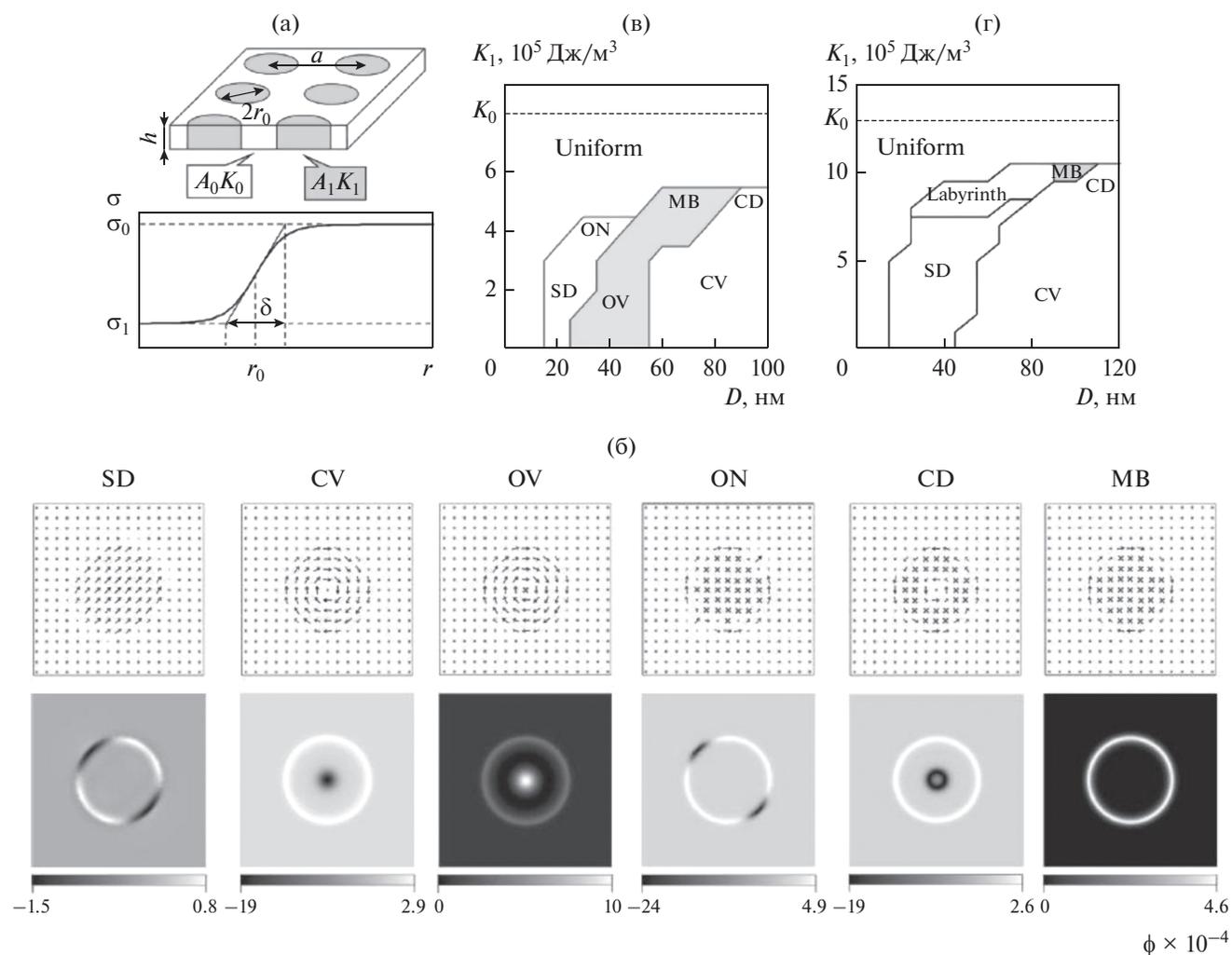


Рис. 22. Геометрия задачи для работы [61] и профиль поверхностной плотности энергии доменной границы. В пленку введен массив цилиндрических областей с измененными постоянной обмена и константой анизотропии (а), Возможные типы распределений намагниченности (вверху) и плотности гиротропного вектора (внизу) в цилиндрических областях (б), фазовые диаграммы состояний цилиндрических областей в зависимости от диаметра и величины анизотропии для цилиндрической области при значениях параметров: $M_s = 8.5 \times 10^5$ А/м, $K_0 = 8 \times 10^5$ Дж/м³, $A = 5 \times 10^{-12}$ Дж/м (в) и $M_s = 1.35 \times 10^6$ А/м, $K_0 = 13 \times 10^5$ Дж/м³, $A = 2 \times 10^{-11}$ Дж/м (г) (с согласия Elsevier рисунок взят из [61]).

исследовать отдельные вклады фурье-компонент намагниченности в общее магнитное сечение, а не их сумму, которая обычно получается из эксперимента.

В статье [67] выполнен численный анализ процессов перемагничивания в нанокompозите, состоящем из магнитно-твердых зерен, встроенных в магнитно-мягкую фазу. Такие материалы широко используют для производства постоянных магнитов, потому что они сочетают в себе высокую остаточную намагниченность с большой коэрцитивной силой. В работе выполнено моделирование нанокompозитов с Sg в качестве твердой фазы и Fe или Ni в качестве мягкой фазы. Описано влияние на процесс несовершенства межзеренного обмена и несферической формы твердых

зерен. Продемонстрировано, что максимальная величина удельных потерь достигается не для систем с идеальным межзеренным обменом, а для материалов, где этот обмен существенно ослаблен (рис. 31в).

Также показано, что основные параметры петли гистерезиса: остаточная намагниченность и коэрцитивная сила — проявляют нетривиальные зависимости от величины межзеренного обмена и формы твердых зерен (взяты в виде эллипсоидов с варьируемыми длинами полуосей). Для различных отношений параметров формы эллипсоидов построены петли гистерезиса для твердой и мягкой фазы, а также суммарные петли гистерезиса (рис. 32).

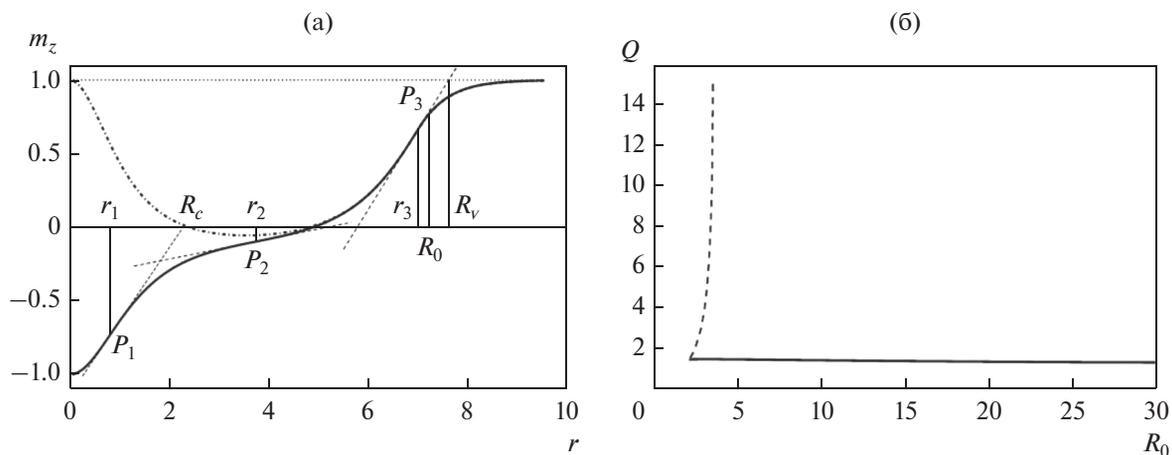


Рис. 23. Распределения намагниченности в вихреподобном образовании, локализованном на цилиндрическом колумнарном дефекте при противоположных величинах намагниченности в центре дефектной области (обозначены штрихованными и сплошными) линиями (а). Диаграмма области устойчивости состояния, обозначенного сплошной линией на рис. (а) в зависимости от радиуса дефектной области и фактора качества. Параметры материала в дефектной области и остальной части образца соотносятся следующим образом: $K_2 = -K_1$, $A_1 = A_2$, $M_{s1} = M_{s2}$, $D = 10 \Delta_0$, где Δ_0 – характерная толщина доменной границы в материале (б) (с согласия ФТИ им. Иоффе рисунок взят из [62]).

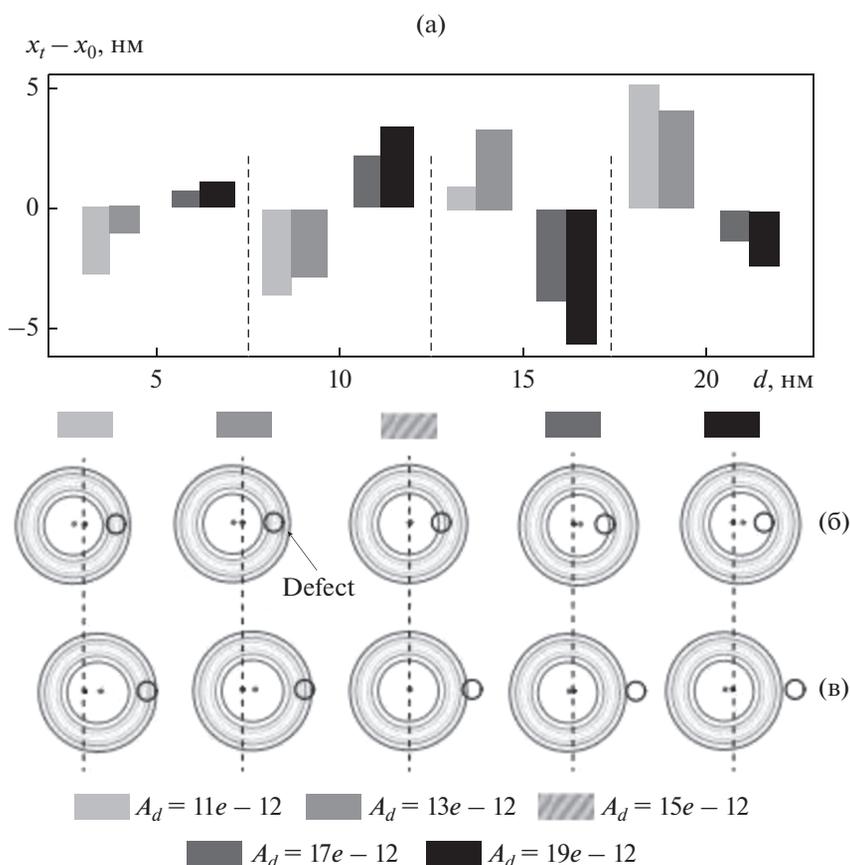


Рис. 24. (а) Смещения скирмионов относительно начального положения при наличии точечного дефекта, связанного с изменением обменного параметра для пленок различной толщины d . Относительные расположения скирмиона и точечного дефекта для случаев (б) $d = 10$ нм, (в) $d = 20$ нм. В начальной конфигурации центр скирмиона находится на пунктирной линии. Релаксированное положение показано линиями уровня (концентрическими окружностями) для компоненты намагниченности, перпендикулярной плоскости образца (рисунок взят из работы [63], находящейся в открытом доступе).

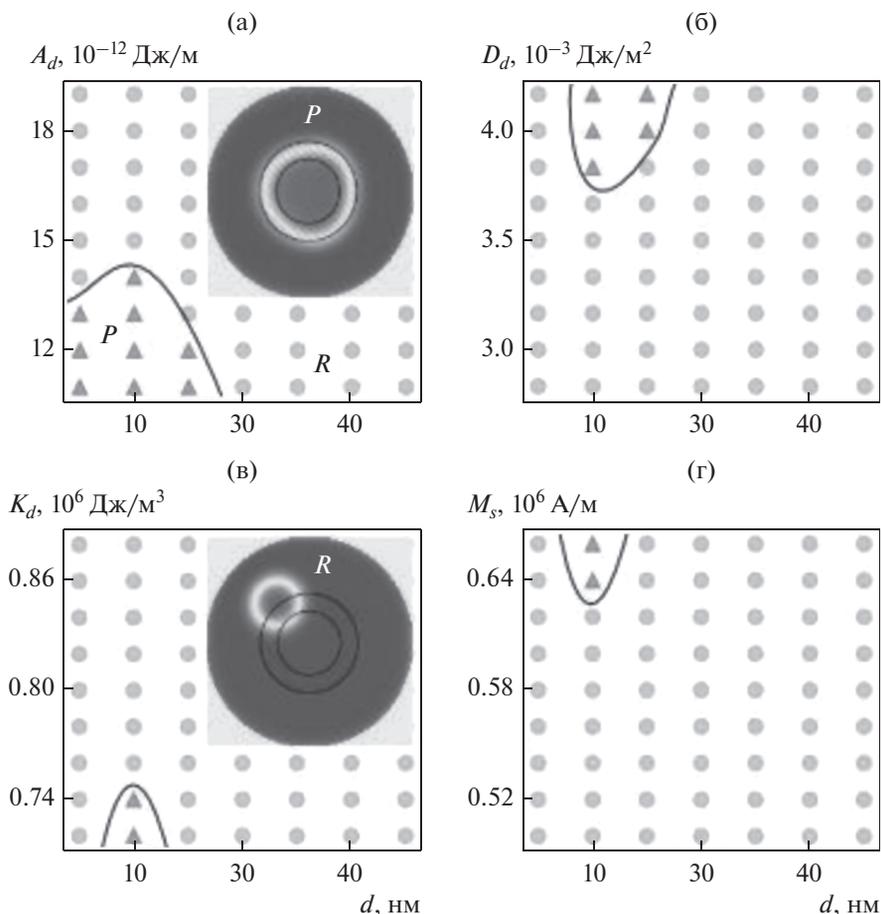


Рис. 25. Фазовые диаграммы для состояний движения скирмионов для кольцевого дефекта, связанного с изменением: (а) обменной константы, (б) константы взаимодействия Дзялошинского–Мории, (в) константы одноосной анизотропии, (г) намагниченности насыщения. Состояние пиннинга (закрепления) (*P*) и вращательное состояние (*R*) показаны треугольниками и кругами соответственно (рисунок взят из работы [63], находящейся в открытом доступе).

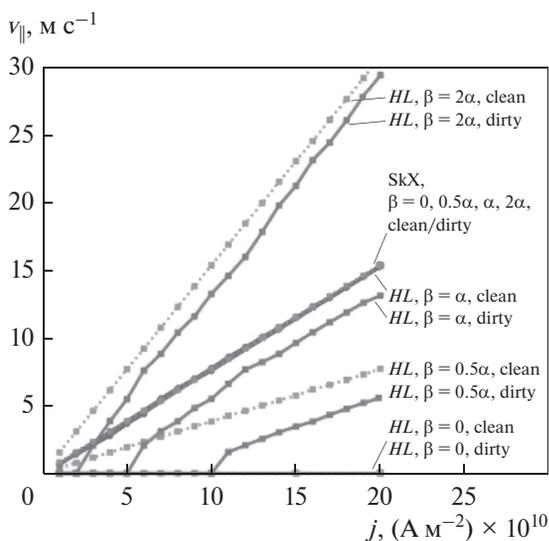


Рис. 26. Продольные компоненты скорости при движении под действием спинового тока для фаз спиновой спирали и скирмионной решетки. Рассмотрены случаи чистого образца и образца, содержащего дефекты (с согласия Nature Research рисунок взят из [64]).

Статья [69] описывает разработанный программный код для микромагнитных симуляций гранулированных образцов. Алгоритм основан на методах тесселяции Вороного и неоднородного быстрого преобразования Фурье. Программа способна эффективно и точно моделировать динамику намагниченности в крупных и структурно сложных гранулированных системах, таких как многослойные среды, используемые для перпендикулярной магнитной записи, зернистые нанопроволоки и считывающие головки. В этих системах микроструктура и распределение свойств зерен, а также их взаимодействие играют важную роль. Время симуляции значительно сокращается использованием алгоритма неоднородного быстрого преобразования Фурье на графических процессорах. С помощью данного кода возможно моделирование обычной магнитной записи, теплового перемагничивания, динамики доменных границ в зернистых нанопроволоках и магнитных лентах.

В работе [70] выполнена симуляция образования двумерных магнитных кластеров с ориента-

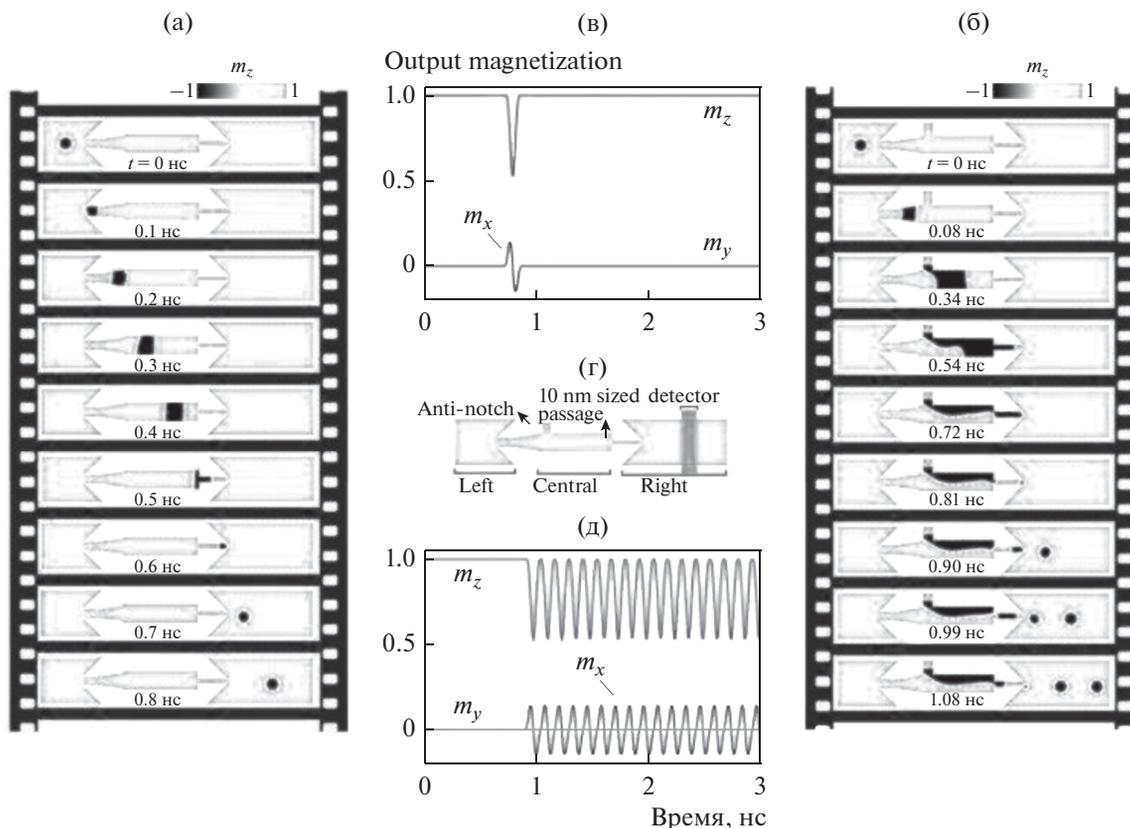


Рис. 27. (а) Обратимое преобразование между скирмионным состоянием и парой доменных границ, (б) Генерация когерентных скирмионных состояний после добавления врезки в центральной части образца, (в) Намагниченность на выходе (в правой части образца) для случая (а), (г) Намагниченность на выходе (в правой части образца) для случая (б), (д) Схема скирмионного генератора (рисунок взят из работы [65], находящейся в открытом доступе).

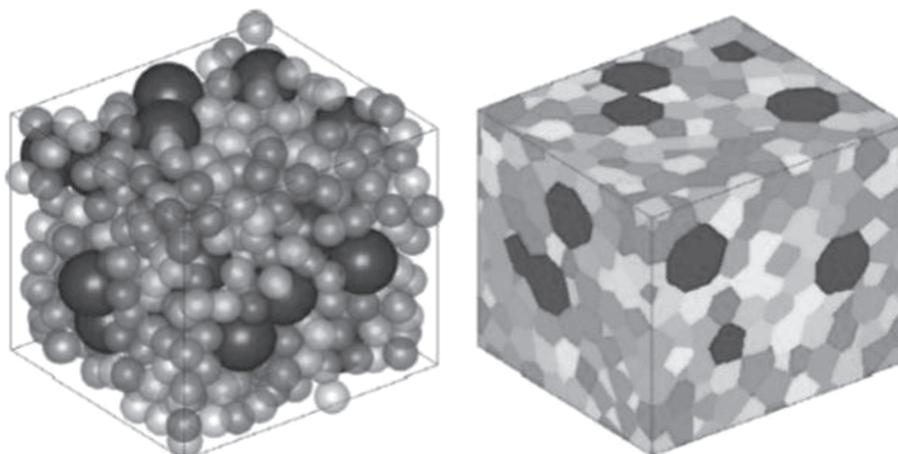


Рис. 28. Схематическое изображение метода генерации сетки: левое изображение демонстрирует распределение магнитных диполей (черные – твердая магнитная фаза, остальные цвета – мягкая). Соответствующее представление регулярной сетки для метода конечных элементов представлено на правом рисунке (с согласия Elsevier рисунок взят из [66]).

цией на реально существующие системы в тонких пленках Fe₃Si. Показано, что взаимодействие между растущим кластером и случайно блуждающими атомами приводит к удлинению кластера в направлении, совпадающем с его вектором на-

магниченности. Симуляции проводятся в рамках модели диффузионно-ограниченной агрегации, которая была предложена Виттенем и Сандером с учетом диполь-дипольного взаимодействия между кластером и блуждающим атомом.

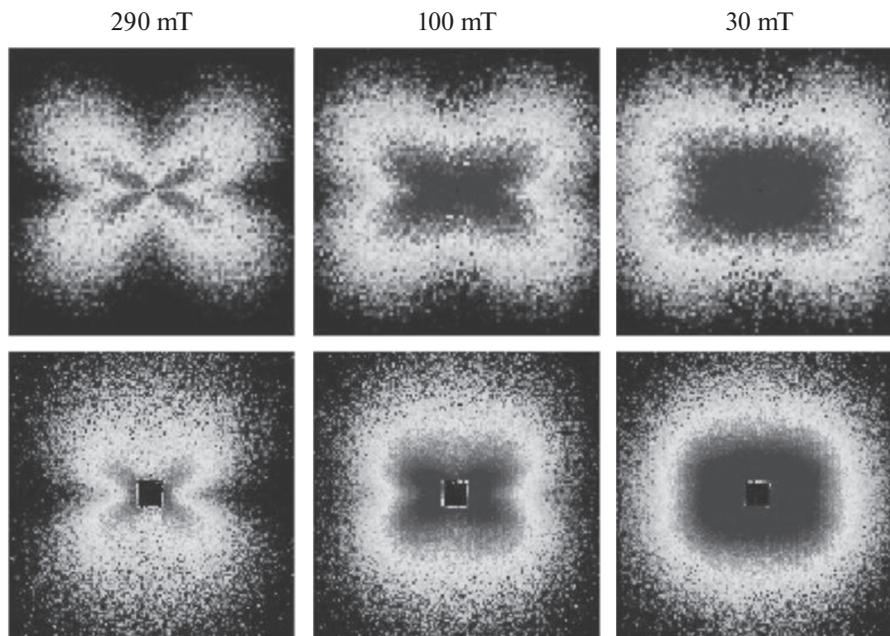


Рис. 29. Сравнение данных симуляций и экспериментальных данных для дифференциальных сечений, пропорциональных комбинации Фурье-компонент намагниченности $|\tilde{M}_x|^2 + |\tilde{M}_y|^2 \cos^2 \theta - (\tilde{M}_x \tilde{M}_y^* + \tilde{M}_y \tilde{M}_x^*) \sin \theta \cos \theta$ при различных значениях магнитного поля (поле направлено горизонтально в плоскости) (с согласия Elsevier рисунок взят из [66]).

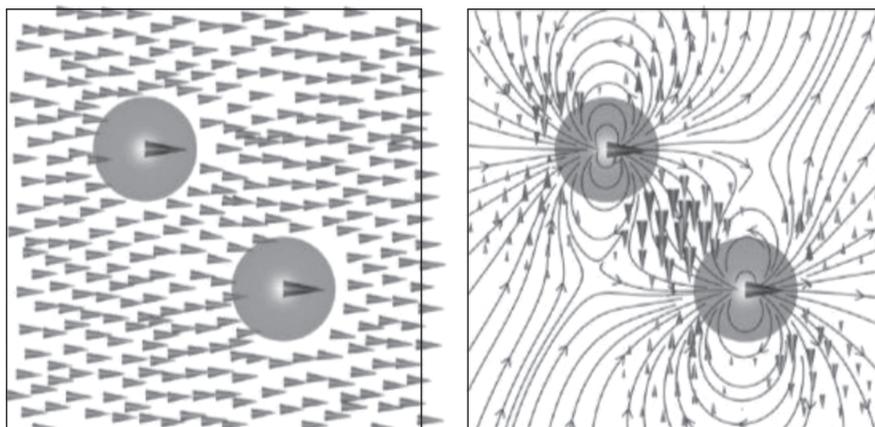


Рис. 30. Результаты микромагнитного моделирования двумерных распределений намагниченности вокруг двух наночастиц твердой фазы, находящихся в однодомном состоянии. Поле направлено горизонтально в плоскости и равно 0.3 Тл. На левом изображении приведено распределение намагниченность в обеих фазах. Необходимо отметить, что разность намагниченностей насыщения фаз в пересчете на величину поля составляет 1.5 Тл. Чтобы продемонстрировать разориентированность спинов в мягкой фазе, на правом рисунке стрелки обозначают величину компоненты намагниченности, перпендикулярной плоскости образца. Также изображены силовые линии распределения дипольного поля (с согласия Elsevier рисунок взят из [66]).

В работе [68], с помощью разработанного ранее алгоритма симуляции роста тонких пленок методом Монте-Карло, изучали процессы перемагничивания в тонких наклонно-осажденных пленках с помощью микромагнитного моделирования. Построены петли гистерезиса для различных углов осаждения, а также зависимость оста-

точной намагниченности и коэрцитивной силы от угла (рис. 33). В тонких пленках с углами осаждения меньше 65° перемагничивание происходит через когерентное вращение магнитных моментов, тогда как для случая больших углов намагниченность изменяется путем образования сложных квазидоменных магнитных структур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для объяснения явлений динамического пиннинга доменных границ, описания статической структуры и характера перемагничивания пленок, содержащих массивы антиточек, а также для изучения устойчивости скирмионных состояний, необходим учет трехмерной микромагнитной структуры. Использование возможностей микромагнитного моделирования в таких исследованиях является ключевым элементом, связывающим аналитические и экспериментальные результаты. Оно позволяет предсказывать на модельном уровне новые типы систем, которые могут быть использованы в приложениях.

При помощи микромагнитного моделирования удалось достаточно полно описать процессы динамики доменных границ в образцах, содержащих дефекты, в частности, явление пиннинга доменных границ и его влияние на петли гистерезиса в тонких пленках, содержащих дефекты. Широкий круг исследований тонких пленок, содержащих антиточки, позволил описать существующие в таких системах экзотические типы структур намагниченности: супердомены и супердоменные границы, а также их структуру в зависимости от геометрических параметров массивов антиточек. Описание процессов перемагничивания в таких системах, опирающееся на представление о двумерной структуре намагниченности, позволило показать, что параметры петли гистерезиса (например, коэрцитивная сила) существенно отличаются от таковых в цельных пленках аналогичного состава. Фактически было показано, что массивы антиточек следует считать метаматериалами, отличными по магнитным свойствам от сплошных тонких пленок, причем эти свойства можно регулировать размером антиточек и периодом их повторения в каждом из двух пространственных направлений. Микромагнитное моделирование также показало, что свойства массивов могут существенно зависеть от симметрии их решетки и геометрической формы отдельной антиточки. Эти исследования открывают перспективы управления магнитной структурой в таких образцах посредством манипуляции геометрическими параметрами массива антиточек.

Исследования взаимодействия скирмионных состояний с дефектами различных типов показывают, что эти топологические структуры могут стабилизироваться на дефектах, в частности, и при отсутствии взаимодействия Дзялошинского–Мории. Показано, что динамика скирмионных решеток в присутствии дефектов демонстрирует универсальный характер в связи с тем, что индивидуальные скирмионы могут избегать дефектов как центров пиннинга. Также смоделированы прототипы устройств, являющихся генераторами скирмионных состояний, на основе которых

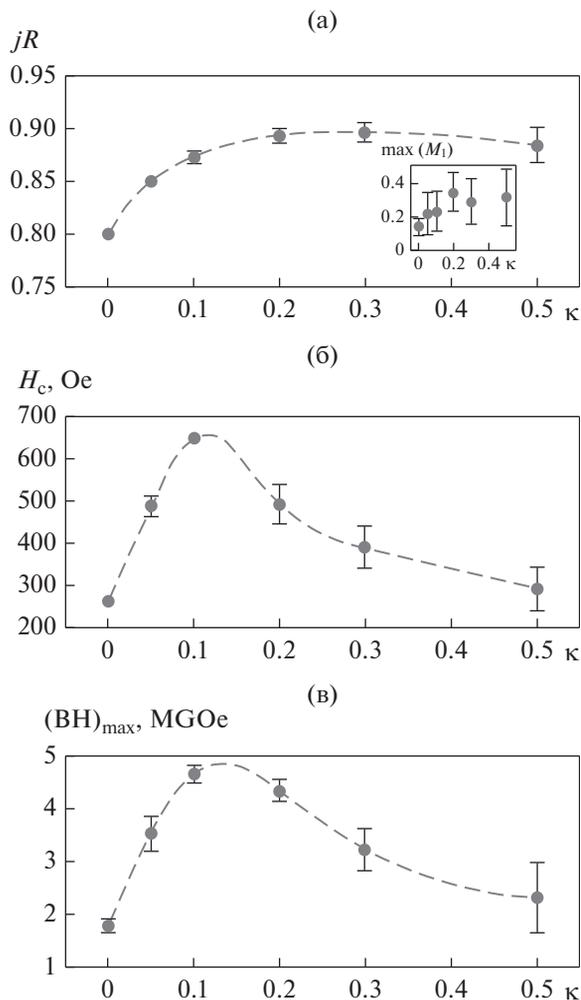


Рис. 31. (а) Остаточная намагниченность, (б) коэрцитивная сила и (в) потери на гистерезис для смоделированного нанокompозита SrFe₁₂O₁₉/Fe со сферическими твердыми зёрнами как функция параметра ослабления обмена на границах зёрен. На вставке рисунка (а) показаны максимальные в процессе перемагничивания значения компоненты намагниченности, перпендикулярной внешнему полю. Пунктирные линии проведены для удобства восприятия (с согласия APS Physics рисунок взят из [67]).

может быть построена концепция логических вентилей, использующих скирмионы в качестве носителей информации.

Развитие методик микромагнитного моделирования позволило выполнять реалистичные симуляции для материалов с зернистой структурой. В частности, были выполнены симуляции процессов перемагничивания, а также модельные диаграммы малоуглового нейтронного рассеяния для композитных твердо-мягких магнитных материалов. При использовании дополнительных алгоритмов симуляции высаживания пленок на подложку стало возможно моделирование про-

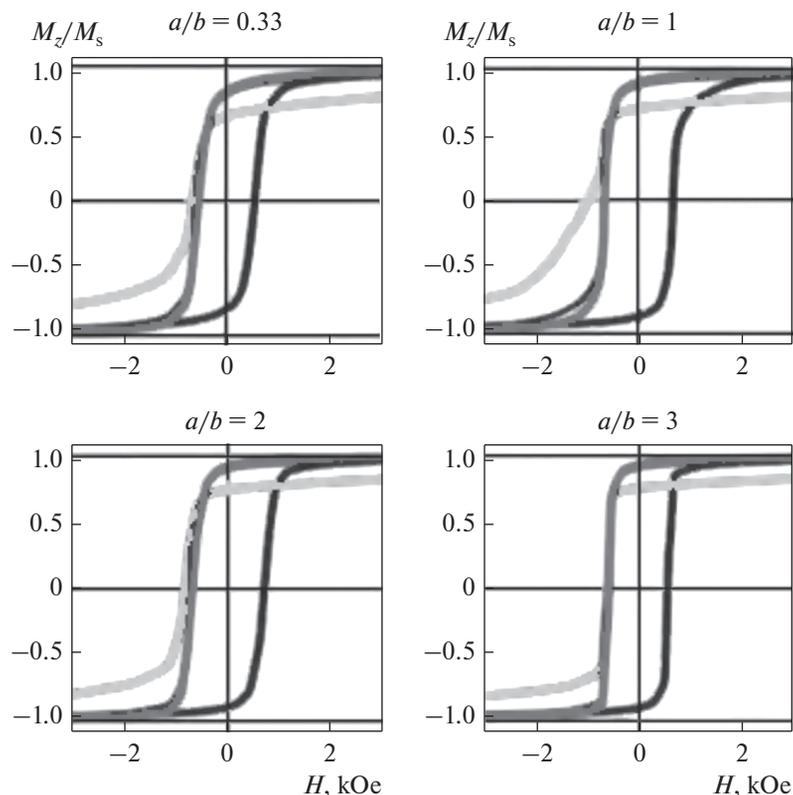


Рис. 32. Петли гистерезиса, смоделированные для нанокompозита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Fe}$ с параметром ослабления обмена $\kappa = 0.1$ для различных соотношения геометрических параметров главных осей для зерен твердой фазы. Черные кривые обозначают петли гистерезиса для всей системы, светлые – нисходящую ветвь петли для твердой фазы, темно-серые кривые – то же для мягкой фазы (с согласия APS Physics рисунок взят из [67]).

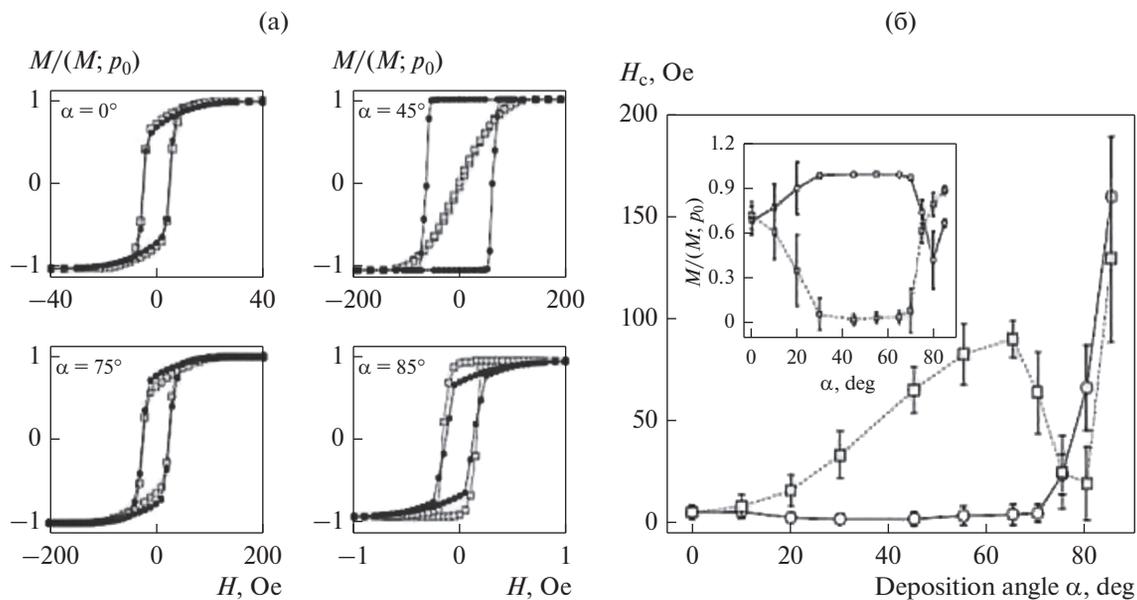


Рис. 33. (а) Петли гистерезиса для пленок, смоделированных при различных значениях угла осаждения α (p_0 – плотность упаковки пленки). (б) Коэрцитивная сила H_c как функция угла осаждения. Вставка демонстрирует зависимость остаточной намагниченности от угла осаждения. Диапазон возможных значений указан отрезками погрешностей. На всех рисунках круги (квадраты) обозначают результаты для внешнего поля, ориентированного параллельно (перпендикулярно) плоскости осаждения (с согласия Сибирского федерального университета рисунок взят из [68]).

цессов перемагничивания в наклонно-осажденных тонких пленках.

Дальнейшее развитие микромагнитных исследований, по мнению авторов, может быть связано с систематическим учетом влияния трехмерного характера намагниченности на структуру и свойства систем, содержащих дефекты, что представляет как фундаментальный, так и практический интерес. Также современные возможности позволяют непосредственно учитывать в микромагнитных симуляциях влияние флуктуаций, связанных с конечной температурой, что может сделать симуляции более реалистичными. Другим возможным направлением является непосредственный учет влияния структуры механических напряжений на статические и динамические свойства намагниченности в ферромагнетиках путем учета в микромагнитных моделях энергии взаимодействия с такими напряжениями.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБНАУКИ РФ по темам “Магнит” № АААА-А18-118020290129-5 и “Сплавы” № АААА-А19-119070890020-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hubert A., Schäfer R.* Magnetic domains: the analysis of magnetic microstructures // *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*. 3rd ed. N.Y.: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998. 686 p.
2. *Zang J., Hoffmann A.* Topology in magnetism / Ed. J. Zang, V. Cros, A. Hoffmann. Springer International Publishing, 2018. 416 p.
3. *Barkhausen H.* Zwei mit Hilfe der neuen Verstärker entdeckte Erscheinungen // *Physische Zeitschrift*. 1919. V. 20. № 17. P. 401–403.
4. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* К теории дисперсии магнитной проницаемости ферромагнитных тел // Л.Д. Ландау Собрание трудов, т. 1 / Под ред. Лифшица Е.М. М.: Наука, 1969. С. 128–143.
5. *Thiele A.A.* Steady-state motion of magnetic domains // *Physical Review Letters*. 1973. V. 30. № 6. P. 230–233.
6. *Brown W.* Micromagnetics. N.Y., London: J. Wiley, 1963. 143 p.
7. *Неель Л.* Влияние пустот и включений на коэрцитивную силу // *Физика ферромагнитных областей*. / Под ред. Вонсовского С.В. М.: Изд-во ин. лит., 1951. С. 215–239.
8. *Goodenough J.V.* A theory of domain creation and coercive force in polycrystalline ferromagnetics // *Physical Review*. 1954. V. 95. № 4. P. 917–932.
9. *Aharoni A., Frei E.H., Shtrikman S.* Theoretical approach to the asymmetrical magnetization curve // *J. Appl. Phys.* 1959. V. 30. № 12. P. 1956–1961.
10. *Meiklejohn W.H., Bean C.P.* New magnetic anisotropy // *Physical Review*. 1957. V. 105. № 3. P. 904–913.
11. *Kronmüller H.* Micromagnetism in amorphous alloys // *IEEE Transactions on Magnetics*. 1979. V. 15. № 5. P. 1218–1225.
12. *Paul D.I.* General theory of the coercive force due to domain wall pinning // *J. Appl. Phys.* 1982. V. 53. № 3. P. 1649–1654.
13. *Paul D.I.* Soliton theory and the dynamics of a ferromagnetic domain wall // *J. Physics C: Solid State Physics*. 1979. V. 12. P. 585–593.
14. *Vansteenkiste A., Leliaert J., Dvornik M., Helsen M., Garcia-Sanchez F., Van Waeyenberge B.* The design and verification of MuMax3 // *AIP Advances*. 2014. V. 4. № 10. P. 107133.
15. OOMMF Project at NIST [Electronic resource]. URL: <https://math.nist.gov/oommf/> (accessed: 15.08.2020).
16. *Филиппов Б.Н., Дубовик М.Н.* Влияние трехмерных неоднородностей магнитных параметров на динамику вихреподобных доменных границ // *ФТТ*. 2014. Т. 56. № 5. С. 931–938.
17. *Екомасов Е.Г., Муртазин Р.Р., Назаров В.Н.* Одномерная динамика доменных границ в трехслойной ферромагнитной структуре с различными параметрами магнитной анизотропии и обмена // *ФММ*. 2013. Т. 115. № 2. С. 125–131.
18. *Noskova N.I., Shulika V.V., Potapov A.P.* On the nature of the hysteresis loop shift in amorphous soft magnetic alloys // *Materials Transactions*. 2001. V. 42. № 8. P. 1540–1542.
19. *Дубовик М.Н., Филиппов Б.Н., Корзунин Л.Г.* Асимметричный пиннинг вихревых доменных границ в тонких пленках с плоскостной анизотропией и неоднородностью намагниченности насыщения // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2015. Т. 12. № 4. С. 408–414.
20. *Дубовик М.Н., Корзунин Л.Г., Филиппов Б.Н.* Асимметричный пиннинг вихревых доменных стенок в ферромагнитных пленках на областях с повышенной намагниченностью насыщения // *ФММ*. 2015. Т. 116. № 7. С. 694–700.
21. *Дубовик М.Н., Филиппов Б.Н., Корзунин Л.Г.* Асимметричный пиннинг вихревых доменных стенок в магнитных пленках на областях с пониженной намагниченностью насыщения // *ФММ*. 2016. Т. 117. № 4. С. 342–348.
22. *Zhu W., Liao J., Zhang Z., Ma B., Jin Q.Y., Liu Y., Huang Z., Hu X., Ding A., Wu J., Xu Y.* Depinning of vortex domain walls from an asymmetric notch in a permalloy nanowire // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 101. № 8.
23. *Moretti S., Voto M., Martinez E.* Dynamical depinning of chiral domain walls // *Phys. Rev. B*. 2017. V. 96. № 5. P. 1–10.
24. *Novak R.L., Metaxas P.J., Jamet J.P., Weil R., Ferré J., Mougín A., Rohart S., Stamps R.L., Zermatten P.J., Gaudin G., Baltz V., Rodmacq B.* Highly asymmetric magnetic domain wall propagation due to coupling to a periodic pinning potential // *J. Physics D: Applied Physics*. 2015. V. 48. № 23. P. 1–12.
25. *Дубовик М.Н., Филиппов Б.Н.* Влияние асимметричного пиннинга вихревых доменных границ на кривую перемагничивания пленок с плоскостной анизотропией // *ФММ*. 2017. Т. 118. № 5. С. 464–468.
26. *Измозжерев И.М., Байкенов Е.Ж., Дубовик М.Н., Филиппов Б.Н.* Влияние геометрических параметров на асимметричный пиннинг доменных гра-

- ниц в пленках с одноосной анизотропией // ФММ. 2018. Т. 119. № 8. С. 761–767.
27. *Зверев В.В., Филиппов Б.Н.* Моделирование трехмерных микромагнитных структур в магнитно-одноосных пленках с плоскостной анизотропией. Статические структуры // ФММ. 2013. Т. 114. № 2. С. 120–128.
 28. *Зверев В.В., Филиппов Б.Н.* Моделирование трехмерных микромагнитных структур в магнитно-одноосных пленках с плоскостной анизотропией. Динамика и структурные перестройки // ФММ. 2013. Т. 114. № 2. С. 129–135.
 29. *Wang C.C., Adeyeye A.O., Singh N.* Magnetic antidot nanostructures: Effect of lattice geometry // *Nanotechnology*. 2006. V. 17. № 6. P. 1629–1636.
 30. *Deshpande N.G., Seo M.S., Jin X.R., Lee S.J., Lee Y.P., Rhee J.Y., Kim K.W.* Tailoring of magnetic properties of patterned cobalt antidots by simple manipulation of lattice symmetry // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 96. № 12. P. 17–20.
 31. *Ho C.C., Hsieh T.W., Kung H.H., Juan W.T., Lin K.H., Lee W.L.* Reduced saturation magnetization in cobalt antidot thin films prepared by polyethylene oxide-assisted self-assembly of polystyrene nanospheres // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 96. № 12. P. 1–3.
 32. *Fettar F., Cagnon L., Rougemaille N.* Three-dimensional magnetization profile and multiaxial exchange bias in Co antidot arrays // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 97. № 19. P. 1–3.
 33. *Yu C.T., Jiang H., Shen L., Flanders P.J., Mankey G.J.* The magnetic anisotropy and domain structure of permalloy antidot arrays // *J. Appl. Phys.* 2000. V. 87. № 9. P. 6322–6324.
 34. *Yu C., Pechan M.J., Mankey G.J.* Dipolar induced, spatially localized resonance in magnetic antidot arrays // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 83. № 19. P. 3948–3950.
 35. *Tripathy D., Vavassori P., Porro J.M., Adeyeye A.O., Singh N.* Magnetization reversal and anisotropic magnetoresistance behavior in bicomponent antidot nanostructures // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 97. № 4. P. 95–98.
 36. *Tacchi S., Botters B., Madami M., Kłos J.W., Sokolovskyy M.L., Krawczyk M., Gubbiotti G., Carlotti G., Adeyeye A.O., Neusser S., Grundler D.* Mode conversion from quantized to propagating spin waves in a rhombic antidot lattice supporting spin wave nanochannels // *Phys. Rev. B*. 2012. V. 86. № 1. P. 1–12.
 37. *Ding J., Tripathy D., Adeyeye A.O.* Effect of antidot diameter on the dynamic response of nanoscale antidot arrays // *J. Appl. Phys.* 2011. V. 109. № 7. P. 1–4.
 38. *Toporov A., Langford R.M., Petford-Long A.K.* Lorentz transmission electron microscopy of focused ion beam patterned magnetic antidot arrays // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V. 77. № 19. P. 3063–3065.
 39. *Torres L., Lopez-Diaz L., Iñiguez J.* Micromagnetic tailoring of periodic antidot permalloy arrays for high density storage // *Appl. Phys. Lett.* 1998. V. 73. № 25. P. 3766–3768.
 40. *Cowburn R.P., Adeyeye A.O., Bland J.A.C.* Magnetic domain formation in lithographically defined antidot Permalloy arrays // *Appl. Phys. Lett.* 1997. V. 70. № 17. P. 2309–2311.
 41. *Xiao Z.L., Han C.Y., Welp U., Wang H.H., Vlasko-Vlasov V.K., Kwok W.K., Miller D.J., Hiller J.M., Cook R.E., Willing G.A., Crabtree G.W.* Nickel antidot arrays on anodic alumina substrates // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 81. № 15. P. 2869–2871.
 42. *Navas D., Hernández-Vlez M., Vázquez M., Lee W., Nielsch K.* Ordered Ni nanohole arrays with engineered geometrical aspects and magnetic anisotropy // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90. № 19. P. 1–4.
 43. *Mandal R., Saha S., Kumar D., Barman S., Pal S., Das K., Raychaudhuri A.K., Fukuma Y., Otani Y., Barman A.* Optically induced tunable magnetization dynamics in nanoscale Co antidot lattices // *ACS Nano*. 2012. V. 6. № 4. P. 3397–3403.
 44. *Castán-Guerrero C., Herrero-Albillos J., Bartolomé J., Bartolomé F., Rodríguez L.A., Magén C., Kronast F., Gawronski P., Chubykalo-Fesenko O., Merazzo K.J., Vavassori P., Strichovanec P., Sesé J., García L.M.* Magnetic antidot to dot crossover in Co and Py nanopatterned thin films // *Phys. Rev. B* 2014. V. 89. № 14. P. 1–10.
 45. *Michea S., Palma J.L., Lavín R., Briones J., Escrig J., Denardin J.C., Rodríguez-Suárez R.L.* Tailoring the magnetic properties of cobalt antidot arrays by varying the pore size and degree of disorder // *J. Physics D: Applied Physics*. 2014. V. 47. № 33. P. 1–8.
 46. *Barman A.* Control of magnonic spectra in cobalt nanohole arrays: The effects of density, symmetry and defects // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2010. V. 43. № 19. P. 1–7.
 47. *Wang C.C., Adeyeye A.O., Singh N.* Magnetic and transport properties of multilayer nanoscale antidot arrays // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. № 22. P. 1–4.
 48. *Castañó F.J., Nielsch K., Ross C.A., Robinson J.W.A., Krishnan R.* Anisotropy and magnetotransport in ordered magnetic antidot arrays // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85. № 14. P. 2872–2874.
 49. *Adeyeye A.O., Win M.T., Tan T.A., Chong G.S., Ng V., Low T.S.* Planar Hall effect and magnetoresistance in Co/Cu multilayer films // *Sensors and Actuators, A: Physical*. 2004. V. 116. № 1. P. 95–102.
 50. *Hu X.K., Sievers S., Müller A., Janke V., Schumacher H.W.* Classification of super domains and super domain walls in permalloy antidot lattices // *Phys. Rev. B*. 2011. V. 84. № 2. P. 2–7.
 51. *Hu X.K., Sievers S., Müller A., Schumacher H.W.* The influence of individual lattice defects on the domain structure in magnetic antidot lattices // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 113. № 10. P. 1–6.
 52. *Mallick S., Mishra S.S., Bedanta S.* Relaxation dynamics in magnetic antidot lattice arrays of Co/Pt with perpendicular anisotropy // *Scientific Reports*. 2018. V. 8. № 1. P. 1–8.
 53. *Heyderman L.J., Nolting F., Backes D., Czekař S., Lopez-Diaz L., Kläui M., Rüdiger U., Vaz C.A.F., Bland J.A.C., Matelon R.J., Volkmann U.G., Fischer P.* Magnetization reversal in cobalt antidot arrays // *Phys. Rev. B*. 2006. V. 73. № 21. P. 1–12.
 54. *Tahir N., Zelent M., Gieniusz R., Krawczyk M., Maziewski A., Wojciechowski T., Ding J., Adeyeye A.O.* Magnetization reversal mechanism in patterned

- (square to wave-like) Py antidot lattices // *J. Physics D: Applied Physics*. 2017. V. 50. № 2. P. 025004.
55. Liu Y., Du A. Arrangement effects of triangular defects on magnetization reversal process in a permalloy dot // *JMMM*. 2011. V. 323. P. 461–464.
 56. Liu Y.H., Li Y.Q. A mechanism to pin skyrmions in chiral magnets // *J. Physics Condensed Matter*. 2013. V. 25. № 7. P. 1–8.
 57. Röβler U.K., Bogdanov A.N., Pfleiderer C. Spontaneous skyrmion ground states in magnetic metals // *Nature*. 2006. V. 442. № 7104. P. 797–801.
 58. Mühlbauer S., Binz B., Jonietz F., Pfleiderer C., Rosch A., Neubauer A., Georgii R., Böni P. Skyrmion lattice in a chiral magnet // *Science*. 2009. V. 323. № 5916. P. 915–919.
 59. Fert A., Cros V., Sampaio J. Skyrmions on the track // *Nature Nanotechnology*. 2013. V. 8. № 3. P. 152–156.
 60. Zhang X., Ezawa M., Zhou Y. Magnetic skyrmion logic gates: Conversion, duplication and merging of skyrmions // *Scientific Reports*. 2015. V. 5. P. 1–8.
 61. Sapozhnikov M. V. Skyrmion lattice in a magnetic film with spatially modulated material parameters // *JMMM*. 2015. V. 396. P. 338–344.
 62. Вахитов Р.М., Ахметова А.А., Солонецкий Р.В. Вихреподобные образования на дефектах магнитоодносных пленок // *ФТТ*. 2019. Т. 61. № 3. С. 453.
 63. Song C., Jin C., Xia H., Ma Y., Wang J., Wang J., Liu Q. Interaction between defect and skyrmion in nanodisk // <http://arxiv.org/abs/2005.03385>. 2020. P. 1–8.
 64. Iwasaki J., Mochizuki M., Nagaosa N. Universal current-velocity relation of skyrmion motion in chiral magnets // *Nature Communications*. 2013. V. 4. P. 1–8.
 65. Deger C., Yavuz I., Yildiz F. Current-driven coherent skyrmion generation // *Scientific Reports*. 2019. V. 9. № 1. P. 1–8.
 66. Michels A., Erokhin S., Berkov D., Gorn N. Micromagnetic simulation of magnetic small-angle neutron scattering from two-phase nanocomposites // *JMMM*. 2014. V. 350. P. 55–68.
 67. Erokhin S., Berkov D. Optimization of nanocomposite materials for permanent magnets: micromagnetic simulations of the effects of intergrain exchange and the shapes of hard grains // *Phys. Rev. Appl.* 2017. V. 7. № 1. P. 1–15.
 68. Solovev P.N., Izotov A. V., Belyaev B.A. Micromagnetic simulation of magnetization reversal processes in thin obliquely deposited films // *J. Siberian Federal University – Mathematics and Physics*. 2016. V. 9. № 4. P. 524–527.
 69. Menarini M., Lubarda M. V., Chang R., Li S., Fu S., Livshitz B., Lomakin V. Micromagnetic simulator for complex granular systems based on Voronoi tessellation // *JMMM*. 2019. V. 482. P. 350–357.
 70. Balakirev N.A., Zhikharev V.A. Computer simulation of growth and magnetic properties of quasi 2D magnetic cluster // *Magnetic Resonance in Solids*. 2015. V. 17. № 2. P. 1–6.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.611.3

ВЛИЯНИЕ СПИН-ПОЛЯРИЗОВАННОГО ТОКА НА ДИНАМИКУ И ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ МАГНИТНЫХ ВИХРЕЙ В ТРЕХСЛОЙНОМ ПРОВОДЯЩЕМ НАНОЦИЛИНДРЕ БОЛЬШОГО ДИАМЕТРА

© 2021 г. Е. Г. Екомасов^{a, b, c, *}, С. В. Степанов^d, К. А. Звездин^{e, h}, Н. Г. Пугач^{f, g}, Г. И. Антонов^d

^aТюменский государственный университет, ул. Володарского, 6, Тюмень, 625003 Россия

^bЮжно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), ул. Октябрьской революции, 3-а, Уфа, 450008 Россия

^cЮжно-Уральский государственный университет, проспект Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия

^dБашкирский Государственный Университет, ул. Заки Валиди, 32, Уфа, 450076 Россия

^eИнститут общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

^fНациональный исследовательский университет ВШЭ, ул. Мясницкая, 20, Москва, 101000 Россия

^gНаучно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ, ул. Ленинские Горы, 1, с. 2, Москва, 119991 Россия

^hНовые спинтронные технологии, Российский квантовый центр, территория Инновационного центра “Сколково”, Большой бул., д. 30, стр. 1, Москва, 121205 Россия

*e-mail: ekomasoveg@gmail.com

Поступила в редакцию 15.08.2020 г.

После доработки 09.09.2020 г.

Принята к публикации 12.10.2020 г.

Исследована структура и динамика намагниченности в вихревом спин-трансферном наноосцилляторе, который представляет собой трехслойный спин-вентильный магнитный наностолбик большого диаметра – 400 нм, при протекании через него спин-поляризованного тока. С помощью микромагнитного моделирования было исследовано динамическое изменение структуры вихрей, траектории их движения в зависимости от величины спин-поляризованного тока. Показана возможность существования различных режимов движения вихрей: затухающие осцилляции вихрей, стационарные осцилляции вихрей и режим переключения полярности одного из вихрей. Определено время, за которое происходит выход на разные динамические режимы. Для случая стационарной динамики связанных вихрей найдена зависимость частоты колебаний от величины спин-поляризованного тока. Показано, что при больших величинах тока переключение полярности вихря возможно только в толстом слое с помощью динамического механизма переключения, сопровождающегося генерацией пары вихрь–антивихрь. Для численного расчета динамики магнитных вихрей использован программный пакет для микромагнитного моделирования SpinPM.

Ключевые слова: обобщенное уравнение Ландау–Лифшица, магнитный вихрь, нелинейная динамика, магнитные нанодиски, вихревой спин-трансферный наноосциллятор

DOI: 10.31857/S0015323021030050

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время широко исследуются возможности переключения и возбуждения осцилляций намагниченности в магнитных наноструктурах с помощью спин-поляризованного тока (см., например, [1, 2]). Одной из таких структур, перспективных для создания новых технических приложений, является микроволновой спин-трансферный наноосциллятор (СТНО), [3–7]. Исследуется СТНО, в котором магнитный вихрь реализуется как основное состояние в нанодисках

[6–8]. Магнитная структура вихря, находящегося в центре диска, в условиях равновесия качественно выглядит следующим образом: поле намагниченности лежит в плоскости и закручивается вокруг центра вихря. В малой окрестности центра диска намагниченность выходит из плоскости и ориентируется перпендикулярно ей. Эта центральная часть, называется ядром (или кором) вихря и имеет диаметр порядка 10 нм. Изучена стабильность вихревого состояния как функция параметров системы и внешних воздействий [8]. Хорошо исследована статика и динамика одиночного маг-

нитного вихря в магнитных нанодисках [9–11]. Используя метод коллективных переменных, получены эффективные уравнения движения для координат центра вихря [8, 9] хорошо описывающие гиротропное движение вихря, наблюдаемое экспериментально. Показано, что с помощью спин-поляризованного тока и внешнего магнитного поля можно управлять динамикой и параметрами структуры таких вихрей [9–13].

Задачи динамики магнитостатически связанной намагниченности изучаются и в магнитных двухдисковых системах, где диски соприкасаются (см., например, [14]). Проведены исследования трехдисковых систем, в которых магнитные слои разной толщины, содержащие вихри, разделены немагнитной прослойкой. Выполнено много экспериментальных и теоретических работ, посвященных изучению динамики таких магнитостатически связанных вихрей [15–24]. Свойства такой системы сильно зависят от взаимной ориентации намагниченности в вихревых корах. Было обнаружено существование нескольких критических значений токов, разделяющих разные режимы динамики вихрей. Первый такой критический ток разделяет затухающий и стационарный режимы движения вихрей. Для случая малых диаметров дисков (до 120 нм) при увеличении величины тока наблюдали вылет вихря за границы диска в одном из слоев [21]. Для случая средних диаметров дисков (до 250 нм) при величине тока, близкой к величине второго критического тока, вихрь движется близко к краю диска и может наблюдаться образование вихревого С-состояния [23]. Последнее нежелательно при использовании данных структур в вихревых СТНО [3]. Если величина тока превышает величину второго критического тока, происходит переключение полярности одного из вихрей. Связанная динамика вихрей для наноцилиндров среднего и малого диаметра под действием спин-поляризованного тока достаточно хорошо исследована [16, 18, 21, 23, 24]. Рассчитано также влияние величины и поляризации тока на магнитные поля, достаточные для переключения полярности каждого из вихрей. Для нанодисков большого диаметра (300 нм и более) максимальный радиус вихрей при стационарном режиме колебаний много меньше радиуса самого диска. Для этого случая не было исследовано пространственно-временное изменение структуры вихрей, приводящее к переключению их полярности под действием спин-поляризованного тока, траектории движения и время, за которое происходит выход системы на разные динамические режимы. В данной работе проведены исследования влияния величины спин-поляризованного тока на особенности связанной динамики магнитных вихрей в нанодисках большого диаметра.

ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Рассмотрим нанодиск кругового сечения большого диаметра – 400 нм. Он состоит из трех слоев: толстый магнитный слой из пермаллоя Ру (толщина 15 нм), промежуточный немагнитный слой (толщина 10 нм) и тонкий магнитный слой пермаллоя (толщина 4 нм). Состав пермаллоя – $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$. Динамика связанных магнитных вихрей в подобном наностолбике меньших диаметров была исследована ранее экспериментально [16, 18, 20]. Для расчетов нелинейной динамики намагниченности в каждом магнитном слое используем Обобщенное уравнение Ландау–Лифшица (ОУЛЛ). ОУЛЛ содержит дополнительный вращательный момент $T_{s,t}$, ответственный за взаимодействие спин-поляризованного тока с намагниченностью [16]:

$$\dot{\mathbf{M}} = -[\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}}] + \frac{\alpha}{M_s} [\mathbf{M} \times \dot{\mathbf{M}}] + \mathbf{T}_{s,t}. \quad (1)$$

Здесь \mathbf{M} – вектор намагниченности; M_s – намагниченность насыщения; γ – гиромагнитное отношение; α – параметр затухания Гильберта. Эффективное поле \mathbf{H}_{eff} представляет собой сумму внешнего магнитного поля и полей магнитостатического и обменного взаимодействий. Вращательный момент можно представить в следующем виде [16]:

$$T_{s,t} = -\frac{\gamma_0 a_j}{M_s} \mathbf{M} \times [\mathbf{M} \times \mathbf{m}_{\text{ref}}] + \gamma b_j \mathbf{M} \times \mathbf{m}_{\text{ref}}, \quad (2)$$

$$a_j = \frac{\hbar}{2|e|d} P \frac{1}{M_s} J_e, \quad b = \beta a_j, \quad \beta \sim 0.05\text{--}0.2.$$

Здесь \hbar – постоянная Планка; e – заряд электрона; d – толщина слоя; j_e – плотность тока; P – поляризация тока; \mathbf{m}_{ref} – единичный вектор вдоль намагниченности опорного слоя. ОУЛЛ в общем случае представляет собой интегродифференциальное уравнение.

Для численного расчета структуры и связанной динамики магнитных вихрей используется микромагнитное моделирование, реализованное в пакете SpinPM [23]. Магнитные параметры имеют значения [16]: $M_s = 700$ ЭрГ/Гс \times см³ для “толстого” и $M_s = 600$ ЭрГ/Гс \times см³ для “тонкого” слоя, обменная жесткость $A = 1.2 \times 10^{-6}$ ЭрГ/см для “толстого” и $A = 1.12 \times 10^{-6}$ ЭрГ/см для “тонкого” слоя, постоянная затухания Гильберта $\alpha = 0.01$, гиромагнитное отношение $\gamma = 2.0023 \times 10^7$ (Э \times с)⁻¹. Размер ячейки $2 \times 2 \times 5$ нм³ для толстого слоя и $2 \times 2 \times 4$ нм³ для тонкого слоя. За параметр, характеризующий временную эволюцию системы, можно принять период собственных гиротропных колебаний одиночного вихря [11, 12] в тол-

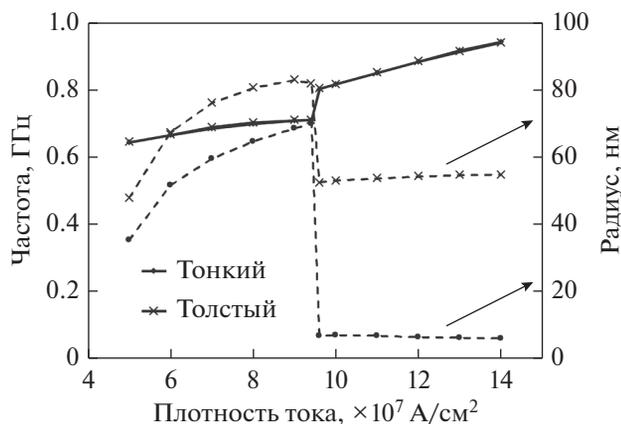


Рис. 1. Зависимость частоты и радиуса для стационарного режима движения центра вихрей от плотности тока.

стом диске, который для наших параметров имеет величину 2.7 нс.

Движение связанных магнитных вихрей в наностолбике индуцируется спин-поляризованным током поляризации $P_0 = 0.1$, текущим перпендикулярно плоскости поверхности дисков. Ток течет снизу-вверх, от толстого слоя к тонкому. В начальный момент времени в обоих магнитных слоях существуют вихри. Киральности вихрей C одинаковы и соответствуют направлению закрутки поля Эрстеда, индуцированного током. Направление полярности вихрей P одинаково и направлено вверх. Это состояние обозначим как П-вихри: $C = -1$ (направление закрутки по часо-

вой стрелке), $P = +1$ (намагниченность в области кора вихря смотрит вверх).

Далее численно исследуем характер связанной динамики магнитных вихрей в зависимости от плотности приложенного тока. На рис. 1 приведена полученная зависимость частот стационарного режима связанных колебаний вихрей. На рисунке видно наличие критических значений плотности тока, при которых меняется режим движения вихрей. Рассмотрим вначале связанную динамику вихрей при малой плотности тока $j = 4.8 \times 10^7 \text{ А/см}^2$. Численный счет показывает, что оба вихря при включении тока движутся против часовой стрелки. После первых нескольких оборотов (за время порядка одной наносекунды), описываемых криволинейной траекторией, кор вихря как в толстом, так и тонком слое движется по спиральной траектории с уменьшающимся радиусом (см. рис. 2). Время, в течение которого наблюдается подобный режим, зависит от величины тока, в нашем случае составляет порядка 25 нс. Радиус орбиты движения вихря в толстом слое больше радиуса орбиты движения вихря в тонком слое, и его максимальная величина составляет 9 нм. Максимальный радиус орбиты в тонком слое 7 нм. Имеется заметное отличие наблюдаемого затухающего режима от исследованных ранее случаев наностолбиков диаметром 200 и 120 нм [21, 23]. Оно состоит в практически отсутствующей начальной области траектории с расширяющейся орбитой.

При плотности тока между $j_1 = 4.9 \times 10^7 \text{ А/см}^2$ и $j_2 = 9.4 \times 10^7 \text{ А/см}^2$, обнаружена область существования стационарных колебаний П-вихрей

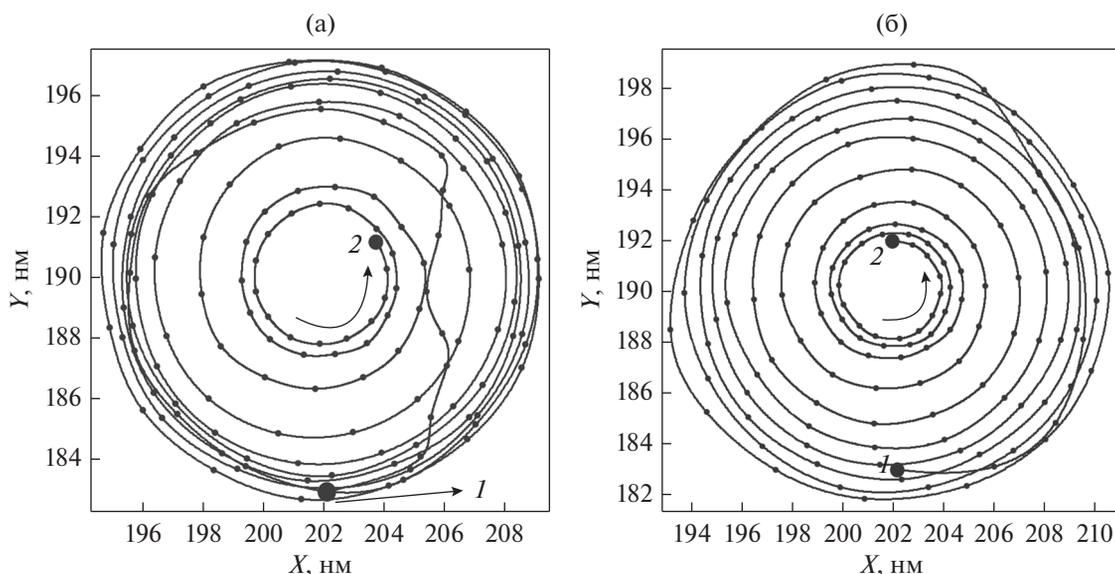


Рис. 2. Траектория затухающего режима движения центра вихря в тонком (а) и толстом (б) слоях. Время движения от 0 (точка 1) до 25 нс (точка 2).

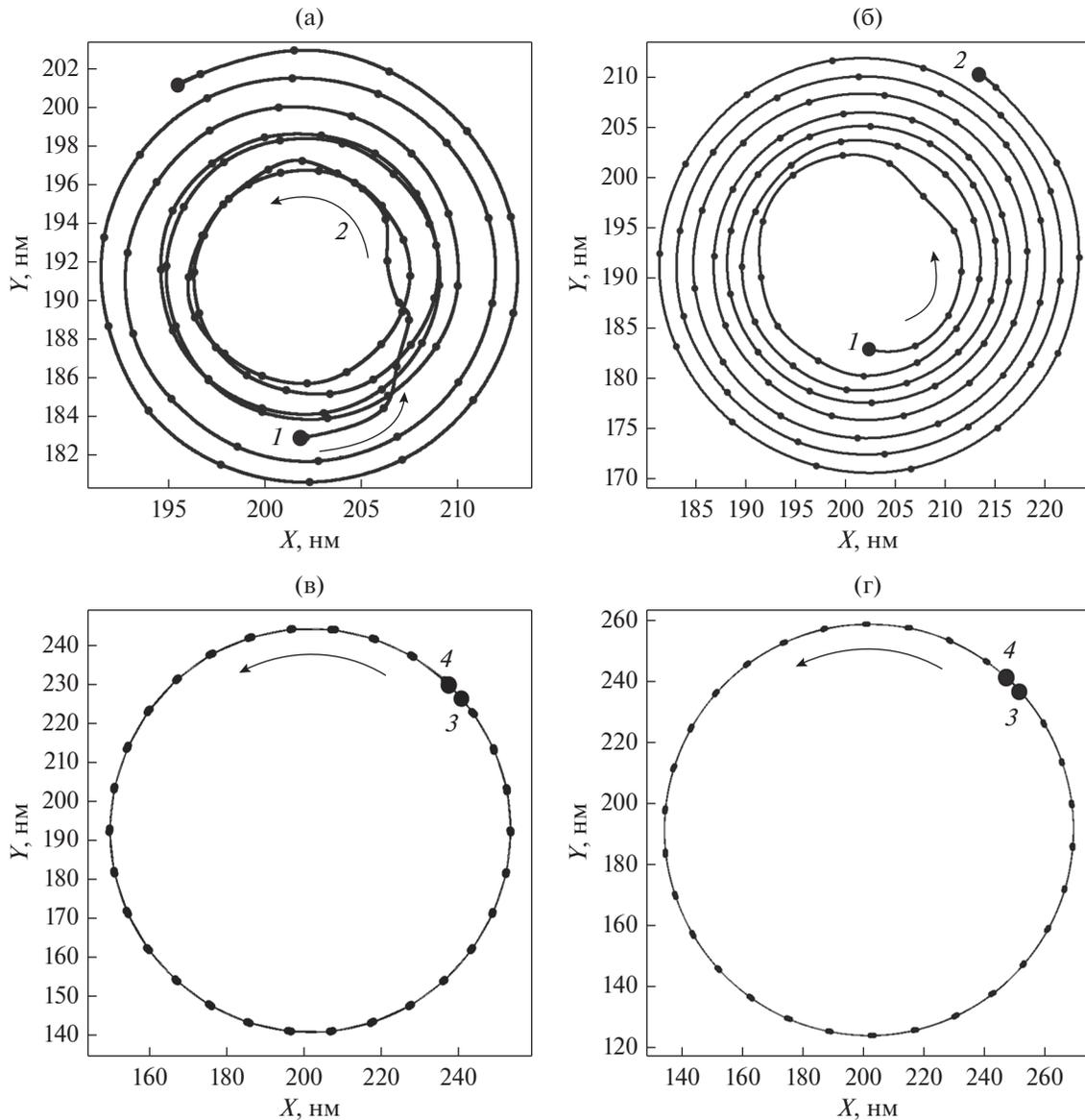


Рис. 3. Траектория стационарного режима движения координат центра вихря в тонком (а) и толстом (б) слоях. Время движения от 0 (точка 1) до 91 нс (точка 4); точка 2 – 9; точка 3 – 85 нс.

(см. рис. 1). Увеличение диаметра наноцилиндра привело к заметному увеличению этого интервала по сравнению со случаем 200 нм ($j_1 = 5.7 \times 10^7$ А/см² и $j_2 = 8.9 \times 10^7$ А/см²) [24]. При плотности тока $j = 6 \times 10^7$ А/см² оба вихря при включении тока движутся против часовой стрелки с ускорением, увеличивая со временем радиус своей орбиты. Траектория движения представляет собой винтовую линию (рис. 3). При достижении стационарного режима движения (время от начала движения приблизительно 91 нс) полярные углы вихрей, движущихся в толстом и тонком слоях (определяемые прямыми, проведенными через центры коров), равны, а радиусы орбиты вихрей несильно отличаются друг от друга (см. рис. 1). Движение вих-

рей даже для максимально больших токов происходит далеко от края диска, что подтверждает соответствие рассматриваемого случая случаю большого диаметра диска. Время, в течение которого происходит выход на стационарный режим, зависит от плотности тока. Увеличение диаметра наноцилиндра приводит к заметному увеличению этого времени по сравнению со случаями диаметров 120 и 200 нм [21, 23, 24]. Теория, использующая приближенные аналитические методы, для параллельной конфигурации полярности двух вихрей предсказывает, что эта частота и радиус должны быть больше, чем частота и радиус колебаний вихрей в одиночных дисках. Из рис. 1 видно, что частота связанных колебаний П-вих-

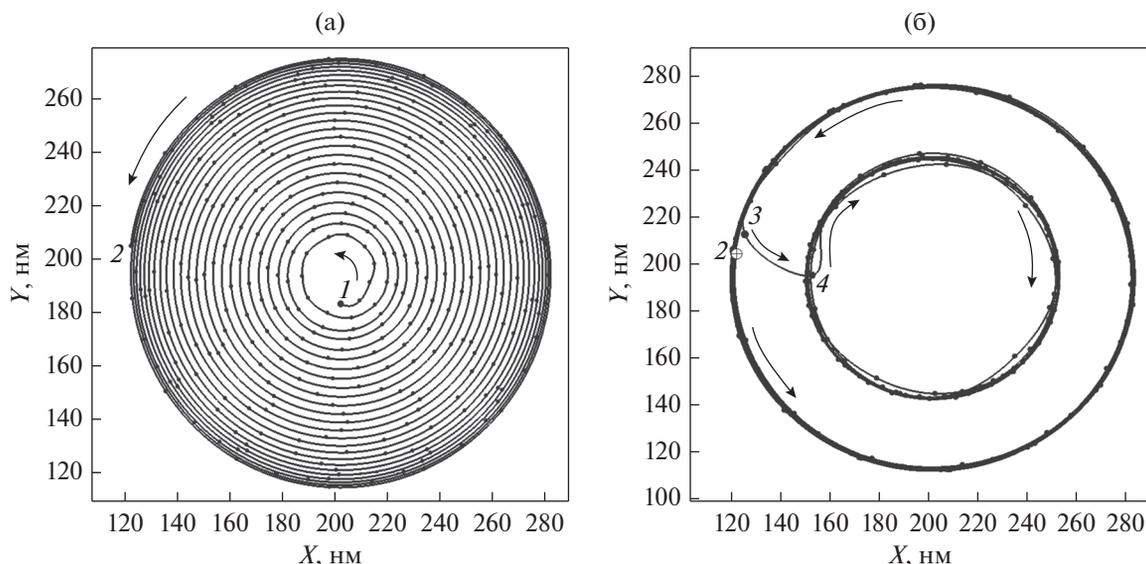


Рис. 4. Траектория стационарного движения центра вихря в толстом слое. Время движения от 0 нс (точка 1) до 91 нс (точка 4); точка 2 – 9 нс; точка 3 – 85 нс.

рей практически линейно зависит от плотности тока, тогда как для случаев 120 и 200 нм эта частота практически не меняется [21, 23, 24]. Линейная зависимость найдена экспериментально и теоретически и для случая одиночного вихря большого диаметра [13].

При превышении плотности тока второго критического значения j_2 (см. рис. 1), например, при $j_3 = 9.6 \times 10^7$ А/см² в толстом слое наблюдается переключение полярности вихря и образование структуры с антипараллельным направлением намагниченности в центре вихрей (или АП-вихри). Используемый при численном моделировании пакет SPIN PM (как и некоторые другие популярные пакеты [25]) позволяет подробно описать сценарий перехода П-вихрей к новому состоянию АП-вихрей и изменение структуры вихрей происходящее при этом. Вихри в обоих магнитных слоях при включении тока начинают движение против часовой стрелки. Рассмотрим вначале траекторию движения вихря в толстом диске (см. рис. 4). В первую половину наносекунды от начала движения наблюдаем сложную траекторию движения вихрей. Затем вихрь начинает двигаться по винтовой траектории с расширяющейся орбитой (рис. 4а). Вихрь в толстом слое, ускоряясь, выходит на стационарную орбиту кольца, описывающая его траекторию, практически сливается в момент времени 30 нс. В момент времени 39.8 нс (рис. 4б) скорость движения вихря достигает значения 327 м/с (соизмеримого с критической скоростью, необходимой для переключения полярности одиночного вихря [26]). Начинается быстрый процесс переключения полярности вихря (длительность процесса порядка

0.1 нс), сопровождающийся сложным изменением структуры магнитной неоднородности (рис. 5). Перед переключением полярности вихря имеем сложную динамическую структуру, состоящую из старого вихря плюс пара вихрь-антивихрь. Отметим, что для качественного понимания характера движения, в нашем случае достаточно строить усредненную траекторию движения, используя точку с максимальным значением компоненты намагниченности, перпендикулярной плоскости диска. После процесса переключения вихрь с новым направлением полярности оказывается на орбите с новым радиусом, начинает двигаться в противоположную сторону, уже по часовой стрелке (см. рис. 4б). При этом наблюдается траектория движения, заметно отклоняющаяся от круговой. Постепенно вихрь переходит на движение по новой круговой траектории с новой постоянной частотой (см. рис. 1).

Рассмотрим изменение структуры вихря в толстом магнитном слое при движении по траектории, рассмотренной выше. В начальный момент времени (рис. 5а) имеем симметричный по структуре магнитный вихрь, с намагниченностью в коре, направленной в нашей геометрии вверх. При ускоренном движении вихря по спиральной траектории его структура становится несимметричной с образованием все увеличивающегося со временем “провала” намагниченности. Провал расположен в коре вихря со стороны, повернутой к его центру, и направлен в противоположную начальному направлению намагниченности в коре вихря (рис. 5б). Затем, при приближении скорости вихря к критической (рис. 5в), глубина “провала” близка к максимальной величине $M_z/M_s = -1$ и формируется пара:

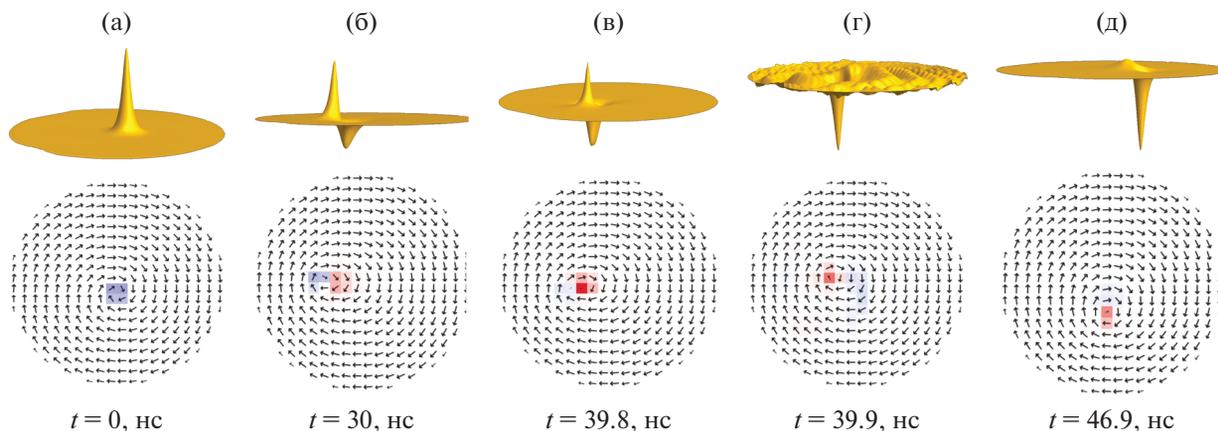


Рис. 5. Временная эволюция структуры вихря в толстом магнитном слое по результатам моделирования. Показано сверху трехмерное распределение компонента намагниченности по оси z перпендикулярной плоскости диска, внизу распределение компонент намагниченности в плоскости диска.

антивихрь и вихрь, с противоположным первоначальным направлением намагниченности.

Как известно [23], направление гиросилы, действующей на вихри, зависит от топологического заряда вихря. В нашей геометрии она является причиной движения первоначального вихря и “новорожденного” антивихря против часовой стрелки, а “новорожденного” вихря по часовой стрелке. Из-за этого “новорожденный” вихрь отрывается от “новорожденного” антивихря и пара разрушается. После этого действие притягивающей силы между антивихрем и первоначальным вихрем приводит к их связыванию с последующей аннигиляцией (рис. 5г). В результате в толстом слое остается только магнитный вихрь с противоположным первоначальным направлением намагниченности (рис. 5д). Все описанное выше происходит в промежуток времени между 39.8 нс от начала движения и 39.9 нс.

Отметим, что описанный процесс переключения полярности вихря соответствует процессу “динамического переключения” полярности, описанному ранее для случая одиночного и связанных вихрей (см., например, [10, 23]). При этом в толстом слое появляются сильные искажения структуры и динамики вихрей. В результате возбуждаются высокоамплитудные объемные спиновые волны (см. рис. 5г). Процесс их затухания занимает промежуток в несколько наносекунд. После окончания процесса переключения и затухания спиновых волн вихрь движется стационарно по новой орбите и по часовой стрелке. Поскольку скорость его движения достаточно высока, то структура вихря несимметрична с небольшим “провалом” намагниченности в сторону, противоположную основному направлению намагниченности в коре (см. рис. 5д). Возможно, этот провал связан и с нали-

чием вихря в тонком слое с намагниченностью в коре, направленной противоположно намагниченности в коре вихря в толстом слое. Отметим, что подобный механизм динамического переключения полярности вихря наблюдался нами ранее и для нанодиска диаметром 200 нм [23].

Для полноты картины исследована траектория движения вихря в тонком диске (рис. 6). В первые несколько наносекунд наблюдаем сложную траекторию движения вихрей. Затем вихрь начинает двигаться по винтовой траектории (рис. 6а). Вихрь в тонком магнитном слое, аналогично вихрю в толстом слое, ускоряясь, практически выходит на стационарную орбиту в момент времени 30 нс (рис. 6б). В момент времени 39.8 нс, когда начинается процесс переключения полярности вихря в толстом слое, вихрь в тонком слое начинает даже увеличивать радиус своей орбиты. После переключения полярности вихря в толстом магнитном слое и начале его движения по часовой стрелке (точка 4 рис. 6) вихрь в тонком слое еще некоторое время увеличивает радиус своей орбиты. Однако затем скорость вихря в тонком слое начинает уменьшаться, и он переходит по сложной криволинейной траектории на новую орбиту с гораздо меньшим радиусом (рис. 6в). В момент времени 46.9 нс, когда вихрь в толстом слое уже перешел на новую стационарную орбиту, вихрь в тонком слое останавливается и начинает двигаться по часовой стрелке, и мы имеем уже АП-вихри (направление полярности вихрей разное), движущиеся в новом стационарном режиме. Кор вихря в тонком слое при этом движется так, что его полярный угол отличается от полярного угла кора вихря в толстом слое на сто семьдесят градусов. Из рис. 1 видно, что частота связанных колебаний АП-вихрей также практически линейно зависит от величины тока. Только

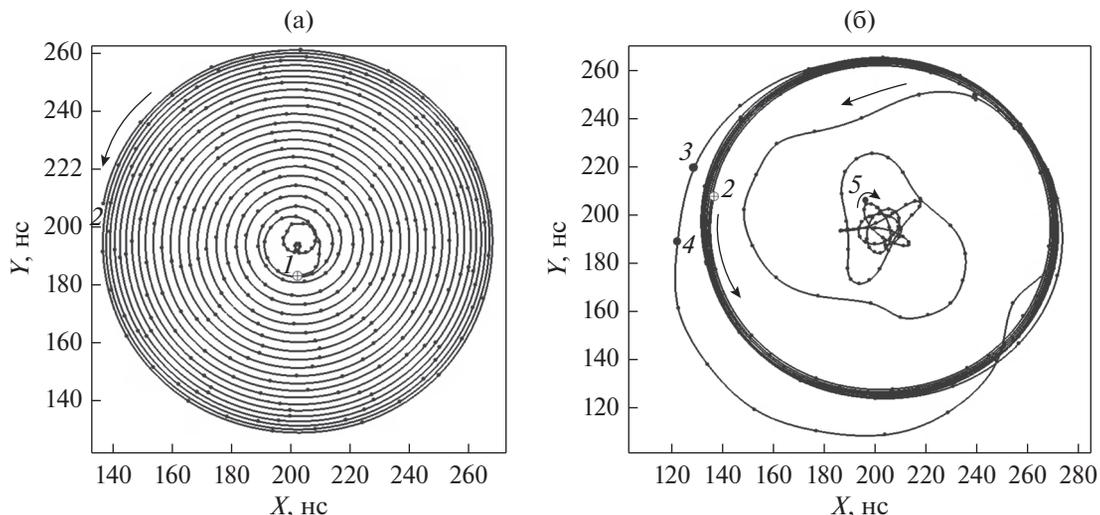


Рис. 6. Траектория движения центра вихря в тонком магнитном слое: (а) время движения от 0 нс (точка 1) до 30 нс (точка 2); (б) время движения от 30 до 50 нс (точка 3 – 39.8 нс, точка 4 – 39.9 нс, точка 5 – 46.9 нс).

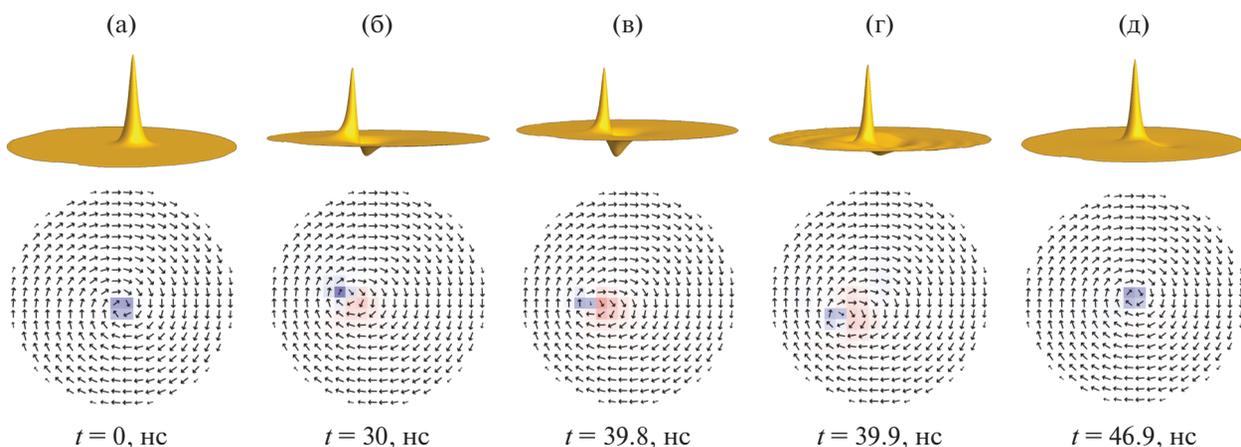


Рис. 7. Временная эволюция структуры вихря в тонком магнитном слое по результатам моделирования. Показано сверху трехмерное распределение компонента намагниченности по оси z , перпендикулярной плоскости диска, внизу распределение компонент намагниченности в плоскости диска.

угол наклона этой прямой к горизонтальной оси больше, чем для случая П-вихрей. Такую же линейную зависимость частоты связанных колебаний вихрей от плотности тока для АП-вихрей наблюдали теоретически для случаев средних величин диаметров наноцилиндров [23] и экспериментально для диаметров 150 и 200 нм [20].

Изменение структуры вихря в тонком магнитном слое происходит следующим образом. В начальный момент времени (рис. 7а) имеем симметричный по структуре магнитный вихрь с намагниченностью в коре, направленной вверх, как и для вихря в толстом слое. При ускоренном движении вихря по спиральной траектории его структура, как и для вихря в толстом слое, становится не-

симметричной с образованием все увеличивающегося со временем “провала” намагниченности (рис. 7б–7г). При переключении полярности вихря в толстом слое и возбуждения спиновых волн в нем, в тонком слое (рис. 7г) практически не наблюдается резкого изменения структуры вихря. Спиновые волны малой амплитуды возникают в тонком слое с некоторым запозданием и затухают практически в одно время со спиновыми волнами в толстом слое (рис. 7д).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование динамики двух связанных магнитных вихрей в трехслойном наноци-

линдре большого диаметра под действием спин-поляризованного тока. Показана возможность, в зависимости от величины спин-поляризованного тока, существования различных режимов движения вихрей: затухающие осцилляции вихрей, стационарные осцилляции вихрей и режим переключения полярности одного из вихрей. Заметное отличие затухающего режима динамики вихрей для случая наноцилиндра большого диаметра от случаев маленького и среднего диаметра состоит в практически отсутствующей начальной области траектории с расширяющейся орбитой. Увеличение диаметра диска приводит к увеличению: интервала величин спин-поляризованного тока, в которых существует стационарный режим связанных колебаний вихрей: критической величины тока для наступления режима переключения полярности одного из вихрей. Показано, что с увеличением диаметра наноцилиндров происходит увеличение времени выхода вихрей на режим стационарных связанных колебаний. Построены траектории движения вихрей для случаев разных динамических режимов. Для случая стационарной динамики связанных П- и АП-вихрей найдена линейная зависимость частоты колебаний от величины тока. Показано, что переключение под действием тока полярности вихря возможно только в толстом слое с помощью динамического механизма переключения, сопровождающегося генерацией пары вихрь–антивихрь.

Статья выполнена при поддержке: для СВС – фонда РФФИ проект № 19-02-00316; для ЕГЕ – Правительства РФ, Постановление № 211 от 16.03.2013 г., соглашение № 02.A03.21.0011, для НГП и ЕГЕ – ВШЭ и БГПУ в рамках проекта “Зеркальные лаборатории”. Микромагнитное моделирование выполнено при поддержке проекта РНФ 19-12-00432.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Laichuan Sh., Jing X., Guoping Zh., Xichao Zh., Motohiko E., Tretiakov O., Xiaoxi L., Yan Zh.* Spin torque nano-oscillators based on antiferromagnetic skyrmions // *Appl. Phys. Lett.* 2019. V. 114. P. 042402. <https://doi.org/10.1063/1.5080302>
2. *Попков А.Ф., Кулагин Н.Е., Демин Г.Д., Звездин К.А.* Полевые особенности микроволновой чувствительности спинового диода при наличии тока смещения // *Изв. вузов. Электроника*, 2017. Т. 22. № 2. С. 109–119. <https://doi.org/10.214151/1561-5405-2017-22-2-109-119>
3. *Locatelli N., Lebrun R., Naletov V.V., Hamadeh A., De Loubens G., Klein O., Grollier J., Cros V.* Improved Spectral Stability in Spin-Transfer Nano Oscillators: Single Vortex Versus Coupled Vortices Dynamics // *IEEE Transactions on magnetics*. 2015. V. 51. № 8. P. 4300206.
4. *Laichuan S., Jing X., Guoping Z., Xichao Z., Motohiko E., Tretiakov O., Xiaoxi L., Yan Z.* Spin torque nano-oscillators based on antiferromagnetic skyrmions // *Appl. Phys. Lett.* 2019. V. 114. P. 042402.
5. *Litvinenko A., Iurchuk V., Sethi P., Louis S., Tyberkevych V., Li J., Jenkins A., Ferreira R., Dieny B., Slavin A., Ebels U.* Supporting Information for the manuscript entitled “Ultra-fast sweep-tuned spectrum analyzer with temporal resolution based on a spin-torque nano-oscillator” by // *Nano Lett.* 2020. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c02195>
6. *Li C., Wang S., Xu N., Yang X., Liu B., Yang B., Fang L.* Spin-torque nano-oscillators based on radial vortex in the presence of interface Dzyaloshinskii-Moriya interaction // *JMMM*. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166155>
7. *Verba R., Navas D., Bunyaev S., Hierro-Rodriguez A., Guslienko K., Ivanov B., Kakazei G.* Helicity of magnetic vortices and skyrmions in soft ferromagnetic nanodots and films biased by stray radial fields // *Phys. Rev.* 2020. B. V. 101. P. 064429.
8. *Guslienko K.* Magnetic vortex state stability, reversal and dynamics in restricted geometries // *J. Nanoscience and Nanotechnology*. 2008. V. 8. № 6. P. 2745–2760.
9. *Ким П., Орлов В., Прокопенко В., Замай С., Принц В., Руденко П., Руденко Т.* О низкочастотном резонансе магнитных вихрей в микро-и нанопятнах // *ФТТ*. 2015. Т. 57. В. 1. С. 29–36.
10. *Gaididei Y., Kravchuk V., Sheka D.* Magnetic Vortex Dynamics Induced by an Electrical Current // *International J. Quantum Chemistry*. 2010. V. 110. № 1. P. 83–97.
11. *Guslienko K.* Nonlinear magnetic vortex dynamics in a circular nanodot excited by spin-polarized current // *Nanoscale Research Letters*. 2014. V. 9. № 1. P. 386.
12. *Ivanov B., Zaspel C.* Excitation of spin dynamics by spin-polarized current in vortex state magnetic disks // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 99. № 24. P. 247208.
13. *Khvalkovskiy A., Grollier J., Dussaux A., Zvezdin K., Cros V.* Vortex oscillations induced by spinpolarized current in a magnetic nanopillar: Analytical versus micromagnetic calculations // *Phys. Rev. B*. 2009. V. 80. № 14. P. 140401.
14. *Steblyi M., Jain S., Kolesnikov A., Ognev A., Samardak A., Davydenko A., Sukovatitcina E., Chebokevich L., Ding J., Pearson J., Khovaylo V., Novosad V.* Vortex dynamics and frequency splitting in vertically coupled nanomagnets // *Scientific Reports*. 2017. V. 7. № 1. P. 1–7.
15. *Guslienko K., Buchanan K., Bader S., Novosad V.* Dynamics of coupled vortices in layered magnetic nanodots // *J. Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 86. P. 223112.
16. *Locatelli N., Ekomasov A., Khvalkovskiy A., Azamatov Sh., Zvezdin K., Grollier J., Ekomasov E., Cros V.* Reversal process of a magnetic vortex core under the combined action of a perpendicular field and spin transfer torque // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 102. P. 062401.
17. *Екомасов А., Хвальковский А., Звездин К., Екомасов Е.* Моделирование статического и динамического сценариев переключения поляризации магнитных вихрей в наностолбчатой проводящей трехслой-

- ной структуре // Известия РАН серия физическая. 2013. Т. 77. № 10. С. 1490–1492.
18. *Locatelli N., Lebrun R., Naletov V., Hamadeh A., De Loubens G., Klein O., Grollier J., Cros V.* Improved Spectral Stability in Spin-Transfer Nano Oscillators: Single Vortex Versus Coupled Vortices Dynamics // IEEE Transactions on magnetics. 2015. V. 51. № 8. P. 4300206.
19. *Cheremov S., Koop B., Galkin A., Khymyn R., Ivanov B., Worledge D., Korenivski V.* Core-core dynamics in spin vortex pairs // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 109. № 9. P. 097204.
20. *Hamadeh A., Locatelli N., Naletov V., Lebrun R., Loubens G., Grollier J., Klein O., Cros V.* Origin of spectral purity and tuning sensitivity in a spin transfer vortex nano-oscillator // Phys. Rev. Lett. 2014. V. 112. № 25. P. 257201.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.257201>
21. *Екомасов А., Степанов С., Звездин К., Екомасов Е.* Влияние перпендикулярного магнитного поля и поляризованного тока на динамику связанных магнитных вихрей в тонкой наностолбчатой проводящей трехслойной структуре // ФММ. 2017. Т. 118. № 4. С. 345–351.
22. *Holmgren E., Bondarenko A., Ivanov B., Korenivski V.* Resonant pinning spectroscopy with spin-vortex pairs // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. № 9. P. 094406.
23. *Екомасов А., Степанов С., Звездин К., Екомасов Е.* Spin current induced dynamics and polarity switching of coupled magnetic vertices in three-layer nanopillars // JMMM. 2019. V. 471. P. 513–520.
24. *Степанов С., Екомасов А., Звездин К., Екомасов Е.* Исследование связанной динамики магнитных вихрей в трехслойном проводящем наноцилиндре // ФТТ. 2018. Т. 60. № 6. С. 1045–1050.
25. *Leliaert J., Mulkers J.* Tomorrow’s micromagnetic simulations // J. of Appl. Phys. 2019. V. 125. P. 18.
26. *Екомасов А., Степанов С., Екомасов Е.* Моделирование переключения вихревых коров в наностолбчатой проводящей трехслойной структуре // Письма о материалах. 2016. Т. 6. № 1. С. 46–48.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622.6

МАГНИТНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА
СПЛАВОВ $R_2(Fe,M)_{17}$, $R = Pr, Tm$, $M = Cr, V, Ti, Nb, Zr$

© 2021 г. С. П. Платонов^{a, *}, А. Г. Кучин^a, В. С. Гавико^{a, b}, В. И. Воронин^a, М. Ю. Яковлева^a

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

^bУральский Федеральный Университет им. Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

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

Поступила в редакцию 23.07.2020 г.

После доработки 20.10.2020 г.

Принята к публикации 22.10.2020 г.

Методами магнитных измерений, рентгенографии и нейтронографии изучено влияние частичного замещения Fe атомами $M = Ti, V, Cr, Zr, Nb$ на структурные, магнитные и магнитотепловые свойства сплавов Pr_2Fe_{17} и Tm_2Fe_{17} . Характер замещения атомов Fe в кристаллографических позициях атомами $M = Ti, V, Cr, Zr, Nb$ существенно влияет на изменение параметров решетки и температуры Кюри сплавов $Tm_2Fe_{17-x}M_x$ и $Pr_2Fe_{17-x}M_x$, помимо различия в атомных радиусах элементов M. Температура Кюри растет для всех сплавов замещения, при этом почти вдвое быстрее для сплавов $Tm_2Fe_{17-x}M_x$, чем для $Pr_2Fe_{17-x}M_x$. Магнитный момент атома железа M_{Fe} и магнитокалорический эффект ΔS_M уменьшаются в сплавах замещения $Tm_2Fe_{17-x}M_x$ и $Pr_2Fe_{17-x}M_x$ и принимают близкие значения для всех M.

Ключевые слова: редкоземельные интерметаллиды, кристаллическая структура, фазовые переходы, магнитные измерения, магнитокалорический эффект, нейтронная дифракция, рентгеновская дифракция

DOI: 10.31857/S0015323021030128

ВВЕДЕНИЕ

Бинарные интерметаллические соединения R_2Fe_{17} (R – редкоземельный элемент) обладают высокими значениями спонтанной намагниченности. Однако их недостатками при использовании в качестве возможных материалов для постоянных магнитов являются относительно низкие температуры Кюри и магнитная анизотропия типа “легкая плоскость”, только Tm_2Fe_{17} обладает анизотропией типа “легкая ось” при температурах ниже $T \approx 90$ К [1]. Внедрение в кристаллическую решетку сплавов R_2Fe_{17} атомов водорода, азота или углерода приводит к увеличению T_C и реализации в них магнитной анизотропии типа “легкая ось” при комнатной температуре [2]. Однако такие сплавы термически нестабильны и при повышенных температурах выше комнатной разлагаются на карбиды, нитриды и α -Fe, при этом водород может мигрировать по междоузлиям кристаллической решетки, что вызывает изменение магнитных параметров сплавов. Значительное увеличение T_C сплавов R_2Fe_{17} может быть достигнуто путем частичного замещения Fe атомами Al, Si, Ga или Ta, Cr, V, Ti, Nb, Zr [1, 3–10]. При этом в сплаве Sm_2Fe_{17} при замещении Fe ато-

мами Ga или Al реализуется анизотропия типа “легкая ось” [11]. Кроме того, частичное замещение Fe атомами таких переходных металлов, как Cr, V, Ti, Nb, Zr позволяет уменьшить количество магнитомягкой фазы α -Fe в сплаве, наличие которой приводит к уменьшению коэрцитивной силы постоянного магнита [12].

Большинство работ по сплавам замещения $R_2Fe_{17-x}M_x$ ограничено исследованием сплавов с легкими редкоземельными элементами Nd и Sm. В настоящей работе изучено влияние замещения атомов Fe атомами $M = Ti, V, Cr, Zr, Nb$ на магнитные и структурные свойства соединений Tm_2Fe_{17} и Pr_2Fe_{17} . Соединения Tm_2Fe_{17} и Pr_2Fe_{17} обладают наименьшим и наибольшим объемом элементарной ячейки среди интерметаллидов R_2Fe_{17} с магнитным R и кристаллизуются в гексагональную структуру типа Th_2Ni_{17} и ромбоэдрическую структуру типа Th_2Zn_{17} соответственно. В ромбоэдрической структуре типа Th_2Zn_{17} атом R занимает одну позицию $6c$, атомы Fe занимают четыре неэквивалентных позиции $6c, 9d, 18f$ и $18h$. В гексагональной решетке типа Th_2Ni_{17} перечисленные позиции соответствуют позициям $2b$ и $2d$ для атома R и позициям $4f, 6g, 12j$ и $12k$ для атомов Fe.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Слитки сплавов $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$, $x = 0, 0.5, 1$, $\text{M} = \text{Cr, V, Ti, Nb, Zr}$ и $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$, $x = 0, 0.5$ получены методом индукционной плавки в алунодовых тиглях. Слитки были подвергнуты гомогенизирующему отжигу с закалкой в воду: сплавы $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$ – при 1020°C в течение 14 сут, сплавы $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$ – при 1150°C в течение 10 ч.

Рентгеноструктурный анализ сплавов проведен на порошковых образцах на дифрактометре Empyrean Series 2 (PANalytical) в излучении $\text{Cu } K_\alpha$ при комнатной температуре. Для расчета параметров кристаллической решетки и количества фаз использована программа HighScore v.4.x. Распределение по позициям атомов циркония в сплаве $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16.5}\text{Zr}_{0.5}$ и атомов хрома в сплаве $\text{Tm}_2\text{Fe}_{16.5}\text{Cr}_{0.5}$ изучали с помощью фурье-дифрактометра высокого разрешения ФДВР на импульсном реакторе ИБР-2 в ЛНФ ОИЯИ (г. Дубна). Уточнение структурных параметров и локализация атомов хрома и циркония в решетках выполнено с использованием полнопрофильного анализа методом Ритвельда в программе “FULLPROF” [13]. Значения температуры Кюри сплавов определены из температурных зависимостей магнитной восприимчивости в переменном поле амплитудой $\mu_0 H = 10^{-3}$ Тл и частотой 80 Гц. Измерение кривых намагничивания $M(H)$ в полях до $\mu_0 H = 5$ Тл проведено на СКВИД-магнитометре MPMS-XL-5 (Quantum Design) на свободных порошковых образцах. Намагниченность насыщения M_{sat} при $T = 5$ К определяли линейным экстраполированием высокополевой части кривой $M(H)$ для порошкового образца на нулевое значение $1/H$. Изотермы намагничивания снимали в интервале температур 250–420 К в магнитных полях до $\mu_0 H = 1.7$ Тл на поликристаллических образцах в форме шара на вибрационном магнитометре 7407 VSM (Lake Shore Cryotronics).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура

Анализ рентгенограмм показал, что сплавы $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$ и $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$ кристаллизуются в ромбоэдрическую структуру типа $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ и гексагональную структуру типа $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ соответственно. Все сплавы $\text{R}_2\text{Fe}_{16.5}\text{M}_{0.5}$ оказались практически однофазными с содержанием нерастворившегося α -Fe не более 3 вес. % Сплав $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16.5}\text{Zr}_{0.5}$ содержал не более 2 вес. % фазы ZrFe_2 . Сплавы $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16}\text{M}$ содержали не более 4 вес. % фазы MFe_2 , кроме сплава с $\text{M}=\text{Nb}$ с 7 вес. % Предел растворимости M в сплавах $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ и $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$ находится в интервале $0.5 < x < 1$. При попытках синтеза со-

единений $\text{Tm}_2\text{Fe}_{16}\text{M}$ (кроме $\text{M} = \text{Cr}$) были получены неоднородные сплавы, которые содержали более 10 вес. % побочной фазы со структурой типа $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$.

Согласно литературным данным, растворимость Cr, имеющего наименьший радиус атома среди всех M , в сплаве $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$ не превышает $x = 1.5$ [1]. В случае более крупных замещающих атомов V, Ti, Nb растворимость резко снижается. Растворимость V в сплавах $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ [3], $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}$ [4], Y_2Fe_{17} [3] составляет не более $x = 0.85$. Растворимость Ti в сплавах $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ [5], $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$ [6] и Nb в сплаве $\text{Dy}_2\text{Fe}_{17}$ [7] не превышает $x = 0.75$.

На рис. 1 построены графики концентрационных зависимостей параметров решетки a , c и объема элементарной ячейки V для сплавов $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$ и $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$. Видно, что замещение Fe (атомный радиус 1.274 Å) атомами Ti (1.462 Å) и Nb (1.468 Å), имеющими больший радиус, приводит к расширению решетки в обеих исследованных нами системах сплавов, как ранее и в системах $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ [5], $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ [6], $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ [8], $\text{Dy}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Nb}_x$ [7], $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Nb}_x$ [14]. Легирование сплава $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ ванадием (радиус атома составляет 1.346 Å, что значительно меньше радиусов Ti и Nb) вызывает существенно меньший рост параметров решетки, сопоставимый с изменением параметров в системах $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{V}_x$ [8] и $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{V}_x$ [3]. В сплавах $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cr}_x$, $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cr}_x$ и $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{V}_x$ параметр решетки a уменьшается, что достаточно неожиданно, так как атомные радиусы Cr (1.360 Å) и V (1.346 Å) несколько больше Fe (1.274 Å). Аналогичное поведение наблюдается в сплавах $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cr}_x$ [1], $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cr}_x$ [10], $\text{Er}_2\text{Fe}_{17-x}\text{V}_x$ [4] и $\text{Y}_2\text{Fe}_{17-x}\text{V}_x$ [3]. Среди $\text{M} = \text{Ti, V, Cr, Fe, Zr, Nb}$ атом Zr обладает наибольшим радиусом (1.602 Å), более сравнимым с Pr (1.828 Å), а не Fe (1.274 Å). Однако, как видно на рис. 1, параметры решетки сплава $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ растут меньше всего при легировании именно Zr. В литературе сообщаются противоречивые данные о поведении параметров решетки в системе $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Zr}_x$ [8, 14]. Слабое изменение параметров решетки в сплаве $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ при легировании Zr является весьма неожиданным. Данные нейтронографического исследования сплавов $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ и $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16.5}\text{Zr}_{0.5}$ приведены на рис. 2 и в табл. 1 и 2. Установлено, что атомы Zr замещают в позиции 6c преимущественно атомы Pr, а не атомы Fe, как предполагалось изначальной формулой сплава. В результате реальный состав исследованного сплава определен как $\text{Pr}_{1.48(8)}\text{Zr}_{0.52(8)}\text{Fe}_{17}$. Ранее методом нейтронографии было показано, что в сплаве $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Zr}_x$ атомы Zr замещают атомы Fe в позициях 18f (предпочтительно) и 6c [8]. В табл. 2 приведены расстояния D между ближайшими со-

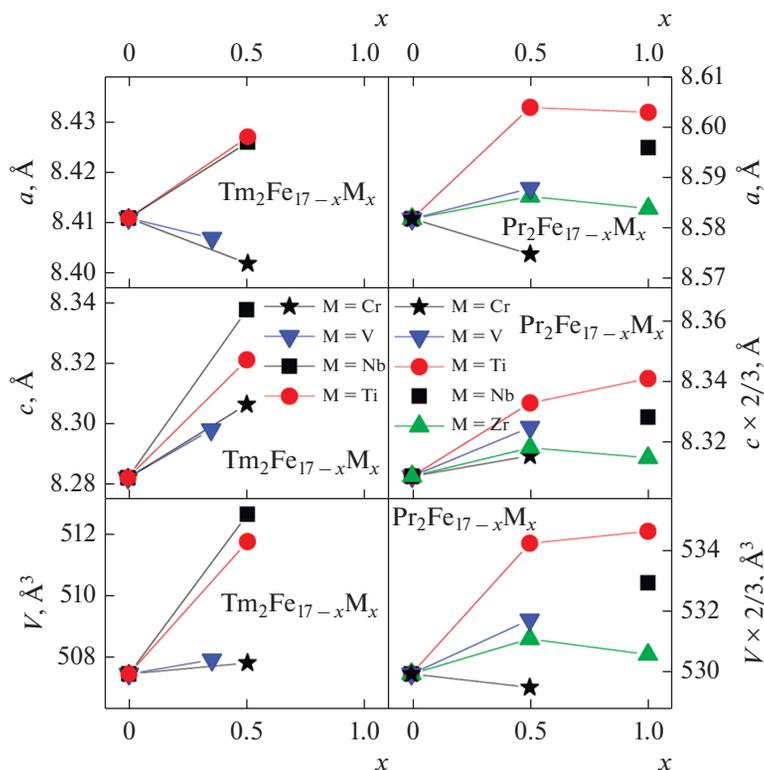


Рис. 1. Параметры решетки a , c и объем элементарной ячейки V сплавов $Tm_2Fe_{17-x}M_x$ (слева) и $Pr_2Fe_{17-x}M_x$ (справа) в зависимости от содержания элемента M . Рисунки в каждой горизонтальной паре построены в одинаковом масштабе. Фактический состав сплавов с Zr отличается от номинального (см. текст).

седними атомами железа в сплавах Pr_2Fe_{17} и $Pr_{1.48}Zr_{0.52}Fe_{17}$. Видно, что D в $Pr_{1.48}Zr_{0.52}Fe_{17}$ изменяется слабо и разнонаправленно, чем объясняется слабое изменение параметров решетки и объема элементарной ячейки при легировании Zr .

Характер изменения параметров решетки в наших сплавах с $R = Pr$ и Tm вполне коррелирует с аналогичными изменениями в сплавах R_2Fe_{17} с другими R . Поэтому характер замещения атомов Fe в кристаллографических позициях атомами M тоже можно ожидать схожим, поскольку он обычно аналогичен для R_2Fe_{17} с разными R , хотя и несколько различается для легких и тяжелых R . Литература по сплавам замещения $R_2Fe_{17-x}M_x$ с использованными нами M , но с R , отличными от Pr и Tm , представлена достаточно широко. Мы используем эти данные для анализа ряда наших структурных и магнитных результатов. В сплавах замещения $Pr_2Fe_{17-x}M_x$, по-видимому, атомы $M = Ti, V, Cr$ предпочтительно замещают Fe в “гантельной” позиции $6c$ и статистически (Cr) или в незначительной мере (Ti, V) в позиции $18f$, как это имеет место в $Nd_2Fe_{17-x}M_x$ [9–11], поэтому для них прирост параметров решетки при легировании коррелирует с размером замещающего атома. Замещение железа титаном или ниобием в

сплавах Pr_2Fe_{17} и Tm_2Fe_{17} приводит к существенно разному изменению параметров решетки, хотя радиусы атомов Nb и Ti близки по величине. По-видимому, это обусловлено несколько различ-

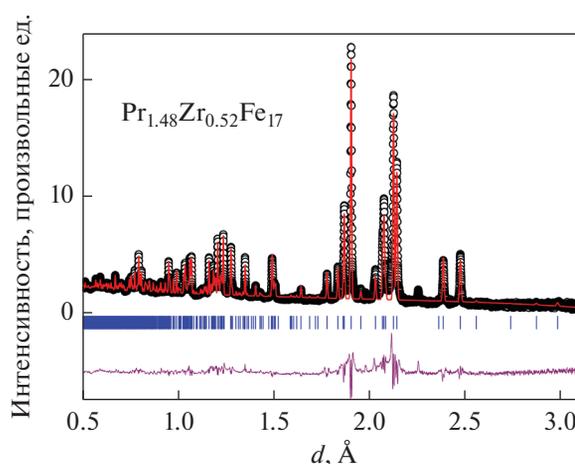


Рис. 2. Экспериментальная (кружки) и расчетная (красная линия) нейтронограмма соединения $Pr_{1.48}Zr_{0.52}Fe_{17}$. Нижний график – разница между этими кривыми. Вертикальные линии соответствуют позициям рефлексов для структуры типа Th_2Zn_{17} .

Таблица 1. Структурные параметры сплавов $\text{Pr}_{2-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_{17}$. Структура типа $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ ($R-3m$): $\text{Pr}/\text{Zr}(6c)$ (0, 0, z), $\text{Fe}(6c)$ (0, 0, z), $\text{Fe}(9d)$ (1/2, 0, 1/2), $\text{Fe}(18f)$ (x , 0, 0) и $18h$ (x , $-x$, z)

x (Zr)		0	0.52
a , Å		8.5820(2)	8.5864(1)
c , Å		12.4629(3)	12.4770(23)
V , Å ³		794.94(3)	796.65 (2)
Pr(6c)	Z	0.3450(5)	0.3421(5)
	B , Å ²	0.81(7)	1.25(9)
	<i>occ.</i>	2.0	1.48(8)
Zr(6c)	Z	0.3450(5)	0.3421(5)
	B , Å ²	0.81(7)	1.25(9)
	<i>occ.</i>	0	0.52(8)
Fe(6c)	z	0.0968(2)	0.0950(2)
	<i>occ.</i>	2.0	2.0
Fe(9d)	<i>occ.</i>	3.0	3.0
Fe(18f)	x	0.2877(1)	0.2896(1)
	<i>occ.</i>	6.0	6.0
Fe(18h)	x	0.1688(1)	0.1694(1)
	z	0.4897(1)	0.4884(1)
	<i>occ.</i>	6.0	6.0
Fe (total)	B , Å ²	0.50(1)	0.68(1)

ным характером распределения Nb и Ti по позициям в сплавах $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ и $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$, как это имеет место в сплавах R_2Fe_{17} с $\text{R} = \text{Nd}$ и Gd , Dy [6–9]. В отличие от сплава $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16.5}\text{Ti}_{0.5}$ [8, 9], в сплавах $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Nb}_x$ атомы Nb, по-видимому, преимущественно заселяя позицию $6c$, также почти статистически занимают позицию $18f$, как это имеет место в $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Nb}_x$ [8, 9]. В сплаве $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$, по-видимому, атомы Ti и Nb в первую очередь заселяют позицию $12j$ (соответствует $18f$ в структуре

$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$) и во вторую – позицию $12k$ (соответствует $18h$ в структуре $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$), как это имеет место в сплавах R_2Fe_{17} с $\text{R} = \text{Gd}$ и Dy [6, 7], однако заселенность позиции $12k$ значительно выше в сплавах с Ti [6, 7].

Таблица 2. Расстояния D между ближайшими соседними атомами железа в сплавах $\text{Pr}_{2-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_{17}$

Пара атомов Fe (позиции)	D , Å ($x=0$)	D , Å ($x=0.52$)
$6c-6c$	2.410(3)	2.371(4)
$6c-9d$	2.626(1)	2.635(1)
$6c-18f$	2.746(1)	2.754(1)
$6c-18h$	2.641(2)	2.650(2)
$9d-18f$	2.440(1)	2.445(1)
$9d-18h$	2.464(1)	2.462(2)
$18f-18f$	2.467(1)	2.486(1)
$18f-18h$	2.545(1)	2.564(2)
$18f-18h$	2.670(2)	2.648(2)
$18h-18h$	2.523(1)	2.536(2)

Изменение параметров решетки в сплавах $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cr}_x$ и $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cr}_x$ (см. рис. 1) имеет схожий характер. Распределение атомов Cr по позициям в $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cr}_x$ с решеткой типа $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ было изучено методом нейтронографического анализа в работе [10]. Для $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cr}_x$ нейтронографическое исследование структуры проведено в настоящей работе. Результаты представлены на рис. 3 и в табл. 3, 4. Из табл. 3 видно, что распределение атомов хрома в узлах $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cr}_x$ с гексагональной решеткой типа $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ почти такое же, как в $\text{Y}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cr}_x$ с гексагональной решеткой типа $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ [15] и в $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cr}_x$ с ромбоэдрической решеткой типа $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ [10].

По-видимому, это вызывает схожий характер изменения параметров решетки и температуры Кюри в системах $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cr}_x$ и $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cr}_x$ на рис. 1 и 4. Из табл. 4 видно, что D изменилось слабо и разнонаправленно в $\text{Tm}_2\text{Fe}_{16.5}\text{Cr}_{0.5}$, по сравнению с $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$. В результате объем элементарной ячейки в них практически одинаков (см. табл. 3, рис. 1).

Таблица 3. Структурные параметры Tm_2Fe_{17} и $Tm_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$ при 300 К. Структура типа Th_2Ni_{17} (пространственная группа $P6_3/mmc$): $Tm(2b)$ (0, 0, 1/4), $Tm(2d)$ (1/3, 2/3, 3/4), $Tm(2c)$ (1/3, 2/3, 1/4), $Fe(4f)$ (1/3, 2/3, z), $Fe(6g)$ (1/2, 0, 0), $Fe(12j)$ (x, y, 1/4), $Fe(12k)$ (x, 2x, z), $Fe(4e)$ (0, 0, z)

$x(Cr)$		0	0.50
$a, \text{Å}$		8.4280(2)	8.40655(6)
$c, \text{Å}$		8.2764(3)	8.30971(11)
$V, \text{Å}^3$		509.12(3)	508.571(8)
$Tm(2b)$	occ.	0.82(2)	0.86(1)
$Tm(2d)$	occ.	1.0	0.92(1)
$Tm(2c)$	occ.	0.06(2)	0.14(1)
$Fe(4f)$	Z	0.1065(6)	0.1071(5)
	occ.(Fe) occ.(Cr)	1.85(2) —	1.31(2) 0.48(2)
$Fe(6g)$	occ.	3.0	3.0
$Fe(4e)$	Z	0.106(3)	0.104(1)
	occ.	0.36(3)	0.81(2)
$Fe(12j)$	X	0.3296(4)	0.3318(3)
	y	0.3699(1)	0.3695(2)
	occ.	6.0	6.0
$Fe(12k)$	X	0.1660(5)	0.1650(3)
	z	0.0160(2)	0.0138(2)
	occ.	6.0	6.0
Tm	$B, \text{Å}^2$	0.19(1)	0.74(6)
Fe	$B, \text{Å}^2$	0.19(1)	0.54(3)

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Значения температуры Кюри сплавов $Tm_2Fe_{17-x}M_x$ и $Pr_2Fe_{17-x}M_x$ были определены из температурных зависимостей начальной магнитной восприимчивости χ_{AC} (рис. 4).

На рис. 5 построены зависимости температуры Кюри сплавов замещения $Tm_2Fe_{17-x}M_x$ и $Pr_2Fe_{17-x}M_x$ от содержания $M = Cr, V, Ti, Nb, Zr$.

Известно, что магнитные свойства интерметаллидов R_2Fe_{17} обусловлены конкуренцией положительных и отрицательных обменных взаи-

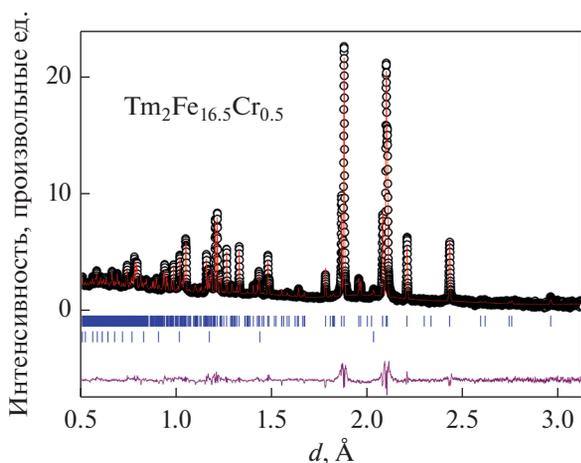


Рис. 3. Экспериментальная (кружки) и расчетная (красная линия) нейтронограммы соединения $Tm_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$. Нижний график – разница между этими кривыми. Вертикальные линии соответствуют позициям рефлексов для структуры типа Th_2Ni_{17} (верхние) и α -Fe (нижние).

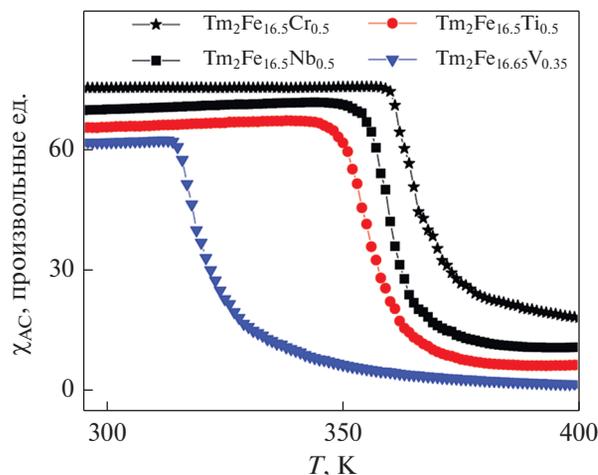


Рис. 4. Температурные зависимости начальной магнитной восприимчивости χ_{AC} сплавов $Tm_2Fe_{17-x}M_x$, $M = Cr, V, Ti, Nb$.

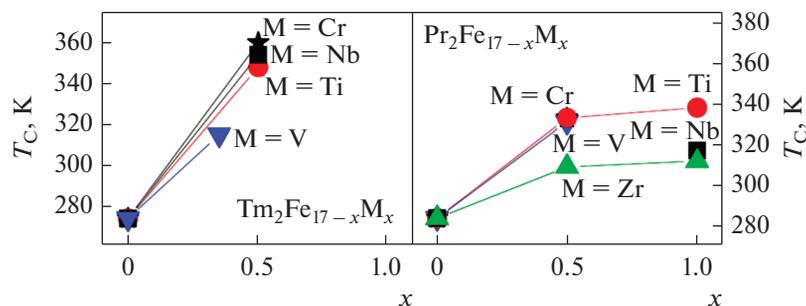


Рис. 5. Температура Кюри сплавов $Tm_2Fe_{17-x}M_x$ (слева) и $Pr_2Fe_{17-x}M_x$ (справа) в зависимости от содержания элемента M . Фактическая формула сплава с Zr отличается от приведенной здесь (см. текст).

модействий между атомами Fe [16]. Обменные взаимодействия Fe–Fe являются положительными или отрицательными, если расстояние Fe–Fe больше или меньше 2.45 \AA соответственно [16]. Наиболее сильные отрицательные взаимодействия характерны для “гантельных” кристаллографических позиций [16] (позиция $6c$ в ромбоэдрической решетке типа Th_2Zn_{17} сплава Pr_2Fe_{17} и позиции $4f$ и $4e$ в гексагональной решетке типа Th_2Ni_{17} сплава Tm_2Fe_{17}). В этих позициях пара атомов Fe ориентирована вдоль оси c кристалла. Сплавы R_2Fe_{17} , $R = Tm, Pr$ обладают наименьшим и наибольшим объемом элементарной ячейки среди R_2Fe_{17} с магнитными R соответственно. В результате Tm_2Fe_{17} является геликоидальным антиферромагнетиком вблизи комнатной температуры [16], в отличие от ферромагнитного во всей области температур магнитного упорядочения сплава Pr_2Fe_{17} . Уже при небольшом замещении $x = 0.5$ атомов Fe атомами M , во всех сплавах $Tm_2Fe_{17-x}M_x$ происходит магнитный фазовый переход “геликоидальный антиферромагнетик –

ферримагнетик”, причем температура магнитного упорядочения при легировании элементами $M = Ti, Cr, Nb$ увеличивается значительно – на $74\text{--}86 \text{ K}$ (см. рис. 5). Прирост температуры Кюри при легировании Pr_2Fe_{17} элементами $M = Ti, Cr, V$ имеет существенно меньшее значение: $47\text{--}49 \text{ K}$. В сплаве Tm_2Fe_{17} легирование атомами M приводит к большему, чем в сплаве Pr_2Fe_{17} , приросту параметра c (см. рис. 1), что обуславливает более заметные увеличения расстояния Fe–Fe в “гантельных” позициях и, как следствие, точки Кюри.

В сплаве $Pr_2Fe_{16.5}Zr_{0.5}$, как было нами установлено, атомы Zr замещают атомы Pr . Поскольку атомные радиусы этих элементов сопоставимы (1.602 и 1.828 \AA соответственно), в отличие от железа (1.274 \AA), параметры решетки образования $Pr_{1.48}Zr_{0.52}Fe_{17}$ слабо различаются со случаем Pr_2Fe_{17} . К тому же температура Кюри сплавов типа R_2Fe_{17} обусловлена, преимущественно, обменными взаимодействиями между атомами железа, которые цирконий в $Pr_{1.48}Zr_{0.52}Fe_{17}$ практически не замещает. В результате рост T_C в изученной системе сплавов $Pr_2Fe_{17-x}M_x$ минимален с $M = Zr$, имеющим наибольший по размерам атом.

Преимущественное замещение атомов Fe в “гантельных” позициях в $Tm_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$ и $Pr_2Fe_{17-x}M_x$ с $M = Cr, Ti, V$, как это имеет место и в сплавах с Y и Nd [8–10, 15], приводит к резкому уменьшению энергии отрицательных обменных взаимодействий Fe–Fe в сплавах и к максимально быстрому росту T_C .

В системе $Pr_2Fe_{17-x}M_x$ замещение атомов Fe наиболее крупными атомами Ti и Nb вызывает наиболее сильное увеличение параметров a, c, V . В то же время замещение атомами Cr , обладающими меньшим радиусом, приводит к уменьшению параметров a и V . При этом T_C сплавов $Pr_2Fe_{16.5}Ti_{0.5}$ и $Pr_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$ одинакова (см. рис. 5), т.е. значительную роль в повышении T_C сплавов $Pr_2Fe_{16.5}M_{0.5}$ в случае ряда M играет характер замещения атомов Fe атомами M в кристаллографических пози-

Таблица 4. Расстояния D между ближайшими соседними атомами железа в сплавах $Tm_2Fe_{17-x}Cr_x$, определенные из нейтронографического анализа

Пара атомов Fe (позиции)	$D, \text{ \AA}$ ($x = 0$)	$D, \text{ \AA}$ ($x = 0.50$)
$4f\text{--}4f$	2.375(4)	2.363(6)
$4f\text{--}6g$	2.588(2)	2.587(1)
$4f\text{--}12j$	2.755(4)	2.757(3)
$4f\text{--}12k$	2.645(4)	2.651(3)
$6g\text{--}12j$	2.444(1)	2.441(2)
$6g\text{--}12k$	2.441(1)	2.442(4)
$12j\text{--}12j$	2.533(6)	2.506(3)
$12j\text{--}12k$	2.532(5)	2.533(3)
$12k\text{--}12k$	2.437(5)	2.412(4)
$12k\text{--}4e$	2.534(7)	2.514(4)
$4e\text{--}4e$	2.380(9)	2.44(1)

циях, а не только изменение межатомных расстояний Fe–Fe.

В сплаве Tm_2Fe_{17} , по-видимому, замещение атомов Fe в позициях $12j$ ($18f$) и $12k$ ($18h$) атомами Nb и Ti, по аналогии со сплавами R_2Fe_{17} с $R = Gd$ и Du [7, 8], приводит к ослаблению отрицательных обменных взаимодействий между атомами в этих позициях и соседними атомами [8]. Самые короткие расстояния между атомами Fe в узлах $4f-4f$ и $12k-12k$ увеличиваются при увеличении содержания Ti и принимают значения больше 2.45 \AA [6]. Это приводит к уменьшению энергии отрицательных обменных взаимодействий и увеличению T_C . Температура Кюри сплава $Tm_2Fe_{16.5}Nb_{0.5}$ несколько выше, чем сплава $Tm_2Fe_{16.5}Ti_{0.5}$, что может быть обусловлено более сильным увеличением параметра c при легировании ниобием. Однако прирост T_C принимает максимальное значение при легировании сплава Tm_2Fe_{17} хромом, хотя увеличение параметра c при этом примерно в 2.5 раза меньше, чем при легировании ниобием, а объем элементарной ячейки уменьшается (см. рис. 1). Большинство межатомных Fe–Fe расстояний в $Tm_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$ убывает, по сравнению с Tm_2Fe_{17} (см. табл. 4), тогда как T_C растет быстрее, чем с другими M. Такое поведение T_C обусловлено предпочтительным замещением атомов Fe атомами Cr в “гантельной” позиции (см. табл. 3), что приводит к быстрому уменьшению энергии отрицательных обменных взаимодействий между атомами в этой позиции и максимально быстрому росту T_C (на 86 K). Гораздо большее увеличение T_C на ~ 130 K было получено для сплава $Tm_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$ в работе [1], хотя параметры решетки сплавов $Tm_2Fe_{17-x}Cr_x$, приведенные в статье [1], очень близки к параметрам в настоящей работе. Температура Кюри сплава Tm_2Fe_{17} растет меньше всего при замещении Fe на V, по-видимому, из-за наименьшего изменения параметров решетки при легировании (см. рис. 1).

Из кривых намагничивания, измеренных на свободных порошках сплавов при $T = 5$ K (рис. 6), нами была определена намагниченность насыщения M_{sat} в системах $Tm_2Fe_{17-x}M_x$ и $Pr_2Fe_{17-x}M_x$ (табл. 5). Видно, что M_{sat} сплавов монотонно убывает по мере роста x , причем M_{sat} сплавов с $x = 0.5$ почти не зависят от элемента M и принимают близкие значения в каждой системе (см. табл. 5). Намагниченность M_{sat} в сплаве $Pr_2Fe_{16}Nb_1$ несколько ниже, чем в остальных сплавах $Pr_2Fe_{16}M$, из-за содержания около 7% примесной фазы Fe_2Nb . Установленное уменьшение намагниченности насыщения в системах $Tm_2Fe_{17-x}M_x$ и $Pr_2Fe_{17-x}M_x$ согласуется с литературными данными для различных сплавов замещения $R_2Fe_{17-x}M_x$ [1, 3, 4, 6, 7, 14, 15].

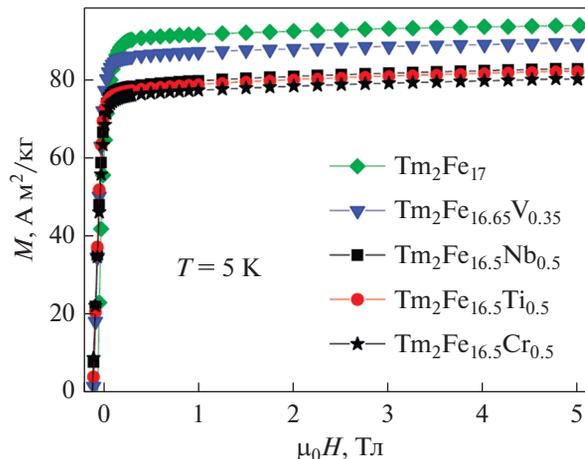


Рис. 6. Кривые намагничивания $M(H)$ свободных порошковых образцов сплавов $Tm_2Fe_{17-x}M_x$, $M = Cr, V, Ti, Nb$ при $T = 5$ K.

Из намагниченности насыщения мы оценили средний магнитный момент M_{Fe} атомов Fe в обеих системах сплавов (табл. 5). Для расчета M_{Fe} мы использовали значения $2.66 \mu_B$ [17] и $7 \mu_B$ для магнитных моментов ионов Pr и Tm, соответственно. Значение M_{Fe} в сплаве Tm_2Fe_{17} ($2.13 \mu_B$) оказалось заметно выше, чем в сплаве Pr_2Fe_{17} ($1.93 \mu_B$). Это обусловлено тем, что фактический состав сплава отличается от его номинального состава Tm_2Fe_{17} ,

Таблица 5. Намагниченность насыщения M_{sat} сплавов $Tm_2Fe_{17-x}M_x$ и $Pr_2Fe_{17-x}M_x$ и средний магнитный момент M_{Fe} атомов Fe при 4 K, пиковое изменение магнитной энтропии $-\Delta S_M$ в поле $\mu_0H = 1.5$ Тл

Состав	M_{sat} , А м²/кг	M_{Fe} , μ_B	$-\Delta S_M$, Дж/кг К
Tm_2Fe_{17}	96.2	2.13	1.65
$Tm_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$	82.4	2	1.38
$Tm_2Fe_{16.65}V_{0.35}$	91.1	2.1	1.37
$Tm_2Fe_{16.5}Ti_{0.5}$	84.4	2.02	1.41
$Tm_2Fe_{16.5}Nb_{0.5}$	84.8	2.05	—
Pr_2Fe_{17}	173.1	1.93	2.61
$Pr_2Fe_{16.5}Cr_{0.5}$	160.8	1.82	2.06
$Pr_2Fe_{16.5}V_{0.5}$	155.2	1.75	1.97
$Pr_2Fe_{16.5}Ti_{0.5}$	161.9	1.83	2.04
$Pr_{1.48}Zr_{0.52}Fe_{17}$	158.1	1.82	2.02
$Pr_2Fe_{16}Ti_1$	147.4	1.68	1.73
$Pr_2Fe_{16}Nb_1$	135.3	1.59	1.69
$Pr_2Fe_{16}Zr_1^*$	146.1	1.74	1.6

* Фактический состав сплава не определен.

использованного в расчете. Отклонение от стехиометрии является возможным благодаря его разупорядоченной кристаллической структуре типа $\text{LuFe}_{9,5}$ [16]. В такой структуре появляются дополнительные “дефектные” “гантельные” позиции Fe ($4e$), в результате чего могут быть реализованы составы с избытком Fe по отношению к составу $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$ [16, 18]. Фактический состав сплава $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$, использованного в настоящей работе, был определен ранее в нашей работе [19] методом нейтронографии как $\text{Tm}_2\text{Fe}_{19,35}$. При использовании в расчете такого состава средний магнитный момент атома Fe принимает значение $M_{\text{Fe}} = 1.87 \mu_B$, что близко к случаю $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ ($1.93 \mu_B$).

Уменьшение M_{Fe} в сплавах замещения (см. табл. 5), по сравнению с бинарными сплавами, объясняется гибридизацией внешних электронов Fe и соседнего атома. Это соображение подтверждается в случае системы $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$ уменьшением M_{Fe} в сплавах с $x = 1$, по сравнению с $x = 0.5$, вследствие усиления гибридизации внешних электронов атомов Fe и M. Известно, что замещение атомов Fe атомами $M = \text{Cr}, \text{V}, \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Zr}$ вызывает более сильный спад магнитного момента атома Fe, по сравнению с замещением немагнитными атомами, например, Ga, Si, Al [6]. Такая закономерность объясняется прямой (например, Fe($3d$)–Ti($3d$)) гибридизацией d -электронных оболочек атомов Fe и замещающего d -элемента M [6].

Для сплавов систем $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$ и $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$ было определено изотермическое изменение магнитного вклада в энтропию $-\Delta S_M$, характеризующее магнитокалорический эффект (МКЭ), по изотермам намагничивания $M(H)$ из соотношения Максвелла [19]. Значения $-\Delta S_M$ собраны в табл. 5. Видно, что величина максимального МКЭ монотонно убывает в системе по мере роста x , причем МКЭ принимает близкие значения для всех M. По-видимому, это обусловлено монотонным уменьшением намагниченности M_{sat} сплавов при легировании, МКЭ пропорциональна M_{sat} .

ВЫВОДЫ

Характер замещения атомов Fe в кристаллографических позициях атомами $M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Zr}, \text{Nb}$ существенно влияет на изменение параметров решетки и температуры Кюри сплавов замещения $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$ и $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$.

1. Несмотря на то что атомные радиусы $M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Zr}, \text{Nb}$ превышают атомный радиус Fe, параметры решетки сплавов $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$ и $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$ изменяются при легировании различным образом. Замещение Fe атомами Nb и Ti вызывает наибольшее увеличение параметров решетки a и c , замещение атомами Cr и V приводит к слабому

росту c и к уменьшению параметра a с Cr или слабому росту a с V.

2. Установлено, что при легировании сплава $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ цирконием происходит замещение Pr, а не Fe, с образованием сплава $\text{Pr}_{1.48(8)}\text{Zr}_{0.52(8)}\text{Fe}_{17}$. При этом параметры решетки и межатомные расстояния Fe–Fe в сплаве замещения почти не изменяются. В результате рост T_C в изученной системе $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$ минимален с $M = \text{Zr}$, имеющим наибольший по размерам атом.

3. Большинство межатомных Fe–Fe расстояний в $\text{Tm}_2\text{Fe}_{16.5}\text{Cr}_{0.5}$ убывает, по сравнению с $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$ (см. табл. 4), тогда как T_C растет быстрее, чем с другими M, имеющими больший атомный радиус. Такое поведение T_C обусловлено предпочтительным замещением атомов Fe атомами Cr в “гантельной” позиции.

4. Температура Кюри растет для всех сплавов замещения, причем прирост T_C для сплава $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$ при легировании элементами $M = \text{Cr}, \text{Ti}, \text{Nb}$ больше, чем для $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$. По-видимому, это вызвано более сильным изменением межатомных расстояний Fe–Fe в гантельных позициях вследствие более сильного роста параметра решетки c в системах $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$, по сравнению с $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$.

5. Магнитный момент атома железа M_{Fe} и магнитокалорический эффект $-\Delta S_M$ уменьшаются по мере роста концентрации легирующего элемента в $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$ и $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$, причем они принимают близкие значения для всех M.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБНАУКИ РФ по темам “Магнит” № АААА-А18-118020290129-5, “Сплавы”, “Поток” № АААА-А18-118020190112-8 и при частичной поддержке РФФИ (грант № 18-02-00294). Авторы благодарны Магнитометрическому Центру ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН, а также А.В. Протасову за помощь в проведении ряда измерений. Авторы выражают благодарность сотрудникам ОИЯИ (Дубна) И.А. Бобрикову и С.В. Сумникову за съемку нейтронограмм сплавов $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16.5}\text{Zr}_{0.5}$ и $\text{Tm}_2\text{Fe}_{16.5}\text{Cr}_{0.5}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hao Y., Zhang X., Wang B., Yuang Y., Wang F. Anomalous thermal expansion and magnetic properties of $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cr}_x$ compounds // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. P. 023915-1–023915-7.
2. Sun H., Otani Y., Coey J.M.D. Gas-phase carbonation of R_2Fe_{17} // JMMM. 1992. V. 104–107. P. 1439–1440.
3. Shcherbakova E.V., Mushnikov N.V., Ivanova G.V., Terent'ev P.B. Magnetocrystalline anisotropy of $\text{R}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_{17}$ compounds with R = Y and Sm // Phys. Met. Metallogr. 2005. V. 99. № 2. P. 132–138.

4. Terentev P.B., Mushnikov N.V., Gerasimov E.G., Gaviko V.S., Stashkova L.A. Magnetocrystalline anisotropy of $\text{Er}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_{17}$ compounds // Phys. Met. Metallogr. 2015. V. 116. № 8. P. 768–773.
5. Shcherbakova Ye.V., Ivanova G.V., Mushnikov N.V., Gerasimova I.V. Magnetic properties of $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Ti})_{17}$ compounds and their nitrides with $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ and $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ structures // J. Alloys Compd. 2000. V. 308. P. 15–20.
6. Pokharel G., Syed Ali K.S., Mishra S.R. Structural, magnetic and Mossbauer studies of Ti doped $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ and $\text{Gd}_2\text{Fe}_{16}\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) // JMMM. 2015. V. 382. P. 31–42.
7. Rai B.K., Syed Ali K.S., Mishra S.R., Khanra S., Ghosh K. A structural, magnetic, and Mossbauer study of the $\text{Dy}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Nb}_x$ solid solutions // JMMM. 2014. V. 353. P. 51–56.
8. Yelon W.B., Hu Z., James W.J., Marasinghe G.K. Site affinity of substituents in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{T}_x$ (T = Cu, Zr, Nb, Ti, V) alloys // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. № 8. P. 5939–5941.
9. Girt Er., Altounian Z., Swainson I.P. The influence of the enthalpy of mixing on the Fe-substitution in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{16.5}\text{X}_{0.5}$ (X = Al, Ti, Nb, W) // Physica B. 1997. V. 234–236. P. 637–639.
10. Girt Er., Altounian Z., Yang J. Structural and magnetic properties of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-\delta}\text{Cr}_\delta$ ($\delta = 0, 0.5, 1, 1.9$) // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. № 8. P. 5118–5120.
11. Popov A.G., Belozero E.V., Kuchin A.G., Ermolenko A.S., Makarova G.M., Gaviko V.S., Khrabrov V.I. Magnetic properties of $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{M})_{17}\text{C}_x$ compounds, M = Co, Al, Ga // Phys. Stat. Sol. (a). 1990. V. 121. P. K111–K116.
12. Cui C., Sun J., Li Y., Wang R., Liang Z., Shen Y., Greer A.L. Study on the microstructure and magnetic properties of Sm–Fe–Ti alloys and their nitrides // Physica B. 2004. V. 351. P. 151–157.
13. Rodriguez-Carvajal J. Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction // Physica B: Condensed Matter. 1993. V. 192. P. 55–59.
14. Al-Omari I.A., Yeshurun Y., Jaswal S.S., Zhou J., Sellmyer D.J. Magnetic and structural properties of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$ (M = Cu, Cr, V, Nb, and Zr) compounds // JMMM. 2000. V. 217. P. 83–88.
15. Hao Y.M., Zhang P.L., Zhang J.X., Sun X.D., Yan Q.W., Ridwan, Mujamilah, Gunawan, Marsongkohadi. A high-resolution neutron study of $\text{Y}_2\text{Fe}_{15}\text{Cr}_2$ at 77 K including magnetic properties // J. Phys.: Condens. Matter. 1996. V. 8. P. 1321–1324.
16. Givord D., Lemaire R. Magnetic transition and anomalous thermal expansion in R_2Fe_{17} compounds // IEEE Trans. Magn. 1974. V. Mag–10. № 2. P. 109–113.
17. Isnard O., Miraglia S., Soubetoux J.L., Fruchart D., Pannetier J. Neutron powder-diffraction study of $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ and $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.9}$ // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. № 6. 2920–2926.
18. Kuchin A.G., Platonov S.P., Korolyov A.V., Volegov A.S., Voronin V.I., Berger I.F., Elokhina L.V., Makarova G.M., Belozero E.V. Magnetism and structure of near-stoichiometric $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17+\delta}$ compounds // J. Alloys Compd. 2014. V. 599. P. 26–31.
19. Kuchin A.G., Platonov S.P., Voronin V.I., Iwasieczko W., Korolev A.V., Volegov A.S., Neznakhin D.S., Protasov A.V., Berger I.F., Kolodkin D.A., Proskurnina N.V. Influence of microdeformations on magnetic phase transitions in the $(\text{Tm}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Fe}_{17}$ system // J. Alloys Compd. 2017. V. 726. P. 330–337.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.611.3:539.216.2

ТРАНСФОРМАЦИИ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ДОМЕННОЙ ГРАНИЦЫ ПРИ ПЕРЕМАГНИЧИВАНИИ ПЛЕНКИ Co(0001)

© 2021 г. И. М. Изможеров^{a, b}, Е. Ж. Байкенов^b, В. В. Зверев^{a, b, *}

^aИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

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

*e-mail: vvzverev49@gmail.com

Поступила в редакцию 21.08.2020 г.

После доработки 21.10.2020 г.

Принята к публикации 22.10.2020 г.

Методом трехмерного микромагнитного моделирования исследованы доменные структуры в пленке Co(0001) толщиной 200 нм, содержащие блоховские линии. Показано, что в тех случаях, когда доменные границы являются вихревыми, блоховские линии включают в себя блоховские точки. Рассмотрены процессы преобразования доменных структур, содержащих блоховские линии, при намагничивании пленки до насыщения и последующем уменьшении магнитного поля до нулевого значения (для полей, лежащих либо в плоскости пленки, либо вдоль нормали к пленке). Проанализированы конфигурации намагниченности в блоховских линиях. Показано, что при наложении магнитного поля, образующего некоторый угол с плоскостью пленки, формируются блоховские линии, имеющие как вертикальные, так и горизонтальные участки.

Ключевые слова: магнитные пленки, микромагнетизм, доменные границы, блоховские линии, блоховские точки

DOI: 10.31857/S0015323021030086

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные наноструктуры, стабильность которых обусловлена ограничениями, связанными с наличием топологических инвариантов, в последние годы находятся в центре внимания исследователей. Наибольший интерес вызывают локализованные топологические структуры (ТС), являющиеся разновидностями вихревых структур и обладающие частицеподобными свойствами — топологические солитоны (скирмионы [1], бимероны [2] и др.), имеющие ненулевой топологический заряд. Такие ТС обычно изучают в рамках узкой задачи создания новых типов запоминающих устройств. Вместе с тем прогресс, достигнутый в этой области, позволяет также по-новому взглянуть на различные трансформации доменных структур (ДС), поскольку обычно доменные границы (ДГ) и блоховские линии (БЛ) сами являются разновидностями вихревых ТС, а блоховские точки (БТ) включены в линейные вихри [3, 4]. Ниже мы покажем, что анализ конфигураций намагниченности существенно облегчается, если проводить расчет топологических характеристик — плотности гиротропного вектора и топологического заряда [5].

В настоящей работе приводятся результаты трехмерного микромагнитного моделирования ДС в пленке Co(0001), имеющей ось легкого на-

магничивания, перпендикулярную поверхности пленки, и фактор качества $Q = K_1/2\pi M_s^2 < 1$ (M_s — намагниченность насыщения, K_1 — константа одноосной анизотропии). Вследствие наличия магнитостатического взаимодействия намагниченность вблизи граничных поверхностей пленки в этом случае сильно отклоняется от направления оси анизотропии. Экспериментально показано [6–11], что в достаточно толстых пленках Co (пероговая толщина $d \approx 20$ нм [6]) формируется регулярная или лабиринтная полосовая ДС, которую можно наблюдать методами атомно-силовой и магнитно-силовой спектроскопии. Наложение постоянного внешнего магнитного поля приводит к сложным перестройкам доменной структуры. В многочисленных работах, посвященных процессам перемагничивания пленок, чаще всего рассматривают случаи, когда поле перпендикулярно границе пленки (H_\perp) или лежит в плоскости пленки (H_\parallel) [6–9]. В недавних работах [10, 11] отмечается, что при уменьшении поля H_\perp возникновение ДС происходит в результате нуклеации и зарождения цилиндрических магнитных доменов (ЦМД) (фазовый переход первого рода), в то время как при уменьшении H_\parallel ДС возникает вследствие спин-волновой неустойчивости (фазовый переход второго рода). В этих работах на

основе экспериментальных данных найдены фазовые диаграммы $\beta - H_\beta$, где β – угол наклона приложенного поля H_β к плоскости пленки (в [10] – для пленок $\text{Co}(0001)$, $\text{Co}_{90}\text{Ru}_{10}(0001)$ и для различных значений температуры, от которой зависит константа анизотропии). Показано, что двум типам ДС, возникающим при уменьшении H_\perp и H_\parallel , на плоскости $\beta - H_\beta$ соответствуют две фазы, при том что имеется третья фаза и границы раздела фаз сходятся в трикритической точке. Экспериментальные результаты, полученные в [10], хорошо согласуются с представленными там же результатами трехмерного микромагнитного моделирования.

Данные о распределении намагниченности на границе пленки, которые могут быть получены с помощью магнитно-силового микроскопа или другими методами [12], позволяют найти форму и размеры доменов. Более трудной задачей является получение сведений о полной координатной зависимости намагниченности внутри ДГ. В ранних работах использована модель, основанная на представлении о бесконечно тонкой ДГ и замыкающих доменах [7, 8]. Впоследствии с помощью двумерного [13, 14] и трехмерного [15] микромагнитного моделирование было найдено распределение намагниченности в поперечном сечении пленки, содержащей систему параллельных полосовых доменов. Было показано, что толщина ДГ соизмерима с расстоянием между соседними ДГ, каждая из которых имеет вихревую структуру. Также в [15] была получена лабиринтная ДС, содержащая БЛ.

Пакеты программ нового поколения, позволяющие реализовать метод параллельных вычислений на графических процессорах, дают возможность перейти к моделированию и систематическому изучению трехмерной внутренней структуры ДГ. То, что число работ, посвященных этим вопросам, сравнительно невелико, можно объяснить трудностями визуализации трехмерных наноструктур, наблюдаемых экспериментально [16]. Однако представляется, что результаты численного моделирования имеют самостоятельную ценность, способствуя лучшему пониманию процессов, происходящих в магнетиках, и позволяя находить системы, потенциально пригодные для использования в устройствах спинтроники [17, 18].

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Основные расчеты выполнены для фрагмента пленки $\text{Co}(0001)$, имеющего форму кубоида с размерами $L_x \times L_y \times L_z$, где $L_x = L_y = 1024$ нм и $L_z = d = 200$ нм (толщина пленки). Образец был разбит на $256 \times 256 \times 64$ прямоугольные ячейки. Была выполнена численная минимизация энергии,

зависящей от поля намагниченности \mathbf{M} и заданной функционалом

$$E = \iiint_V d\mathbf{r} (w_e + w_a + w_m + w_z), \quad (1)$$

где плотности обменной w_e , анизотропной w_a , магнитостатической w_m и зеемановской w_z энергий определены следующим образом:

$$w_e = A \left\{ \left(\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial z} \right)^2 \right\};$$

$$w_a = -K_1 (\mathbf{k}\mathbf{m})^2 - K_2 (\mathbf{k}\mathbf{m})^4; \quad (2)$$

$$w_m = -\frac{1}{2} M_s \mathbf{m}\mathbf{H}^{(m)}, \quad w_z = -M_s \mathbf{m}\mathbf{H},$$

здесь $\mathbf{m} = \mathbf{M}/M_s$. Использован набор материальных параметров, типичный для $\text{Co}(0001)$ [8, 14]: константа обмена $A = 3.01 \times 10^{-6}$ эрг/см, намагниченность насыщения $M_s = 1435$ Гс, константы одноосной анизотропии $K_1 = 4.46 \times 10^6$ эрг/см³ и $K_2 = 1.5 \times 10^6$ эрг/см³ ($Q = 0.345 < 1$). Для того чтобы при уменьшении поля \mathbf{H} неустойчивое однородное распределение намагниченности могло превратиться в ДС, необходимо имитировать несовместимость кристаллической решетки и иметь затравочную пространственную неоднородность среды. С этой целью были введены случайные добавки к K_1 и K_2 , составляющие ~1% от основных величин. На расчетную область были наложены периодические граничные условия:

$$\mathbf{m}|_{x=0} = \mathbf{m}|_{x=L_x}, \quad \mathbf{m}|_{y=0} = \mathbf{m}|_{y=L_y}, \quad (3)$$

при этом считали, что на границах $z = 0$ и $z = L_z$ намагниченность не закреплена. Поле рассеяния $\mathbf{H}^{(m)}$ вычисляли путем решения уравнений магнитостатики с обычными граничными условиями. При расчетах использован пакет программ `mu-max3` [19].

Для уточнения данных об изменении \mathbf{m} вблизи БЛ было рассчитано равновесное распределение намагниченности в образце, имеющем размеры $L_x = 128$ нм, $L_y = 1024$ нм и $L_z = 200$ нм (размер сетки $64 \times 512 \times 100$ ячеек), в котором находится одиночная ДГ с двумя вертикальными БЛ, содержащими БТ. В этом случае использовали граничные условия:

$$\mathbf{m}|_{x=0} = -\mathbf{k}, \quad \mathbf{m}|_{x=L_x} = \mathbf{k}, \quad \mathbf{m}|_{y=0} = \mathbf{m}|_{y=L_y},$$

где \mathbf{k} – орт оси z ($\mathbf{m} = \pm \mathbf{k}$ – намагниченность в доменах, разделенных ДГ).

Области локализации БЛ отыскивали как области, в которых модули $|\mathbf{g}|$ плотности гиротропного вектора $\mathbf{g} = [\nabla \cos \Theta \times \nabla \Phi]$ [5], выраженной здесь

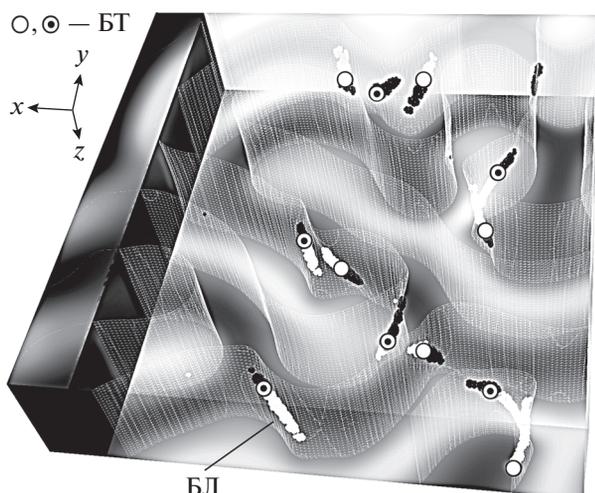


Рис. 1. Пространственные положения БЛ, включающих в себя БТ, внутри образца до наложения внешнего магнитного поля. Темные (светлые) области соответствуют лабиринтным доменам с $m_z > 0$ ($m_z < 0$); сетчатая поверхность описывается уравнением $m_z = 0$. Маркеры “кружок” и “кружок с точкой” изображают БТ с разными топологическими зарядами.

через угловые координаты Θ и Φ вектора намагниченности $\mathbf{m} = (\sin\Theta\cos\Phi, \sin\Theta\sin\Phi, \cos\Theta)$, принимают относительно большие значения. К тому же для “вертикальных” БЛ (то есть БЛ, расположенных под острыми углами к оси z) знак g_z зависит от направления разворота вектора \mathbf{m} внутри ДГ. Полезную информацию несут также интегралы $\chi_\sigma = \frac{1}{4\pi} \int_\sigma \mathbf{g} ds$ по ориентированным (незамкнутым или замкнутым) поверхностям. В том случае, если на поверхности σ имеется вихрь или антивихрь, $\chi_\sigma = -\lambda q/2$, где $q = 1$ для вихря и $q = -1$ для антивихря; значение второго сомножителя $\lambda = \pm 1$ определяется знаком проекции \mathbf{m} в центре вихря на направление нормали к σ [3, 4]. Если поверхность σ имеет пересечение с вихревой нитью, расположенной внутри трехмерного образца, равенство выполняется приближенно, однако позволяет фиксировать сам факт пересечения (при отсутствии пересечения $\chi_\sigma = 0$). В случае замкнутой поверхности σ имеем $\chi_\sigma = \pm 1$, если в ограниченной поверхностью области содержится БТ; $\chi_\sigma = 0$ при отсутствии БТ (в этом случае χ_σ приобретает смысл топологического заряда [5]). Для нахождения пространственных положений БТ величины χ_σ рассчитывали как приближенные оценки интегралов по граничным поверхностям кубоидов, имеющих размеры $2 \times 2 \times 2$ (в единицах шагов сетки) и занимающих в образце

различные положения (процедура подробно описана в [20]).

На рис. 1 приведен пример ДС, содержащей БЛ и БТ. Насыщенность серого тона на нижней границе пленки и на гранях параллелепипеда, находящегося справа, определяется значением m_z ; темные области соответствуют доменам с $m_z \approx 1$. Изображения БЛ найдены как поверхности уровня скалярного поля $|\mathbf{g}|$. Каждая БЛ состоит из двух частей, разделенных БТ; в белом ($g_z > 0$) и черном ($g_z < 0$) фрагментах БЛ развороты намагниченности в xu -плоскости происходят в противоположных направлениях. То, что каждая БЛ содержит БТ, является, по-видимому, характерной особенностью материалов с $Q < 1$, имеющих, как показано в [13–15], вихревые ДГ (ниже мы обоснуем это утверждение). В [4] было показано, что в ЦМД-материале с $Q = 4$ являются устойчивыми как вихревые ДГ, содержащие БЛ с БТ, так и не вихревые ДГ, которые имеют БЛ без БТ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для того чтобы выяснить, насколько устойчивы метастабильные ДС с большим числом БЛ, мы минимизировали энергию образца, взяв в качестве начального условия случайное поле \mathbf{m} . Далее мы находили устойчивые метастабильные конфигурации, накладывая постоянное магнитное поле \mathbf{H} в плоскости пленки, вдоль оси x , и меняя его величину от нуля до $H = 10^4$ Э, а после в обратном направлении до нуля, с шагом 250 Э (когда проводили минимизацию при новом значении поля, в качестве начального распределения \mathbf{m} брали результат предыдущей минимизации). Проекции распределений m_z на плоскость xu и положения БТ, входящих в БЛ, изображены на рис. 2 (изображения для полей $H > 5 \times 10^3$ Э, когда распределения \mathbf{m} становятся близкими к однородному, опущены). Мы видим, что с ростом поля число БТ уменьшается за счет аннигиляции пар БЛ, содержащих БТ с противоположными топологическими зарядами. При увеличении поля до значений $H > 3 \times 10^3$ Э БЛ размываются, а БТ вытесняются на границу пленки и исчезают, хотя полосовая ДС остается при повышении поля до $H \approx 5 \times 10^3$ Э. При уменьшении поля от значений, соответствующих насыщению, вновь формируется полосовая ДС, которая может содержать или не содержать дислокации. Недавно было показано [21], что в области головок “оборванных” доменов, образующих дислокацию, должны находиться БЛ. Наши расчеты показывают, что эти БЛ могут содержать БТ. Заметим, что характер трансформаций ДС при увеличении и уменьшении H

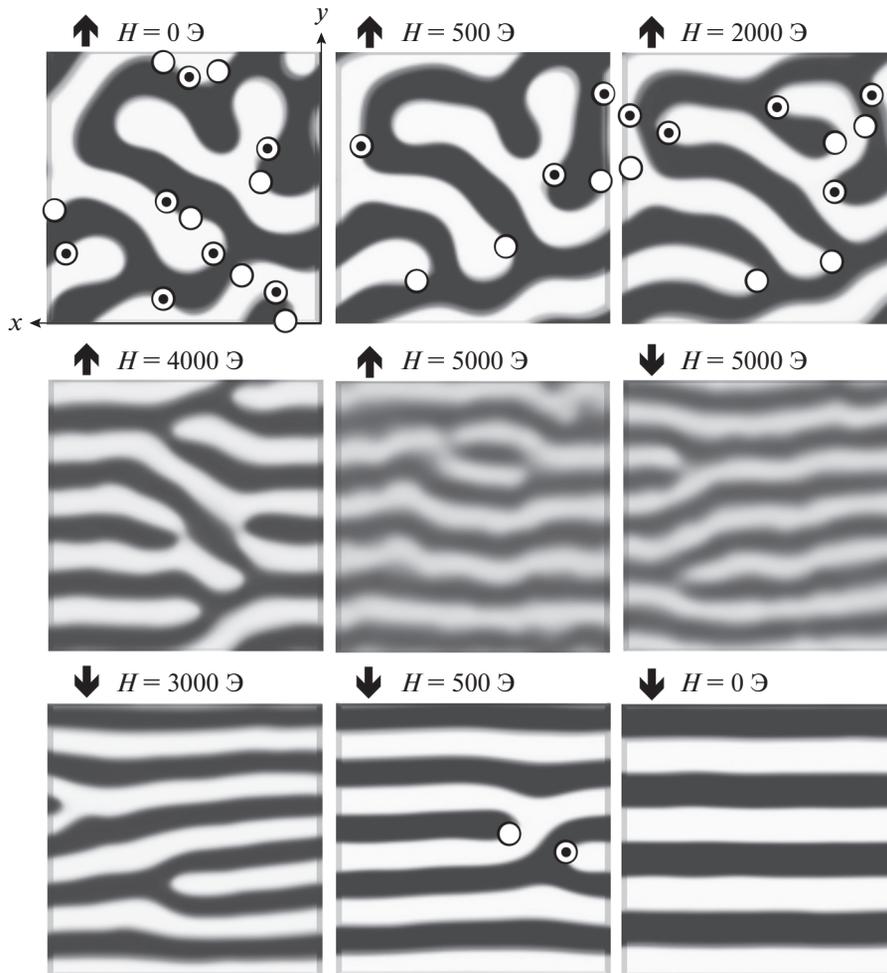


Рис. 2. Проекция доменной структуры и БТ на x - y -плоскость при различных значениях возрастающего (\uparrow) и убывающего (\downarrow) внешнего поля, лежащего в плоскости пленки.

сильно зависит от предыстории, которая определяется начальным состоянием \mathbf{m} . Поэтому многократное повторение расчетов приводит к появлению разных конфигураций. В частности, дислокации могут остаться и после выключения поля H .

На рис. 3 изображены проекции распределений m_z на плоскость x - y и положения БТ для случая, когда поле H ортогонально плоскости пленки. Диапазон значений от нуля до $H = 1.5 \times 10^4$ Э пройден с шагом 250 Э вначале в направлении роста, а затем в направлении уменьшения; начальные распределения \mathbf{m} при каждой минимизации энергии выбирали так же, как и выше. Мы видим, что теперь, по мере того как лабиринтная структура распадается на изолированные домены, БЛ вместе с БТ либо попарно аннигилируют, либо исчезают вместе с доменами. При уменьшении поля появляются изолированные домены, содержащие БЛ. Если БЛ, содержащие БТ с противоположными знаками топологических зарядов,

расположены близко, они могут аннигилировать. В то же время БЛ, разделенные “перетяжкой” (см. справа на рис. 3, $\downarrow H = 0$ Э), остаются при уменьшении поля H до нуля.

Содержание рис. 4 позволяет понять, как происходит формирование БЛ, содержащих БТ. Распределения и графики (а), (в), (α), (β) относятся к фрагменту $\downarrow H = 500$ Э на рис. 2; соответственно, распределения и графики (б), (г), (γ), (δ) – к конфигурации $\downarrow H = 0$ Э на рис. 3. Предположим, что при расчете величины $\chi_\sigma = \frac{1}{4\pi} \int_\sigma \mathbf{g} d\mathbf{s}$ в качестве σ выбираются грани кубоида Q_ξ , имеющего следующую конфигурацию: гранями S_0 и S_ξ являются прямоугольники $L_y \times L_z$, лежащие в плоскости $x = 0$ (левая граница образца) и плоскости сечения $x = \xi$, где ξ – переменная величина; гранями S_{a1} и S_{a2} являются прямоугольники $\xi \times L_z$, лежа-

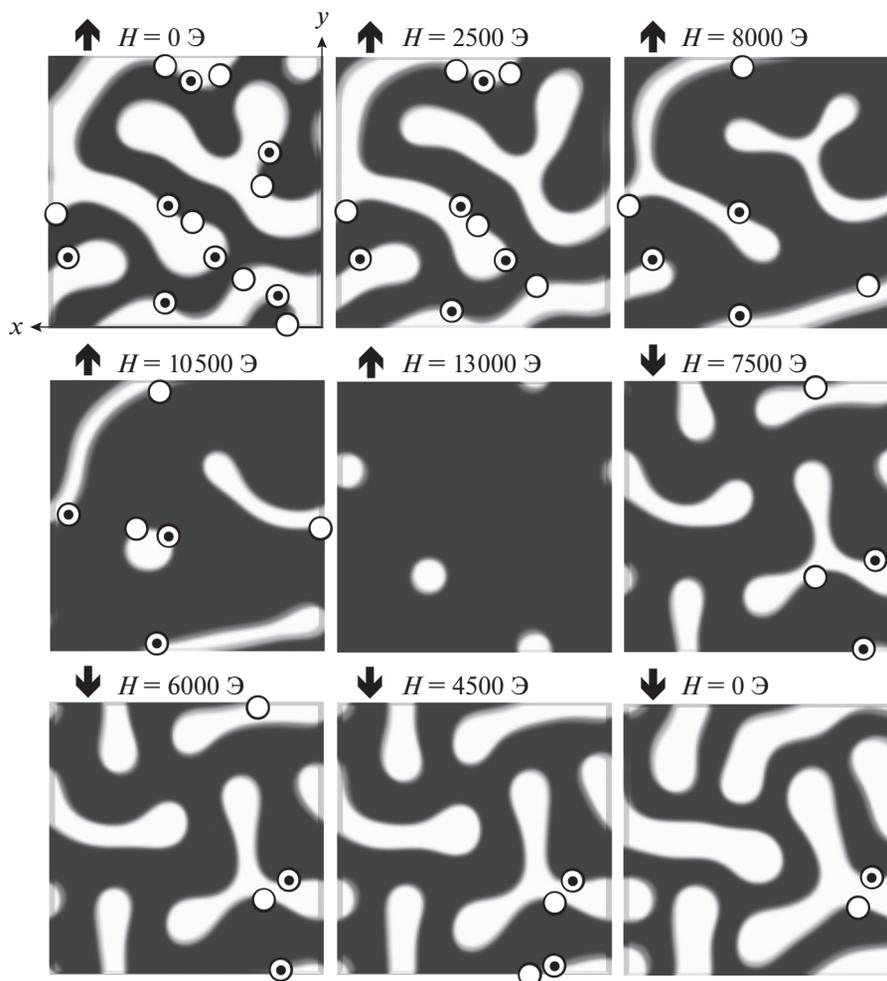


Рис. 3. Проекция доменной структуры и БТ на xy -плоскость при различных значениях возрастающего (\uparrow) и убывающего (\downarrow) внешнего поля, направленного вдоль нормали к поверхности пленки.

щие в плоскостях $y = 0$ и $y = L_y$; гранями S_{b1} и S_{b2} являются прямоугольники $\xi \times L_y$, лежащие в плоскостях $z = 0$ и $z = L_z$ (граничные поверхности пленки). В силу того, что на образец наложены периодические граничные условия, суммарный вклад от граней S_{a1} и S_{a2} равен нулю. Обозначим χ_s сумму вкладов граней S_0 и S_ξ ; также обозначим χ_b сумму вкладов граней S_{b1} и S_{b2} ; интеграл по замкнутой границе кубоида Q_ξ равен $\chi_\Sigma = \chi_s + \chi_b$ (топологический заряд).

Изменяя значение параметра ξ и рассчитывая величины χ_s , χ_b и χ_Σ , мы получаем зависимости, изображенные на рис. 4в, 4г. В нашем случае, для имеющихся магнитных конфигураций внутри кубоида Q_ξ , либо $\chi_\Sigma = 1$, если имеет единственная БТ, либо $\chi_\Sigma = 0$, если БТ отсутствует или имеются две БТ с противоположными зарядами. С другой

стороны, замечаем, что скачки на графиках χ_Σ при значениях $x = \xi$, совпадающих с x -координатами БТ, обеспечиваются вкладами χ_s ; последние же определяются конфигурациями вихрей в сечениях S_ξ . Рассматривая распределения намагниченности (α)–(γ), изображенные в нижней части рис. 4, мы видим, что в сечениях (α) и (β) имеется соответственно десять и восемь вихревых ДГ. Поскольку каждый вихрь с темной сердцевиной дает вклад в χ_s , равный $-1/2$, мы находим величину скачка $\chi_{s(\beta)} - \chi_{s(\alpha)} = 1$. В сечениях (γ) и (δ) число вихрей одинаково (шесть), но при переходе от (γ) к (δ) ориентация намагниченности в коре третьего (слева) вихря меняется на противоположную. Вихрь со светлой сердцевиной даст вклад в χ_s , равный $1/2$; из этого следует, что $\chi_{s(\delta)} - \chi_{s(\gamma)} = 1$. Приведенные выше соображения позволяют сформулировать простые критерии появления

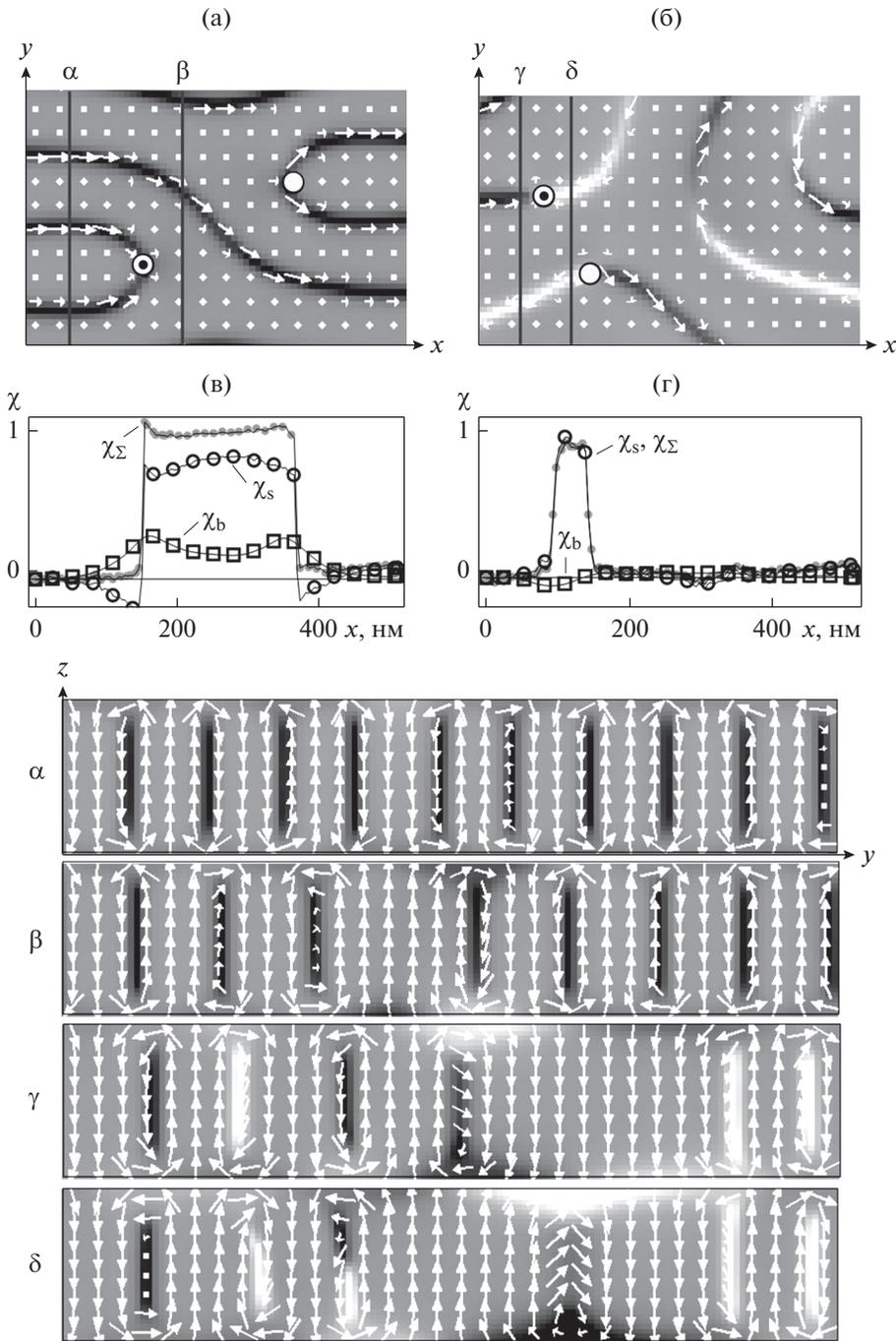


Рис. 4. Фрагменты распределений намагниченности в плоскости $z = 100$ нм и положения, занимаемые БТ, для двух конфигураций (а) и (б). Графики интегралов от вектора \mathbf{g} (в, г). Распределения намагниченности в сечениях: $x = 50$ нм (α, γ); $x = 120$ нм (δ); $x = 200$ нм (β). В темных (светлых) областях $m_x > 0$ ($m_x < 0$).

БЛ, содержащих БТ. Если БЛ разделяет два фрагмента вихревой ДГ и по разные стороны от БЛ направления намагниченности в корях вихрей противоположно, такая БЛ должна содержать БТ (рис. 4б). В случае, когда имеется дислокация и две вихревые ДГ обрываются в головке домена (рис. 4а), в БЛ на стыке этих ДГ будет (не будет) находиться БТ, если намагниченности в корях

вихрей являются сонаправленными (противонаправленными). Рисунок 4а иллюстрирует частный случай, когда дислокации содержат БТ.

На рис. 5 представлены результаты моделирования распределения намагниченности в одиночной ДГ, содержащей две БЛ (показан фрагмент ДГ с одной из БЛ). В сечениях (α)–(δ), парал-

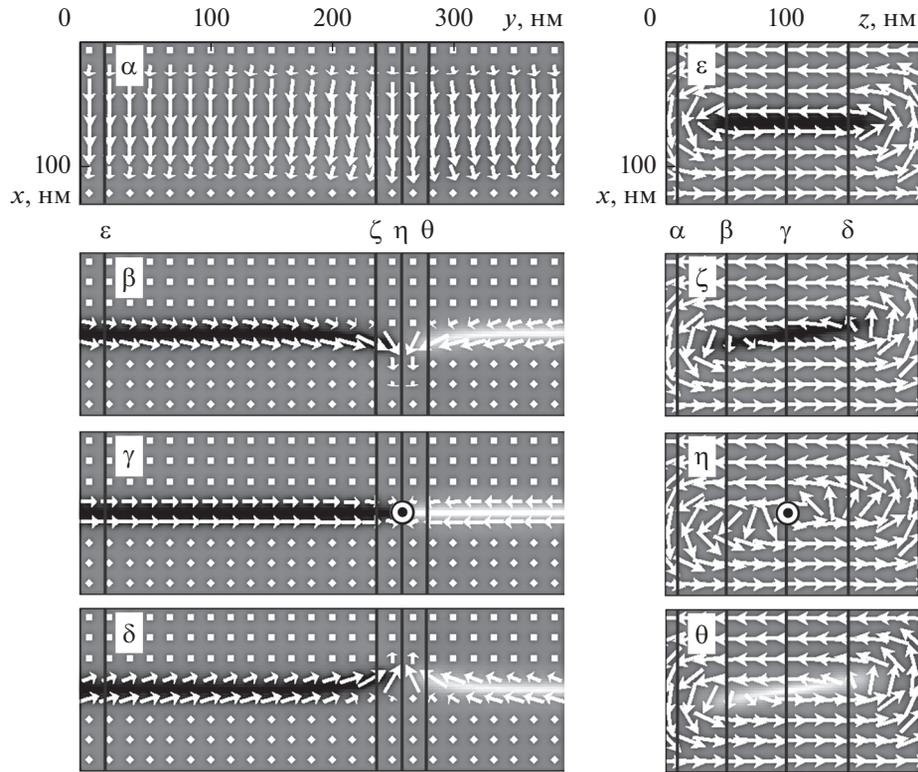


Рис. 5. Распределения намагниченности в различных сечениях одиночной ДГ, принадлежащей полосовой структуре: $z = 10$ нм (α); $z = 50$ нм (β); $z = 100$ нм (γ); $z = 150$ нм (δ); $y = 20$ нм (ϵ); $y = 236$ нм (ζ); $y = 256$ нм (η); $y = 276$ нм (θ). ДГ разделена БЛ, содержащей БТ, на два сегмента.

лельных граничной поверхности пленки, структура ДГ является неелевской вблизи поверхности и блоховской в центральной части. Внутри ДГ, в двух сегментах БЛ, разделенных БТ, при увеличении y вектор \mathbf{m} поворачивается в x у-плоскости по часовой стрелке или против часовой стрелки (сечения (β) и (δ)). В самой же БТ намагниченность в этом случае меняется скачком: $\mathbf{m} \rightarrow -\mathbf{m}$ (сечение (γ)). В сечении (ϵ), перпендикулярном осевой линии ДГ и далеко от БЛ, область кора вихревой ДГ имеет овальную форму и вытянута в направлении оси z . Вблизи БЛ и БТ область кора приобретает вид вытянутого овала, наклоненного к оси z под некоторым углом (сечения (ζ) и (θ)). В сечении (η), проходящем через сингулярную БТ, вихрь намагниченности становится плоским.

Используя результаты расчета распределения намагниченности для одиночной ДГ, можно построить простую аналитическую модель с подгонными параметрами. Возьмем за основу известное решение для стенки Блоха [12], полученное в работах Ландау и Лифшица [22, 23], и запишем выражения для угловых координат вектора намагниченности $\bar{\mathbf{m}} = (\sin\bar{\Theta}\cos\bar{\Phi}, \sin\bar{\Theta}\sin\bar{\Phi}, \cos\bar{\Theta})$ в виде:

$$\begin{aligned}\bar{\Theta} &= 2\arctg\exp\left[\Delta_x^{-1}(x-x_0)\right], \\ \bar{\Phi} &= 2\arctg\exp\left[\Delta_y^{-1}(y-y_0)\right].\end{aligned}\quad (4)$$

Используя данные, полученные численно, можно найти функции $x_0(y, z)$ и $y_0(x, z)$ как решения уравнений:

$$m_z(x_0(y, z), y, z) = 0, \quad m_y(x, y_0(x, z), z) = 0. \quad (5)$$

Кроме того, предполагая, что координатные производные величин Δ_x^{-1} и Δ_y^{-1} малы, можно найти приближенные выражения:

$$\begin{aligned}\Delta_x^{-1}(y, z) &\approx [\partial \text{Intg}(\Theta/2)/\partial x]_{x=x^*}, \\ \Delta_y^{-1}(x, z) &\approx [\partial \text{Intg}(\Phi/2)/\partial y]_{y=y^*},\end{aligned}\quad (6)$$

где в правых частях Θ и Φ – угловые координаты векторов намагниченности, найденных численно. Пунктирные графики на рис. 6 были построены с помощью формул (4)–(6) при $x^* = 64$ нм (x – координата оси доменной стенки) и $y^* = 256$ нм (y – координата БТ). Мы видим, что предложенная модель хорошо описывает распределение намагниченности, рассчитанное численно, только в центральной области, в которой ДГ является блоховской.

При наложении медленно меняющегося магнитного поля на образец с ДС, содержащей большое число БЛ, плавное течение процесса перемаг-

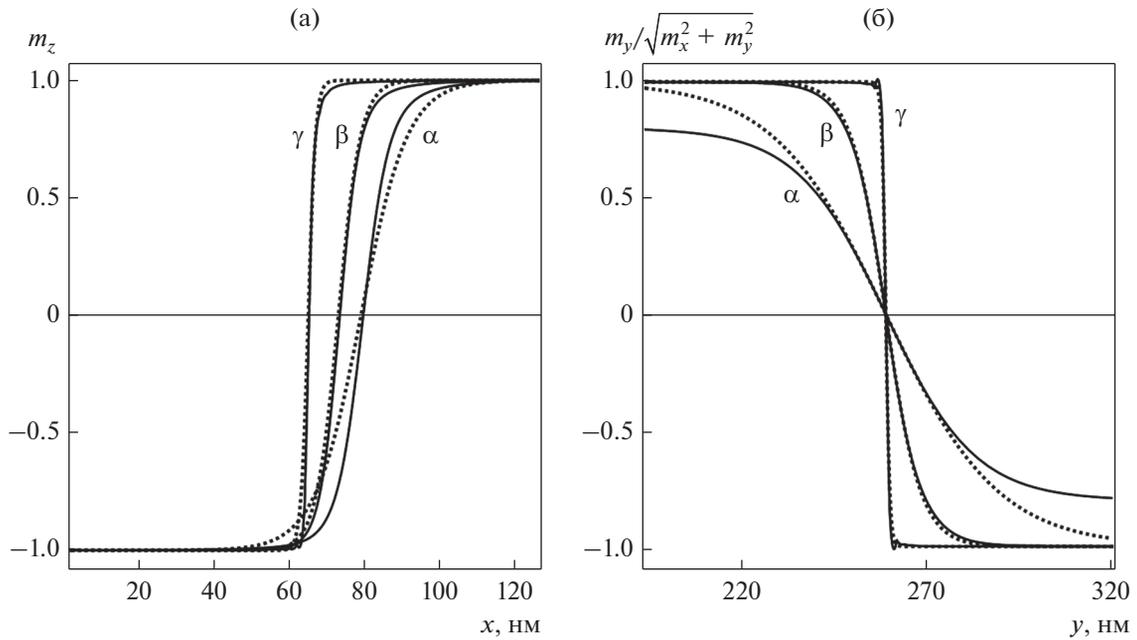


Рис. 6. Зависимости компонент намагниченности от координат: численные результаты (сплошная линия), модель (пунктир). Графики соответствуют сечениям образца плоскостями $y = 256$ нм (а); $x = 64$ нм (б); $z = 40$ нм (α); $z = 70$ нм (β); $z = 100$ нм (γ).

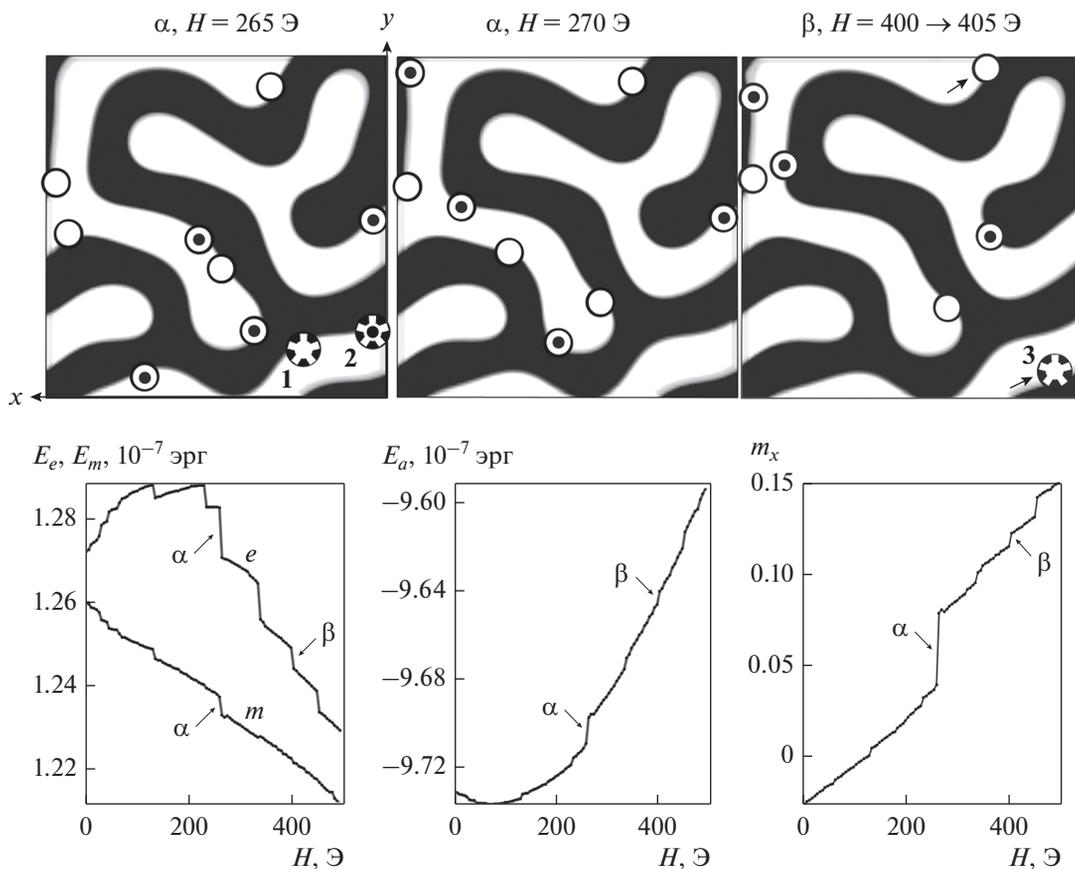


Рис. 7. Скачки на графиках зависимостей E_e , E_m , E_a , m_x от внешнего поля H , изменяющегося с шагом 5 Э, вызванные локальными перестройками конфигурации намагниченности: (α) – перемещением нескольких БЛ и аннигиляцией пары БЛ, содержащих БТ 1 и 2; (β) – смещением одной из БЛ (3 – новое положение БТ).

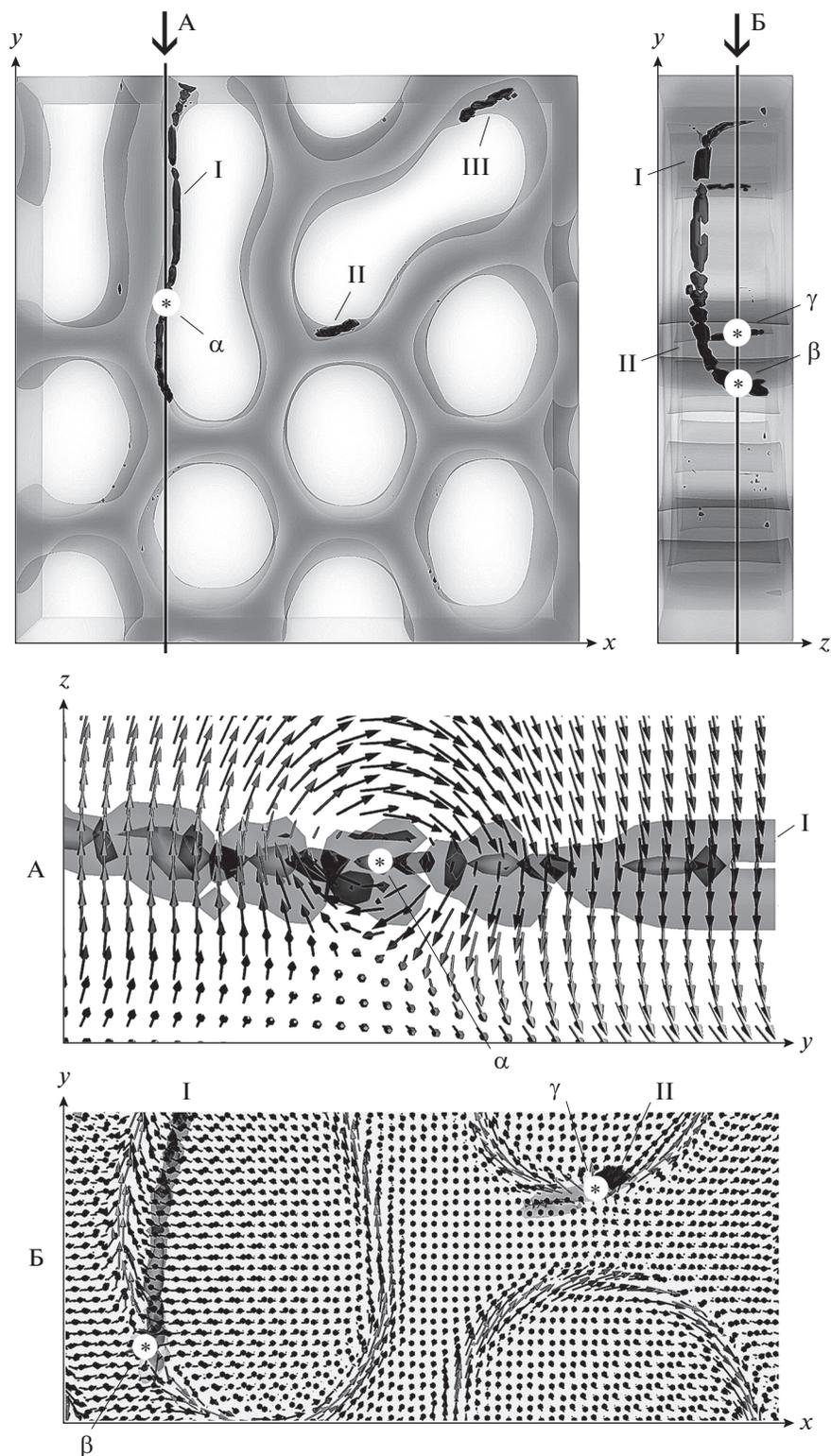


Рис. 8. ДС с изолированными доменами в образце, помещенном в поле $H = 2060$ Э, ориентированное под углом 75° к плоскости пленки. Как и выше, изображения БЛ получены путем построения поверхностей уровня скалярного поля $|g|$. Звездочками обозначены области пересечения БЛ и секущих плоскостей А, Б.

ничивания прерывается скачками, связанными с перемещениями БЛ. Для того чтобы наблюдать эти процессы при численном моделировании, следует сделать шаг изменения поля малым. На рис. 7 приведены графики, описывающие изменения обменной E_e , магнитоэлектронной E_m и анизотропной E_a энергий, а также m_x , происходящие при изменении поля H , лежащего в плоскости пленки. Начальная конфигурация соответствует в этом случае фрагменту $\uparrow H = 0$ Э рис. 2; приращение поля на каждом шаге 5 Э. На нижних графиках выделены скачки α и β , соответствующие двум типичным процессам — аннигиляции пары БЛ (входящие в них БТ должны иметь противоположные по знаку топологические заряды) и смещениям БЛ (скачком) вдоль ДГ. Причины стабильности ДС, содержащих БЛ, как и механизмы нарушения этой стабильности, представляют интерес для дальнейших исследований.

Ограниченный объем статьи не позволяет с достаточной полнотой обсудить процессы трансформаций БЛ в наклонных полях. Рассмотрим здесь один пример, проиллюстрированным рис. 8. В образце, помещенном в поле, образующее угол 75° с плоскостью пленки, возникает БЛ I, имеющая как “вертикальные” (то есть образующие острые углы с нормалью к границе пленки) участки, так и “горизонтальный” (почти параллельный границе) участок. Сравним возникающие распределения намагниченности со стандартными распределениями, которые принято называть горизонтальной и вертикальной БЛ (ГБЛ и ВБЛ [5]). Мы видим, что в окрестности точки α , являющейся точкой пересечения “горизонтального” участка БЛ I и плоскости А, структура намагниченности эквивалентна структуре ГБЛ (рис. 8А). При этом в окрестностях точек β и γ , лежащих на пересечении плоскости Б с “вертикальным” участком БЛ I и с БЛ II, распределения намагниченности такие же, как в ВБЛ. Проявляя себя двойным образом, БЛ I является тем не менее единым вихревым объектом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Численное моделирование показывает, что в пленках Co(0001) толщиной 200 нм в отсутствие магнитного поля могут существовать метастабильные ДС с большим числом БЛ. Вследствие того, что при такой толщине пленки Co возникают вихревые ДГ, типично появление БЛ, содержащих внутреннюю БТ. При помещении пленки в магнитное поле, которое квазистатически возрастает, возникают перестройки ДС, сопровождающиеся перемещением БЛ, аннигиляцией пар БЛ, вытеснением БТ на границу пленки и исчезновением БЛ. Перемещение и аннигиляция БЛ могут приводить к скачкообразным изменениям

энергии пленки и компонент вектора намагниченности. В ДС, возникающей в намагниченной до насыщения пленке в результате уменьшения магнитного поля, появляются БЛ с БТ. Их пространственные положения зависят от типа возникающей ДС. В пленке, помещенной в наклонное магнитное поле, формируются БЛ комбинированного типа, обладающие свойствами как вертикальных, так и горизонтальных БЛ.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБНАУКИ РФ по теме “Сплавы” № АААА-А19-119070890020-3 и при финансовой поддержке согласно постановлению № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.А03.21.0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Göbel B., Mertig I., Tretiakov O.A. Beyond skyrmions: Review and perspectives of alternative magnetic quasiparticles // arXiv2005.01390v1. (2020). P. 1–33.
2. Göbel B., Mook A., Henk J., Mertig I., Tretiakov O.A. Magnetic bimerons as skyrmion analogues in in-plane magnets // Phys. Rev. B. 2019. V. 99. P. 060407(R)–1–6.
3. Зверев В.В., Филиппов Б.Н. Трехмерное моделирование нерегулярной динамики топологических солитонов в движущихся границах магнитных доменов // ФТТ. 2016. Т. 58. № 3. С. 473–484.
4. Зверев В.В., Филиппов Б.Н., Дубовик М.Н. Трехмерное моделирование нелинейной динамики доменных границ в пленках с перпендикулярной анизотропией // ФТТ. 2017. Т. 59. № 3. С. 506–516.
5. Малоземов А., Слонзуски Дж. Доменные стенки с цилиндрическими магнитными доменами. М.: Мир, 1982. 384 с.
6. Hehn M., Padovani S., Ounadjela K., Bucher J.P. Nanoscale magnetic domain structures in epitaxial cobalt films // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 5. P. 3428–3433.
7. Rüdiger U., Yu J., Thomas L., Parkin S.S.P., Kent A.D. Magnetoresistance, micromagnetism, and domain-wall scattering in epitaxial hcp Co films // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. № 18. P. 11914–11918.
8. Naik R., Hameed S., Talagala P., Wenger L.E. Comparative study of stripe magnetic domains in epitaxial Ni(111) and Co(0001) films // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. № 10. P. 7550–7552.
9. Donzelli O., Bassani M., Spizzo F., Palmeri D. Reorientational transition and stripe domains in Co films // JMMM. 2008. V. 320. P. e261–e263.
10. Suszka A.K., Etxebarria A., Idigoras O., Cortés-Ortuño D., Landeros P., Berger A. Field angle dependent change of the magnetization reversal mode in epitaxial Co(0001) films // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. P. 222402-1-5.
11. Fallarino L., Hovorka O., Berger A. Field orientation dependence of magnetization reversal in thin films with perpendicular magnetic anisotropy // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. P. 064408–1–13.
12. Hubert A., Schäfer R. Magnetic domains: The analysis of magnetic microstructures. Springer, Berlin, Heidelberg, 1998. 686 p.

13. *Kisilewski M., Maziewski A., Zablotkii V.* High cobalt layer thickness spin-reorientation phase transition // *JMMM*. 2007. V. 316. P. 277–280.
14. *Дубовик М.Н., Филиппов Б.Н.* Доменная структура и кривые намагничивания пленок с перпендикулярной анизотропией // *ФММ*. 2017. Т. 118. № 11. С. 1083–1092.
15. *Kisilewski M., Maziewski A., Zablotkii V.* Three-dimensional micromagnetic simulation of spatial distribution of magnetization in thick cobalt layers // *Acta Physica Polonica A*. 2015. V. 127. № 2. P. 520–522.
16. *Phatak Ch., Lui Y., Gulsoy E.B., Schmidt D., Franke-Schubert E., Petford-Long A.* Visualization of the magnetic structure of sculpted three-dimensional cobalt nanospirals // *Nano Lett.* 2014. 14. 2. P. 759–764.
17. *Fernández-Pacheco A., Streubel R., Fruchart O., Hertel R., Fisher P., Cowburn R.P.* Three-dimensional nanomagnetism // *Nature Comm.* 2017. V. 8. P. 15756–1–14.
18. *Fisher P., Sanz-Hernández D., Streubel R., Fernández-Pacheco A.* Launching a new dimension with 3D magnetic nanostructures // *APL Mater.* 2020. V. 8. P. 010701–1–12.
19. *Vansteenkiste A., Leliaert J., Dvornik M., Helsen M., Garcia-Sanchez F., Waeyenberge B.V.* The design and verification of MuMax3 // *AIP Advances*. 2014. V. 4. P. 107133–1–22.
20. *Зверев В.В., Байкенов Е.Ж., Изможеров И.М.* Динамические перестройки трехмерной топологической структуры движущейся доменной границы в магнитной пленке при наличии случайных возмущений // *ФТТ*. 2019. Т. 61. № 11. С. 2070–2083.
21. *Рамыатныкх Л.А., Филиппов В.Н., Агафонов Л.У., Лысов М.С.* Motion and interaction of magnetic dislocations in alternating magnetic field // *Scientific Reports*. 2017. V. 7. P. 18084–1–11.
22. *Landau L., Lifshits E.* On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies // *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion*. 1935. V. 8. P. 153–169.
23. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* К теории дисперсии магнитной проницаемости ферромагнитных тел // *Ландау Л.Д. Собрание трудов. Т. 1. / Под. ред. Лифшица Е.М. М.: Наука, 1969. С. 128–143.*

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622.4:537.621.2:539.213.27

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПЕРМАЛЛОЯ НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ЭФФЕКТА МАГНИТНОГО ИМПЕДАНСА

© 2021 г. Н. А. Бузников^а, А. В. Свалов^б, Г. В. Курляндская^{б, *}

^аНаучно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий – Газпром ВНИИГАЗ,
Развилка, Московская область, 142717 Россия

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

*e-mail: galinakurlyandskaya@urfu.ru

Поступила в редакцию 05.09.2020 г.

После доработки 01.11.2020 г.

Принята к публикации 11.11.2020 г.

Проведен теоретический анализ влияния числа слоев пермаллоя, их толщины, а также толщины и материала прослоек на величину эффекта магнитного импеданса (МИ) многослойных пленочных структур. Распределение электромагнитных полей по толщине пленочной структуры и МИ получены на основе совместного решения уравнений Максвелла и уравнения Ландау–Лифшица. Проведенный анализ показал, что МИ возрастает при уменьшении числа слоев пермаллоя и соответствующем увеличении их толщины. Установлено, что значения проводимостей центрального немагнитного слоя и прослоек по-разному влияют на величину МИ. Предсказано, что дальнейшее увеличение МИ может быть достигнуто при использовании прослоек из ферромагнитных материалов.

Ключевые слова: многослойные пленочные структуры, пермаллой, магнитный импеданс, магнитные биосенсоры

DOI: 10.31857/S0015323021030025

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных явлений для создания детекторов слабых магнитных полей является магнитный импеданс (МИ), обладающий рекордной чувствительностью по отношению к магнитному полю, позволяя детектировать даже биомангнитных сигналов [1, 2]. Эффект МИ заключается в изменении комплексного сопротивления магнитомягкого проводника, возбуждаемого переменным током, в присутствии внешнего поля. Эффект МИ может быть описан в рамках классической электродинамики на основе представлений о скин-эффекте и зависимости глубины скин-слоя от магнитной проницаемости проводника [1].

В качестве чувствительных МИ-элементов можно использовать магнитные проволоки, ленты и многослойные пленки [3, 4], но с точки зрения миниатюризации пленочные элементы наиболее перспективны. Классическая пленочная МИ-структура состоит из двух магнитомягких слоев, разделенных слоем неферромагнитного проводника [5]. В такой структуре возникновение МИ определяется индуктивностью магнитных слоев и электрическим сопротивлением центрального проводника. В качестве центрального слоя применяются высокопроводящие материалы (медь, алюминий, серебро).

Для магнитных слоев используют магнитомягкие материалы, в частности, пермаллой $Fe_{19}Ni_{81}$, обладающий низкой коэрцитивной силой и высокими значениями намагниченности насыщения и магнитной проницаемости.

Для достижения высокой чувствительности МИ к внешнему полю суммарная толщина магнитных слоев должна составлять порядка 1 мкм [4]. Однако магнитные свойства однослойной пленки FeNi существенно зависят от ее толщины вследствие перехода в “закритическое” состояние [6, 7]. Толстые пленки FeNi характеризуются возникновением перпендикулярной анизотропии, увеличением коэрцитивной силы, что приводит к резкому уменьшению МИ. Для решения проблемы перехода в “закритическое” состояние было предложено структурирование слоев FeNi прослойками из проводящего немагнитного материала [8, 9]. Эффект МИ в наноструктурированных пленках экспериментально исследован для различных материалов прослоек (медь, серебро, титан) [8–10], но число исследований, касающихся влияния материала и толщины прослоек, очень ограничено.

Недавно был предложен теоретический подход для расчета МИ в многослойных пленках, ос-

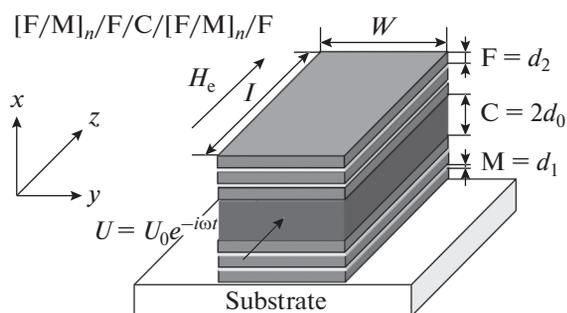


Рис. 1. Схематическое изображение многослойной пленочной структуры и система координат, используемая в модели.

нованный на решении одномерных уравнений Максвелла [11]. В настоящей работе развит этот подход и проведен теоретический анализ влияния числа слоев пермаллоя, их толщины, а также толщины и материала прослоек на эффект МИ в многослойных пленках. Зависимости МИ от внешнего поля и частоты получены с учетом распределения электромагнитных полей и магнитной проницаемости слоев пермаллоя.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Рассматриваемая многослойная пленочная структура $[F/M]_n/F/C/[F/M]_n/F$ длиной l и шириной $w < l$ схематически показана на рис. 1. Структура состоит из высокопроводящего центрального слоя C толщиной $2d_0$ и двух внешних ферромагнитных слоев той же длины и ширины, что и центральный слой. Каждый из внешних слоев содержит $n + 1$ пленку пермаллоя F толщиной d_2 и n металлических прослоек M толщиной d_1 для блокировки перехода в “закритическое” состояние. Многослойная структура возбуждается переменным электрическим полем $U(t) = U_0 \exp(-i\omega t)$, и внешнее постоянное магнитное поле H_e направлено вдоль длинной стороны образца.

В модели границы между слоями структуры предполагаются плоскими, без неоднородностей и шероховатости. Хотя такое приближение упрощает реальную конфигурацию границ в многослойных структурах, оно позволяет получить аналитические выражения для распределения электромагнитных полей. Отметим, что учет шероховатости границ между слоями не приведет к существенным изменениям полученных результатов, если характерный размер шероховатости мал по сравнению с толщиной скин-слоя в различных слоях. Кроме того, к настоящему времени еще не накоплено достаточное количество экспериментальных данных, на основе которых можно было бы проводить детализированные расчеты [12, 13].

Зависимости МИ пленочной структуры от внешнего поля и частоты определяются магнитной проницаемостью слоев $FeNi$. Компоненты тензора магнитной проницаемости зависят от ряда факторов, таких как конфигурация доменной структуры, распределение осей анизотропии в слоях пермаллоя и т.д. Предположим, что все слои пермаллоя имеют одинаковые физические свойства и одноосную магнитную анизотропию, ось анизотропии лежит в плоскости пленки и составляет угол ψ с поперечным направлением. Будем также полагать, что значения магнитной проницаемости слоев определяются только процессом вращения намагниченности. Такое приближение справедливо для не слишком низких частот, когда вклад в магнитную проницаемость за счет смещения доменных границ мал из-за влияния вихревых токов [14]. Условимся, что вследствие усреднения по доменной структуре тензор магнитной проницаемости слоев пермаллоя имеет квазидиагональную форму. В этом случае МИ определяется только поперечной магнитной проницаемостью слоев пермаллоя [5].

Значение поперечной магнитной проницаемости μ_2 в слоях $FeNi$ находится при помощи стандартной процедуры решения линеаризованного уравнения Ландау–Лифшица, что приводит к выражению [1]:

$$\mu_2 = 1 + \omega_m^2 \sin^2 \theta / [(\omega_m + \omega_1)\omega_2 - \omega^2 - i\kappa\omega_m\omega]. \quad (1)$$

Здесь $\omega_m = \gamma 4\pi M$; M – намагниченность насыщения, γ – гиромагнитное отношение; θ – равновесное значение угла намагниченности в слоях $FeNi$ по отношению к поперечному направлению; κ – параметр затухания Гильберта. Характерные частоты ω_1 и ω_2 определяются следующим образом:

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \gamma [H_a \cos^2(\theta - \psi) + H_e \sin \theta], \\ \omega_2 &= \gamma [H_a \cos\{2(\theta - \psi)\} + H_e \sin \theta], \end{aligned} \quad (2)$$

где H_a – поле анизотропии слоев пермаллоя.

Равновесный угол намагниченности θ определяется при помощи минимизации свободной энергии и удовлетворяет уравнению:

$$H_a \sin(\theta - \psi) \cos(\theta - \psi) = H_e \cos \theta. \quad (3)$$

Ограничимся случаем не слишком высоких частот, когда $\omega l/c \ll 1$, где c – скорость света в вакууме. Тогда распределение полей в многослойной пленке можно рассматривать как независимое от продольной координаты z . Полагая для оценки длину пленки $l = 1$ см, получим, что это приближение справедливо для частоты $f = \omega/2\pi \ll 5$ ГГц. Ширина пленочной структуры w достаточно велика по сравнению с ее толщиной, поэтому краевыми эффектами можно пренебречь. Такое приближение справедливо, если ширина пленочной структуры w превышает некоторое пороговое значение w_{th} , зависящее от толщины слоев и поперечной

статической магнитной проницаемости слоев пермаллоя [15, 16]. Для типичных значений параметров многослойных пленочных структур пороговая ширина w_{th} мала: $w_{th} \approx 10$ мкм.

При сделанных предположениях значения электромагнитных полей зависят только от координаты, перпендикулярной плоскости образца (см. координаты x , рис. 1). Вследствие симметрии пленочной структуры будем рассматривать только область значений $x > 0$. В одномерном приближении решение уравнений Максвелла для амплитуд продольного электрического поля e_j и поперечного магнитного поля h_j в слое $j = 0, \dots, 2n + 1$ (где $j = 0$ – центральный слой) имеет вид:

$$e_j = (c\lambda_k/4\pi\sigma_k)[A_j \operatorname{ch}(\lambda_k x) + B_j \operatorname{sh}(\lambda_k x)], \quad (4)$$

$$h_j = A_j \operatorname{sh}(\lambda_k x) + B_j \operatorname{ch}(\lambda_k x). \quad (5)$$

Здесь индекс $k = 0, 1$ и 2 соответствует материалам центрального слоя С; прослойки М и пермаллою F; A_j и B_j – постоянные; $\lambda_k = (1 - i)/\delta_k$; $\delta_k = c/(2\pi\omega\sigma_k\mu_k)^{1/2}$; σ_k и μ_k – удельная проводимость и поперечная магнитная проницаемость материала k . Для немагнитных центрального слоя ($k = 0$) и прослоек ($k = 1$): $\mu_0 = \mu_1 = 1$.

Значения постоянных A_j и B_j в выражениях (4) и (5) определяются из условий непрерывности электрического и магнитного полей на границах раздела слоев. Необходимо также учесть, что вследствие симметрии пленочной структуры поперечное магнитное поле в центре образца ($x = 0$) равно нулю. Из этого условия получаем $B_0 = 0$. Кроме того, дополнительные ограничения на значения амплитуд полей на поверхности пленочной структуры $x = d$ определяются из условия возбуждения образца переменным электрическим полем:

$$e_{2n+1}(d) = e_{\text{ext}}(d) + U_0/l, \quad (6)$$

$$h_{2n+1}(d) = h_{\text{ext}}(d). \quad (7)$$

Здесь $d = d_0 + nd_1 + (n + 1)d_2$ – половина толщины пленочной структуры; e_{ext} и h_{ext} – амплитуды электрического и магнитного полей вне структуры ($x > d$). В общем виде аналитические выражения для распределения электромагнитных полей вне пленочной структуры получить не удастся. Однако для структур, толщина которых мала по сравнению с их шириной ($2d \ll w$), можно использовать приближенные соотношения для e_{ext} и h_{ext} , полученные из решения для векторного потенциала поля [16, 17]. В этом приближении для амплитуд полей e_{ext} и h_{ext} имеем:

$$e_{\text{ext}} = C \frac{i\omega l}{2cw} \left[\frac{l}{2w} \ln \left(\frac{R+w}{R-w} \right) - \frac{4x}{l} \operatorname{arctg} \left(\frac{wl}{2Rx} \right) + \frac{w}{l} \ln \left(\frac{R+l}{R-l} \right) \right], \quad (8)$$

$$h_{\text{ext}} = C(2/w) \operatorname{arctg}(wl/2Rx), \quad (9)$$

где C – постоянная и $R = (l^2 + w^2 + 4x^2)^{1/2}$. После того как постоянные A_j , B_j и C будут найдены из условий непрерывности полей и условий (8) и (9) на границе пленочной структуры, импеданс многослойной пленки Z может быть определен как отношение приложенного напряжения к полному току, протекающему через образец:

$$Z = (2\pi/cw)U_0/h_{\text{ext}}(d). \quad (10)$$

Значение амплитуды магнитного поля на поверхности образца $h_{\text{ext}}(d)$ определяется из решения системы уравнений для постоянных A_j и B_j и, следовательно, в неявном виде зависит от числа слоев и их физических свойств. Таким образом, предложенный подход может быть использован для анализа МИ в пленочных структурах с произвольным числом слоев и различными материалами центрального слоя и прослоек. Для дальнейшего анализа введем относительное изменение МИ $\Delta Z/Z = [Z(H_e) - Z(H_0)]/Z(H_0)$, где $H_0 = 100$ Э.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проанализируем влияние параметров пленочной структуры на эффект МИ на примере структуры длиной $l = 1$ см и шириной $w = 0.02$ см при следующих параметрах слоев FeNi: намагниченность насыщения $M = 750$ Гс; поле анизотропии $H_a = 10$ Э; угол отклонения оси анизотропии от поперечного направления $\psi = 0.05\pi$, удельная проводимость $\sigma_2 = 3 \times 10^{16} \text{ c}^{-1}$; постоянная затухания Гильберта $k = 0.02$. Будем принимать, что толщина центрального слоя $2d_0$ составляет 500 нм.

На рис. 2 показана зависимость $\Delta Z/Z$ от внешнего поля H_e , рассчитанная при различных частотах для многослойной структуры, у которой центральный слой и прослойки изготовлены из одного материала ($\sigma_1 = \sigma_0$). Результаты расчетов представлены только для области положительных внешних полей, так как в рамках рассматриваемой модели зависимость $\Delta Z/Z(H_e)$ симметрична по отношению к знаку внешнего поля. Относительное изменение МИ достигает максимума вблизи поля анизотропии H_a слоев FeNi. Такое поведение зависимости импеданса от внешнего поля является типичным для материалов, у которых направление оси анизотропии близко к поперечному направлению [1]. Как видно из рис. 2, для рассматриваемой структуры величина $\Delta Z/Z$ достигает максимума в диапазоне частот от 50 до 100 МГц. Отметим также, что отклик многослойной структуры является очень чувствительным к магнитным свойствам слоев FeNi (значению поля анизотропии и отклонению оси анизотропии от поперечного направления). При уменьшении H_a и ψ поперечная магнитная проницаемость возрастает, что приводит к усилению скин-эффекта и увеличению МИ.

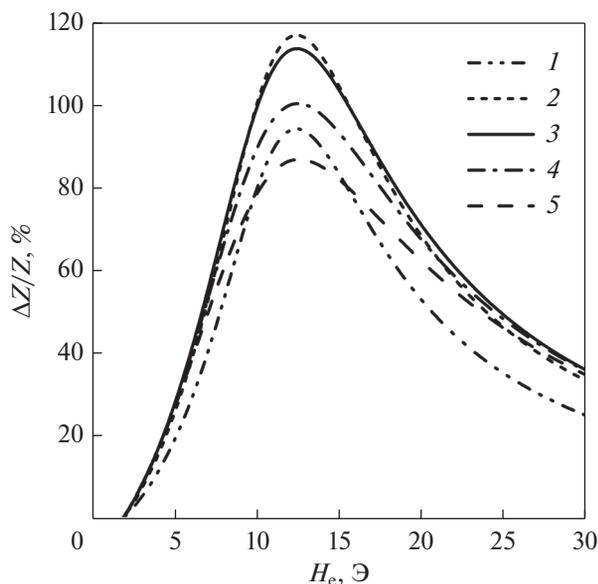


Рис. 2. Относительное изменение импеданса $\Delta Z/Z$ в зависимости от внешнего поля H_e при различных значениях частоты f , МГц: 1 – $f=25$; 2 – $f=50$; 3 – $f=100$; 4 – $f=150$; 5 – $f=200$. Параметры, использованные при расчетах: $d_1 = 3$ нм, $d_2 = 100$ нм, $n = 4$, $\sigma_0 = \sigma_1 = 5 \times 10^{17}$ с $^{-1}$.

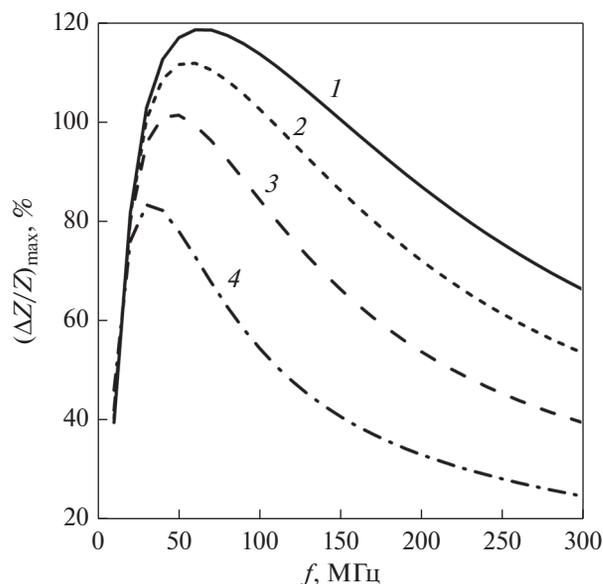


Рис. 3. Частотная зависимость $(\Delta Z/Z)_{\max}$ для различного числа слоев FeNi и их толщины: 1 – $n = 4$, $d_2 = 100$ нм; 2 – $n = 9$, $d_2 = 50$ нм; 3 – $n = 19$, $d_2 = 25$ нм; 4 – $n = 49$, $d_2 = 10$ нм. Остальные параметры, использованные при расчетах, такие же, как на рис. 2.

Исследуем влияние числа слоев FeNi и их толщины на отклик МИ пленочной структуры. Для анализа частотной зависимости МИ введем максимальное относительное изменение импеданса $(\Delta Z/Z)_{\max}$, которое соответствует максимальному значению $\Delta Z/Z$ для каждой частоты. Рисунок 3 иллюстрирует влияние числа магнитных слоев на частотную зависимость $(\Delta Z/Z)_{\max}$. Отметим, что суммарная толщина всех слоев FeNi в рассматриваемых структурах постоянна: $2(n + 1)d_2 = 1000$ нм. Как следует из рис. 3, значение $(\Delta Z/Z)_{\max}$ снижается с увеличением числа слоев FeNi и соответствующим уменьшением их толщины. Рассчитанные зависимости качественно согласуются с экспериментальными результатами работы [18], где было установлено, что многослойные пленки со слоями FeNi толщиной 50 и 100 нм имеют близкие по величине большие значения относительного изменения МИ, тогда как эффект МИ в структурах с более тонкими слоями пермаллоя оказывается меньше. Отметим, что противоположную тенденцию наблюдали в работе [19], в которой было обнаружено, что пленочные структуры со слоями FeNi с толщиной 25 нм имеют значительно более высокие значения относительного изменения МИ по сравнению со структурами с толщиной слоев пермаллоя 170 нм. Это расхождение результатов моделирования и эксперимента может быть связано с деградацией свойств толстых слоев

Fe–Ni вследствие перехода в “закритическое” состояние.

На рис. 4 представлено влияние проводимости центрального слоя σ_0 на частотную зависимость $(\Delta Z/Z)_{\max}$. Из рисунка видно, что эффект МИ относительно мал, когда проводимость центрального слоя примерно равна проводимости пермаллоя. С увеличением σ_0 максимум частотной зависимости $(\Delta Z/Z)_{\max}$ резко возрастает и сдвигается в сторону более низких частот. Аналогичные результаты были получены ранее при моделировании МИ в трехслойных пленочных структурах [5]. Таким образом, использование материалов с высокой удельной проводимостью центрального слоя является предпочтительным с точки зрения достижения высоких значений отклика МИ в многослойных пленочных структурах.

Влияние толщины прослоек d_1 на зависимость $(\Delta Z/Z)_{\max}$ от частоты показано на рис. 5. Максимальное относительное изменение импеданса возрастает при уменьшении d_1 , так как увеличение толщины прослоек приводит к увеличению сопротивления многослойной структуры и снижению величины $(\Delta Z/Z)_{\max}$. Отметим, что при очень малых значениях толщины прослойки между слоями FeNi возникает обменные взаимодействия, и это обстоятельство может существенно повлиять на эффект МИ. Критическая толщина прослойки, при которой нет обменных взаимодей-

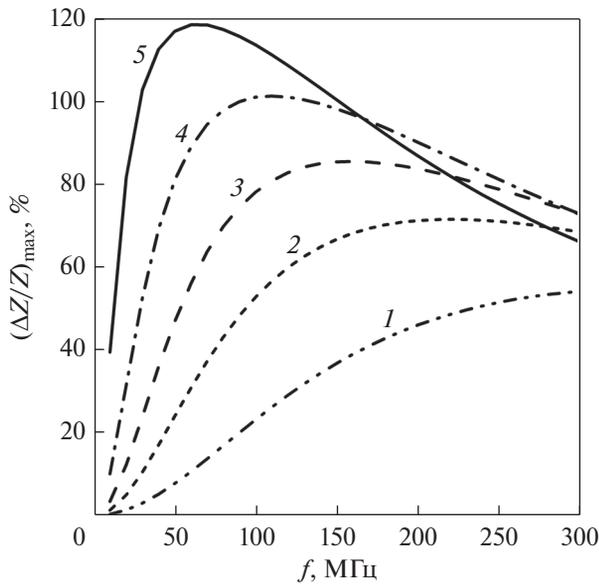


Рис. 4. Частотная зависимость $(\Delta Z/Z)_{\max}$ для различных значений удельной проводимости центрального слоя σ_0 , c^{-1} : 1 – $\sigma_0 = 10^{16}$; 2 – $\sigma_0 = 5 \times 10^{16}$; 3 – $\sigma_0 = 10^{17}$; 4 – $\sigma_0 = 2 \times 10^{17}$; 5 – $\sigma_0 = 5 \times 10^{17}$. Остальные параметры, использованные при расчетах, такие же, как на рис. 2.

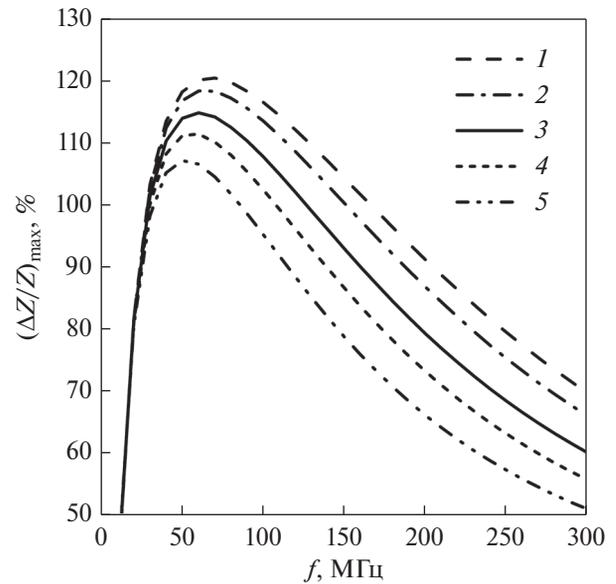


Рис. 5. Частотная зависимость $(\Delta Z/Z)_{\max}$ для различных значений толщины прослоек d_1 , нм: 1 – $d_1 = 2$; 2 – $d_1 = 3$; 3 – $d_1 = 5$; 4 – $d_1 = 7$; 5 – $d_1 = 10$. Остальные параметры, использованные при расчетах, такие же, как на рис. 2.

ствий, составляет несколько нанометров и зависит от свойств слоев FeNi.

Ряд экспериментальных исследований эффекта МИ проведен для многослойных структур с центральным медным слоем и разделительными прослойками из титана [10, 20]. Влияние различия в удельной проводимости центрального слоя и прослоек на частотную зависимость $(\Delta Z/Z)_{\max}$ показано на рис. 6. Значения $(\Delta Z/Z)_{\max}$ возрастают с уменьшением проводимости прослоек. При этом МИ слабо изменяется, когда проводимость прослоек σ_1 становится сравнимой с проводимостью слоев пермаллоя σ_2 . Таким образом, использование разделительных прослоек с меньшей проводимостью позволит увеличить эффект МИ в многослойных пленочных структурах.

В работе [21] экспериментально исследованы магнитные свойства и эффект МИ в трехслойных пленочных структурах на основе пермаллоя, в которых в качестве магнитных прослоек использовали кобальт, железо, гадолиний и сплав $\text{Gd}_{21}\text{Co}_{79}$. Было установлено, что прослойки железа и кобальта не препятствуют формированию перпендикулярной магнитной анизотропии в слоях FeNi, а использование прослоек гадолиния и сплава Gd–Co препятствует переходу слоев пермаллоя в “закритическое” состояние и улучшает магнитомягкие свойства структур. Кроме того, измерения для структур $[\text{FeNi}/\text{Ti}(6 \text{ нм})]_2/\text{FeNi}$ и

$[\text{FeNi}/\text{Gd}(2 \text{ нм})]_2/\text{FeNi}$ показали, что в пленках с прослойками гадолиния МИ оказывается выше [21]. Таким образом, использование соответствующих магнитных прослоек может привести к уве-

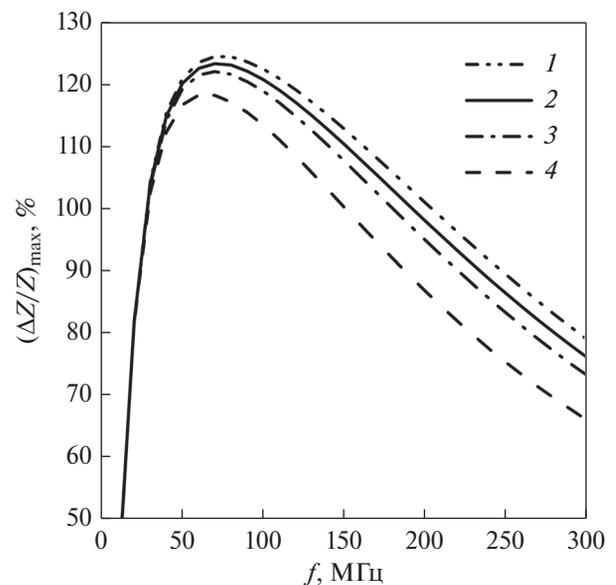


Рис. 6. Частотная зависимость $(\Delta Z/Z)_{\max}$ для различных значений проводимости прослоек σ_1 , c^{-1} : 1 – $\sigma_1 = 10^{16}$; 2 – $\sigma_1 = 10^{17}$; 3 – $\sigma_1 = 2 \times 10^{17}$; 4 – $\sigma_1 = 5 \times 10^{17}$. Остальные параметры, использованные при расчетах, такие же, как на рис. 2.

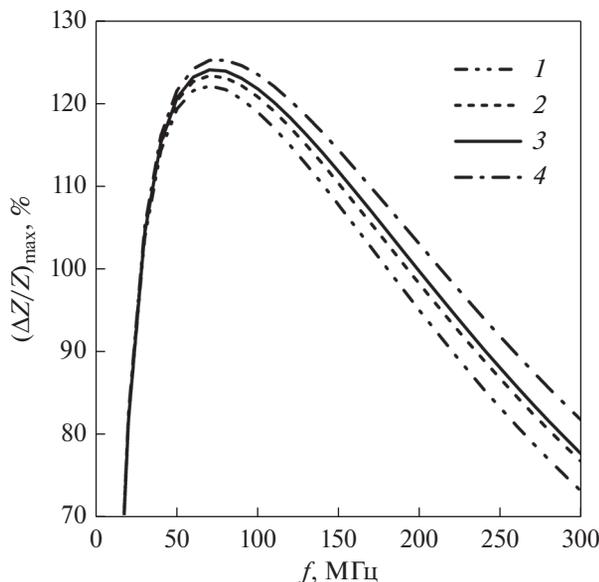


Рис. 7. Частотная зависимость $(\Delta Z/Z)_{\max}$ для магнитных и немагнитных прослоек при различных значениях μ_{sp} и σ_1 , c^{-1} : 1 — $\mu_{sp} = 1$, $\sigma_1 = 2 \times 10^{17}$; 2 — $\mu_{sp} = 2000$, $\sigma_1 = 2 \times 10^{17}$; 3 — $\mu_{sp} = 1$, $\sigma_1 = 5 \times 10^{16}$; 4 — $\mu_{sp} = 2000$, $\sigma_1 = 5 \times 10^{16}$. Остальные параметры, использованные при расчетах, такие же, как на рис. 2.

личению эффекта МИ в многослойных пленочных структурах.

Влияние магнитных прослоек ($\mu_1 \neq 1$) на эффект МИ может быть проанализировано в рамках предложенной в настоящей работе модели. Высокая магнитная проницаемость прослоек приводит к изменению электромагнитных полей в многослойной структуре и тем самым оказывает существенное влияние на МИ эффект. Предположим, что магнитная проницаемость прослоек максимальна в нулевом поле ($\mu_1 = \mu_{sp}$ при $H_e = 0$) и монотонно уменьшается до значения $\mu_1 = 0.1\mu_{sp}$ при $H_e = H_0 = 100$ Э. Для простоты будем полагать, что величина μ_1 не зависит от частоты. На рис. 7 представлены частотные зависимости $(\Delta Z/Z)_{\max}$, рассчитанные для многослойных структур с магнитными и немагнитными прослойками при двух значениях проводимости σ_1 .

Для структур с магнитными прослойками максимальное значение изменения МИ немного увеличивается по сравнению с многослойными пленками с немагнитными прослойками. Возрастание $(\Delta Z/Z)_{\max}$ в многослойных структурах с магнитными прослойками качественно может быть объяснено следующим образом. Для магнитных прослоек разница между глубиной скин-эффекта в прослойке δ_1 и в пермаллоиде δ_2 уменьшается, приводя к более однородному распределению электромагнит-

ных полей по толщине пленочной структуры и к возрастанию эффекта МИ.

Отметим, что экспериментальные зависимости импеданса многослойных пленок от внешнего поля обычно имеют несимметричный характер по отношению к знаку поля и проявляют гистерезис. Эти обстоятельства могут быть обусловлены магнитостатическим взаимодействием между слоями FeNi [22]. В рамках предложенной модели мы пренебрегли магнитостатическими взаимодействиями, однако они могут быть качественно учтены путем введения дополнительного поля сдвига, действующего на отдельные слои пермаллоя.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе предложена электродинамическая модель для описания МИ в многослойной пленочной структуре на основе пермаллоя. Распределение электромагнитных полей по толщине пленочной структуры и импеданс образца получены на основе совместного решения уравнений Максвелла и уравнения Ландау–Лифшица. Результаты моделирования были использованы для исследования влияния параметров пленочной структуры на величину эффекта МИ.

Проведенный анализ показал, что МИ возрастает при уменьшении числа слоев пермаллоя и соответствующем их толщине. Установлено, что значения проводимостей центрального немагнитного слоя и прослоек по-разному влияют на величину магнитоимпедансного эффекта. Для получения максимального отклика МИ для центрального слоя необходимо использовать высокопроводящие неферромагнитные материалы, тогда как немагнитные прослойки должны иметь проводимость, сравнимую с проводимостью пермаллоя. Кроме того, теоретически предсказано, что дальнейшее увеличение эффекта МИ может быть достигнуто при использовании прослоек из ферромагнитных материалов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 18-19-00090.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Knobel M., Vázquez M., Kraus L.* Giant magnetoimpedance // In: Handbook of Magnetic Materials. Ed. by K.H.J. Buschow. Amsterdam: Elsevier, 2003. V. 15. P. 497–563.
2. *Kurlyandskaya G., Levit V.* Magnetic Dynabeads® detection by sensitive element based on giant magnetoimpedance // Biosens. Bioelectron. 2005. V. 20. № 8. P. 1611–1616.
3. *Hika K., Panina L.V., Mohri K.* Magneto-impedance in sandwich film for magnetic sensor heads // IEEE Trans. Magn. 1996. V. 32. № 5. P. 4594–4596.
4. *Антонов А.С., Гадецкий С.Н., Грановский А.Б., Дьячков А.Л., Парамонов В.П., Перов Н.С., Прокошин А.Ф.,*

- Усов Н.А., Лагарьков А.Н. Гигантский магнитоимпеданс в аморфных и нанокристаллических мультислоях // ФММ. 1997. Т. 83. № 6. С. 60–71.
5. Panina L.V., Mohri K. Magneto-impedance in multilayer films // Sens. Actuators A. 2000. V. 81. № 1–3. P. 71–77.
 6. Sugita Y., Fujiwara H., Sato T. Critical thickness and perpendicular anisotropy of evaporated permalloy films with stripe domains // Appl. Phys. Lett. 1967. V. 10. № 8. P. 229–231.
 7. Svalov A.V., Aseguinolaza I.R., Garcia-Arribas A., Orue I., Barandiaran J.M., Alonso J., Fernandez-Gubieda M.L., Kurlyandskaya G.V. Structure and magnetic properties of thin permalloy films near the “transcritical” state // IEEE Trans. Magn. 2010. V. 46. № 2. P. 333–336.
 8. Kurlyandskaya G.V., Elbaile L., Alves F., Ahamada B., Barrué R., Svalov A.V., Vas'kovskiy V.O. Domain structure and magnetization process of a giant magnetoimpedance geometry FeNi/Cu/FeNi(Cu)FeNi/Cu/FeNi sensitive element // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. № 36. P. 6561–6568.
 9. Corrêa M.A., Bohn F., Chesman C., da Silva R.B., Viegas A.D.C., Sommer R.L. Tailoring the magnetoimpedance effect of NiFe/Ag multilayer // J. Phys. D: Appl. Phys. 2010. V. 43. № 29. P. 295004.
 10. García-Arribas A., Fernández E., Svalov A., Kurlyandskaya G.V., Barandiaran J.M. Thin-film magnetoimpedance structures with very large sensitivity // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 400. P. 321–326.
 11. Buznikov N.A., Kurlyandskaya G.V. Modeling of magnetoimpedance effect in nanostructured multilayered films // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1389. P. 012132.
 12. Marques M.S., Mori T.J.A., Schelp L.F., Chesman C., Bohn F., Corrêa M.A. High frequency magnetic behavior through the magnetoimpedance effect in CoFeB/(Ta, Ag, Cu) multilayered ferromagnetic thin films // Thin Solid Films. 2012. V. 520. № 6. P. 2173–2177.
 13. Mardani R. Fabrication of FM/NM/FM hetero-structure multilayers and investigation on structural and magnetic properties: application in GMI magnetic sensors // J. Supercond. Nov. Magn. 2020. V. 33. № 2. P. 503–509.
 14. Kraus L. Theory of giant magneto-impedance in the planar conductor with uniaxial magnetic anisotropy // Sens. Actuators A. 2003. V. 106. № 1–3. P. 187–194.
 15. Makhnovskiy D.P., Panina L.V. Size effect on magnetoimpedance in layered films // Sens. Actuators A. 2000. V. 81. № 1–3. P. 91–94.
 16. Sukstanskii A., Korenivski V., Gromov A. Impedance of a ferromagnetic sandwich strip // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. № 1. P. 775–782.
 17. Gromov A., Korenivski V., Haviland D., van Dover R.B. Analysis of current distribution in magnetic film inductors // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. № 8. P. 5202–5204.
 18. Fernández E., Svalov A.V., Kurlyandskaya G.V., García-Arribas A. GMI in nanostructured FeNi/Ti multilayers with different thicknesses of the magnetic layers // IEEE Trans. Magn. 2013. V. 49. № 1. P. 18–21.
 19. Chlenova A.A., Svalov A.V., Kurlyandskaya G.V., Volchkov S.O. Magnetoimpedance of FeNi-based asymmetric sensitive elements // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 415. P. 87–90.
 20. García-Arribas A., Combarro L., Goriena-Goikoetxea M., Kurlyandskaya G.V., Svalov A.V., Fernández E., Orue I., Feuchtwanger J. Thin-film magnetoimpedance structures onto flexible substrates as deformation sensors // IEEE Trans. Magn. 2017. V. 53. № 4. P. 2000605.
 21. Svalov A.V., Fernandez E., Garcia-Arribas A., Alonso J., Fdez-Gubieda M.L., Kurlyandskaya G.V. FeNi-based magnetoimpedance multilayers: Tailoring of the softness by magnetic spacers // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. № 16. P. 162410.
 22. Васьковский В.О., Савин П.А., Лепаловский В.Н., Рязанцев А.А. Многоуровневое межслойное взаимодействие в слоистых пленочных структурах // ФТТ. 1997. Т. 39. № 12. С. 2191–2194.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.226.2

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ФУНКЦИЯ СФЕРИЧЕСКОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ НАНОЧАСТИЦЫ

© 2021 г. А. А. Коваль^а, А. В. Коротун^а, *

^аНациональный университет “Запорожская политехника”, ул. Жуковского, 64, Запорожье, 69063 Украина

*e-mail: andko@zntu.edu.ua

Поступила в редакцию 28.08.2020 г.

После доработки 11.10.2020 г.

Принята к публикации 17.11.2020 г.

Исследовано взаимодействие электромагнитных волн со сферической металлической наночастицей. В рамках модели сферической потенциальной ямы бесконечной глубины с учетом размерной зависимости энергии Ферми получена формула для диэлектрического тензора и рассчитаны его диагональные компоненты. Результаты расчетов демонстрируют сильную размерную и частотную зависимость действительной и мнимой частей диэлектрической функции. Вычисления проведены для частиц Ag, Cu и Al.

Ключевые слова: металлическая наночастица, диэлектрический тензор, размерное квантование, энергия Ферми

DOI: 10.31857/S0015323021030104

ВВЕДЕНИЕ

Оптические свойства металлических наночастиц достаточно давно изучаются как теоретически, так и экспериментально [1–9]. Это обусловлено широким спектром их применения, в частности, при создании метаматериалов [10], в устройствах сверхбыстрой оптоэлектроники [11] и суперлинзах [12], а также для терапии рака [13].

Разработаны усовершенствованные методы получения и созданы методики исследования оптических свойств ансамблей малых металлических частиц [14, 15]. При этом получение идентичных по своим параметрам частиц все еще остается нерешенной задачей [16]. Однако исследование единичных структур спектроскопическими методами позволяет избежать усреднения и, как следствие, потери физической информации.

Известно, что свойства малых частиц и их ансамблей отличаются от свойств массивных тел. Так, при приближении размера частицы к фермиевской длине волны становится существенным квантование электронного спектра. Новые закономерности также наблюдаются в поглощении света малыми металлическими частицами. Исследования указывают на тот факт, что оптические свойства малых металлических частиц в значительной степени определяются их составом, структурой, размером и формой [1, 2, 5, 17, 18].

Диэлектрическая функция является важной физической величиной для изучения спектра оптического поглощения малых металлических частиц [2, 7, 19]. Расчет диэлектрической функции с

использованием теории линейного отклика представлен в работе [18]. Сравнение различных квантово-механических подходов [18, 20, 21], а также их применение к вычислению диэлектрической функции для систем пониженной размерности различной геометрии дано в [1].

Среди сравнительно недавних работ следует отметить [9], в которой были выполнены численные расчеты диэлектрической функции с использованием различных наборов собственных значений энергий для наночастиц серебра различных размеров и трех видов ограничивающего потенциала. Влияние размерного квантования на диэлектрическую проницаемость наночастиц металлов с использованием модели потенциальной ямы рассматривается в [22].

Целью настоящей работы является вычисление компонент диэлектрического тензора сферической металлической наночастицы. Для этого используется подход [2], адаптированный для ультратонких пленок и нитей в работе [23].

ЭНЕРГИЯ ФЕРМИ

Решение уравнения Шредингера для сферически симметричной прямоугольной потенциальной ямы бесконечной глубины

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & r > r_0 \\ 0, & r \leq r_0 \end{cases}$$

имеет следующий вид:

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (1)$$

Радиальная зависимость волновой функции описывается сферическими функциями Бесселя целого порядка:

$$R_{nl}(r) = C_{nl} j_l(k_{nl}r), \quad (2)$$

$$C_{nl} = \left\{ \int_0^{r_0} j_l^2(k_{nl}r) r^2 dr \right\}^{-1/2}, \quad (3)$$

$k_{nl} = \chi_{nl}/r_0$, где χ_{nl} – положительные нули сферической функции Бесселя l -го порядка, числа $n = 1, 2, \dots$ нумеруют корни функции Бесселя порядка l .

Шаровая функция описывается выражением

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} P_l^m(\cos\theta) e^{im\varphi}, \quad (4)$$

где $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$, $P_l^m(\cos\theta)$ – присоединенная функция Лежандра.

Приравнивая число заполненных состояний к числу электронов проводимости N , получим:

$$N = \int_0^{\epsilon_F} g(\epsilon) d\epsilon = 2 \int_0^{\epsilon_F} \sum_{n,l} \delta(\epsilon - \epsilon_{nl}) d\epsilon, \quad (5)$$

где $g(\epsilon) = 2 \sum_{n,l} \delta(\epsilon - \epsilon_{nl})$ – энергетическая плотность состояний 0D-системы, а уровни энергии определяются соотношением:

$$\epsilon_{nl} = \frac{\hbar^2}{2m_e} k_{nl}^2. \quad (6)$$

Для вычисления интеграла в (5) воспользуемся разложением δ -функции в ряд Фурье по синусам на конечном интервале $\epsilon \in (0, \epsilon_F)$ [24]:

$$\delta(\epsilon - \epsilon_{nl}) = \frac{2}{\epsilon_F} \sum_{\kappa=1}^{\infty} \sin \frac{\pi \kappa \epsilon}{\epsilon_F} \sin \frac{\pi \kappa \epsilon_{nl}}{\epsilon_F}. \quad (7)$$

Подставляя (7) в (5), учитывая, что

$$N = \bar{n} \Omega, \quad (8)$$

где \bar{n} – концентрация электронов проводимости, $\Omega = 4\pi r_0^3/3$ – объем частицы, получаем трансцендентное уравнение для определения энергии Ферми ϵ_F :

$$\bar{n} \Omega = \sum_{\kappa=1}^{\infty} \frac{4}{\pi \kappa} (1 - \cos \pi \kappa) \sum_{n,l} \sin \frac{\pi \kappa \epsilon_{nl}}{\epsilon_F}. \quad (9)$$

Предполагается, что концентрация электронов проводимости в наночастице такая же, что и в бес-

конечном металле. Суммирование выполняется по всем значениям n и l , для которых

$$\epsilon_{nl} = \frac{\hbar^2}{2m_e r_0^2} \chi_{nl}^2 \leq \epsilon_F. \quad (10)$$

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ТЕНЗОР

Связь между компонентами индукции D_μ и напряженности E_ν электрического поля для анизотропных систем имеет вид

$$D_\mu = \sum_\nu \epsilon_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \omega) E_\nu, \quad (11)$$

где $\epsilon_{\mu\nu}$ – диэлектрический тензор.

Используя выражение

$$\epsilon_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} + i \frac{4\pi}{\omega} \sigma_{\mu\nu}, \quad (12)$$

а также результаты [23], диэлектрический тензор можно представить как

$$\epsilon_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} - \frac{4\pi e^2}{m_e^2 \omega^2 \Omega} \sum_{i,j} \frac{f_i - f_j}{\epsilon_{ij} - \hbar\omega} \left\{ \langle j | e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \hat{p}_\mu | i \rangle - \frac{1}{2} \hbar q_\mu \langle j | e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | i \rangle \right\} \left\{ \langle i | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \hat{p}_\nu | j \rangle + \frac{1}{2} \hbar q_\nu \langle j | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | i \rangle \right\}. \quad (13)$$

Здесь $i = \sqrt{-1}$; m_e – масса электрона; $f_i = [\exp((\epsilon_i - \epsilon_F)/k_B T) + 1]^{-1}$ – коэффициент заполнения состояния с энергией ϵ_i ; $|i\rangle \equiv |n, l, m\rangle$, $\langle j| \equiv \langle n', l', m'|$ – векторы начального и конечного состояния; $\epsilon_{ij} = \epsilon_i - \epsilon_j$; T – температура. В дальнейшем будем считать $T = 0$.

Считаем, что волновой вектор лежит в плоскости xz , т.е. $q_y = 0$. Направив ось z вдоль направления распространения волны, получим $q_x = 0$, $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} = q_z z \approx r_0/\lambda \ll 1$ и

$$e^{\pm i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \approx 1 \pm iq_z z.$$

В нулевом приближении по малому параметру r_0/λ выражение для диэлектрической функции принимает вид:

$$\epsilon_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} - \frac{4\pi e^2}{m_e^2 \omega^2 \Omega} \sum_{i,j} \frac{f_i - f_j}{\epsilon_{ij} - \hbar\omega} \langle j | \hat{p}_\mu | i \rangle \langle i | \hat{p}_\nu | j \rangle. \quad (14)$$

Преобразовывая (14) путем почленного деления на $\epsilon_{ij} - \hbar\omega$ под знаком суммы и последующей перестановки индексов начального и конечного состояний во втором слагаемом, получаем

$$\epsilon_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} - \frac{4\pi e^2}{m_e^2 \omega^2 \Omega} \times \sum_{i,j} f_i \left\{ \frac{\langle j | \hat{p}_\mu | i \rangle \langle i | \hat{p}_\nu | j \rangle}{\epsilon_{ij} - \hbar\omega} + \frac{\langle j | \hat{p}_\mu | i \rangle^* \langle i | \hat{p}_\nu | j \rangle^*}{\epsilon_{ij} + \hbar\omega} \right\}. \quad (15)$$

Матричные элементы различных проекций оператора импульса можно представить следующим образом

$$\langle j | \hat{p}_\mu | i \rangle = \begin{cases} -i\hbar\delta_{mm'} \{ \mathcal{G}_{(-)} \mathcal{L}_{(1)} \delta_{l-1,l'} - \mathcal{G}_{(+)} \mathcal{L}_{(2)} \delta_{l+1,l'} \}, & \mu = z; \\ -i \frac{\hbar}{2} \{ \mathcal{G}_{(-)} \mathcal{M}_{(-)} \delta_{l-1,l'} + \mathcal{G}_{(+)} \mathcal{N}_{(-)} \delta_{l+1,l'} \}, & \mu = x; \\ -i \frac{\hbar}{2} \{ \mathcal{G}_{(-)} \mathcal{M}_{(+)} \delta_{l-1,l'} + \mathcal{G}_{(+)} \mathcal{N}_{(+)} \delta_{l+1,l'} \}, & \mu = y, \end{cases} \quad (16)$$

где $\mathcal{G}_{(\mp)} = k_{nl} C_{ml} C_{n',l'+1} \int_0^{r_0} j_{l \mp 1}(k_{n',l'+1} r) j_{l \mp 1}(k_{nl} r) r^2 dr$,

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{(1)} &= \sqrt{\frac{(l-m)(l+m)}{(2l-1)(2l+1)}}, \\ \mathcal{L}_{(2)} &= \sqrt{\frac{(l-m+1)(l+m+1)}{(2l+1)(2l+3)}}, \\ \mathcal{M}_{(\mp)} &= \mathcal{F}_{(-)}^{(1)} \delta_{m+1,m'} \mp \mathcal{F}_{(+)}^{(1)} \delta_{m-1,m'}, \\ \mathcal{N}_{(\mp)} &= \mathcal{F}_{(+)}^{(2)} \delta_{m+1,m'} \mp \mathcal{F}_{(-)}^{(2)} \delta_{m-1,m'}, \\ \mathcal{F}_{(\mp)}^{(1)} &= \sqrt{\frac{(l \mp m - 1)(l \mp m)}{(2l-1)(2l+1)}}, \\ \mathcal{F}_{(\mp)}^{(2)} &= \sqrt{\frac{(l \mp m + 1)(l \mp m + 2)}{(2l+1)(2l+3)}} \end{aligned}$$

и $\delta_{\mu\nu}$ – символ Кронекера.

Правила отбора для проекции оператора импульса на ось z имеют вид:

$$\Delta m = m - m' = 0, \quad \Delta l = l - l' = \pm 1;$$

для проекции оператора импульса на оси x и y

$$\Delta m = m - m' = \pm 1, \quad \Delta l = l - l' = \pm 1.$$

Вследствие специфического вида матричного элемента $\langle j | \hat{p}_z | i \rangle$ сумма в выражении (14) обращается в нуль, если $\mu = z$ или $\nu = z$. Поэтому

$$\epsilon_{xz} = \epsilon_{zx} = \epsilon_{yz} = \epsilon_{zy} = 0. \quad (17)$$

Диагональные компоненты диэлектрического тензора:

$$\epsilon_{\mu\mu} = 1 - \frac{8\pi e^2 \hbar^2}{m_e^2 \Omega} \sum_{i,j} \frac{f_i}{\epsilon_{ij} (\epsilon_{ij}^2 - \hbar^2 \omega^2)} |\langle j | \hat{p}_\mu | i \rangle|^2, \quad (18)$$

где индекс $\mu = x, y, z$. Поглощение учитывается посредством замены $\omega \rightarrow \omega + i/\tau$ в выражении для диэлектрической функции (18), где τ – время релаксации. Это приводит к локальному несохранению числа электронов. Во избежание этого используют комплексную диэлектрическую функ-

цию $\bar{\epsilon}(\omega, \tau)$ [2], действительная и мнимая части которой определяются как:

$$\text{Re } \bar{\epsilon}(\omega, \tau) = \text{Re } \epsilon(\omega + i/\tau) - \frac{1}{\omega\tau} \text{Im } \epsilon(\omega + i/\tau), \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \text{Im } \bar{\epsilon}(\omega, \tau) &= \text{Im } \epsilon(\omega + i/\tau) + \\ &+ \frac{1}{\omega\tau} [\text{Re } \epsilon(\omega + i/\tau) - 1]. \end{aligned} \quad (20)$$

В результате подстановки (18) в (19) и (20) получаем:

$$\text{Re } \bar{\epsilon}_{\mu\mu}(k_\omega, k_\tau) = 1 - \frac{4k_p^4}{\hbar^2 N} \Phi_{(-)}, \quad (21)$$

$$\text{Im } \bar{\epsilon}_{\mu\mu}(k_\omega, k_\tau) = -\frac{4k_p^4 k_\tau^2}{\hbar^2 N k_\omega^2} \Phi_{(+)},$$

$$\begin{aligned} \Phi_{(\mp)} &= \sum_{n,l,m,n'} \frac{f_{nlm} |\langle j | \hat{p}_\mu | i \rangle|^2}{k_{nl}^2 - k_{n'l'}^2} \times \\ &\times \frac{(k_{nl}^2 - k_{n'l'}^2)^2 \mp k_\omega^4 \mp k_\tau^4}{\left[(k_{nl}^2 - k_{n'l'}^2)^2 - k_\omega^4 + k_\tau^4 \right]^2 + 4k_\omega^4 k_\tau^4}, \end{aligned} \quad (22)$$

где $k_p^2 = 2m_e \omega_p / \hbar$, $k_\omega^2 = 2m_e \omega / \hbar$, $k_\tau^2 = 2m_e / \hbar \tau$, $\omega_p^2 = 4\pi e^2 \bar{n} / m_e$ и в качестве аппроксимации коэффициента заполнения использована ступенчатая функция $f_{nlm} = \Theta(\epsilon_F - \epsilon_{nlm})$.

Несложно заметить, что при фиксированном направлении поляризации суммирование в (22) по всем m (и m') не зависит от направления. Согласно этому:

$$\begin{aligned} \sum_m |z_{nlm}^{n',l-1,m}|^2 &= \mathcal{G}_{(-)}^2 \sum_{m=-l}^l \frac{(l-m)(l+m)}{(2l-1)(2l+1)} = \frac{l}{3} \mathcal{G}_{(-)}^2; \\ \sum_m |z_{nlm}^{n',l+1,m}|^2 &= \mathcal{G}_{(+)}^2 \sum_{m=-l}^l \frac{(l-m+1)(l+m+1)}{(2l+1)(2l+3)} = \\ &= \frac{l+1}{3} \mathcal{G}_{(+)}^2; \quad \sum_m |x_{nlm}^{n',l-1,m+1}|^2 + |x_{nlm}^{n',l-1,m-1}|^2 = \mathcal{G}_{(-)}^2 \times \\ &\times \sum_{m=-l}^l \frac{1}{2} \left(\frac{(l-m-1)(l-m)}{(2l-1)(2l+1)} + \frac{(l+m-1)(l+m)}{(2l-1)(2l+1)} \right) = \\ &= \frac{l}{3} \mathcal{G}_{(-)}^2; \quad \sum_m |x_{nlm}^{n',l+1,m+1}|^2 + |x_{nlm}^{n',l+1,m-1}|^2 = \mathcal{G}_{(+)}^2 \times \\ &\times \sum_{m=-l}^l \frac{1}{2} \left(\frac{(l+m+1)(l+m+2)}{(2l+1)(2l+3)} + \right. \\ &\left. + \frac{(l-m+1)(l-m+2)}{(2l+1)(2l-3)} \right) = \frac{l+1}{3} \mathcal{G}_{(+)}^2. \end{aligned}$$

Тогда квадрат матричного элемента проекции оператора импульса (16) также не зависит от направления и имеет вид:

$$|\langle j | \hat{p}_\mu | i \rangle|^2 = \frac{\hbar^2}{3} \{ l^2 \mathcal{G}_{(-)}^2 \delta_{l-1,l'} + (l+1)^2 \mathcal{G}_{(+)}^2 \delta_{l+1,l'} \}. \quad (23)$$

Выражение для недиагональных компонент ϵ_{xy} и ϵ_{yx} следует из (15):

$$\epsilon_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} - \frac{4\pi e^2}{m_e^2 \omega^2 \Omega} \times \sum_{i,j} f_i \left\{ \frac{\langle j | \hat{p}_x | i \rangle \langle i | \hat{p}_y | j \rangle}{\epsilon_{ij} \mp \hbar\omega} + \frac{\langle j | \hat{p}_x | i \rangle^* \langle i | \hat{p}_y | j \rangle^*}{\epsilon_{ij} \pm \hbar\omega} \right\}. \quad (24)$$

Верхний знак соответствует $\mu = x, \nu = y$, нижний знак $-\mu = y, \nu = x$.

Анализ (24) показывает, что для каждого орбитального числа l происходит суммирование как по положительным, так и по отрицательным значениям m (и m'). Вследствие этого произведение матричных элементов обращается в нуль и

$$\epsilon_{xy} = \epsilon_{yx} = 0. \quad (25)$$

Таким образом, все недиагональные компоненты диэлектрического тензора в нулевом порядке разложения по параметру r_0/λ равны нулю, а сам диэлектрический тензор вырождается в скаляр.

В дальнейшем для расчета диагональной компоненты диэлектрического тензора используются формулы (21), (22) с учетом выражения (23) для квадрата матричного элемента проекции оператора импульса.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вычисления проведены для наночастиц Ag, Cu и Al со значениями электронных концентраций $\bar{n} = (4\pi r_s^3/3)^{-1}$, где r_s – среднее расстояние между электронами. Значения r_s и τ для различных металлов приведены в табл. 1.

На рис. 1 представлены частотные зависимости $\text{Re} \bar{\epsilon}_{\mu\mu}$ и $\text{Im} \bar{\epsilon}_{\mu\mu}$ для наночастиц Cu различных радиусов. Пики соответствуют переходам между уровнями размерного квантования. В наночастицах с малым радиусом число подзон, заполненных электронами полностью или частично, невелико. Как следствие, количество пиков также невелико. С увеличением радиуса все пики смещаются в область меньших частот, расстояния между ними уменьшаются, и пики начинают сливаться друг с другом. Это обусловлено тем, что с увеличением радиуса влияние квантовых эффектов нивелируется, а размерные осцилляции исчезают.

Определим для наночастицы Cu положение пика $\text{Im} \bar{\epsilon}_{\mu\mu}$ имеющего наибольшую высоту. Вы-

Таблица 1. Параметры металлов [25]

Металл	r_s/a_0	$\tau, 10^{-14} \text{ с}$	$\hbar/\tau, \text{ эВ}$
Ag	3.02	4.0	0.016
Cu	2.67	2.7	0.024
Al	2.07	0.8	0.082

сота пиков пропорциональна квадрату матричного элемента оператора \hat{p}_μ , а сам матричный элемент имеет максимальную величину при $n' = n$, так как соответствующий интеграл в (22) при этом условии принимает максимальное значение. Таким образом, максимальное значение $\text{Im} \bar{\epsilon}_{\mu\mu}$ достигается при $l = 0$ и $n' = n = n_F$. Считая $k_F \approx k_{F_0} = (3\pi^2 \bar{n})^{1/3}$, получаем, что для $r_0 = 1 \text{ нм}$ число $n_F \approx k_{F_0} r_0 / \pi = 4$. В результате имеем

$$\hbar\omega_{\text{max}} = \frac{\hbar^2 (k_{4,1}^2 - k_{4,0}^2)}{2m_e} = \frac{\hbar^2 (\chi_{4,1}^2 - \chi_{4,0}^2)}{2m_e r_0^2} = 1.49 \text{ эВ}.$$

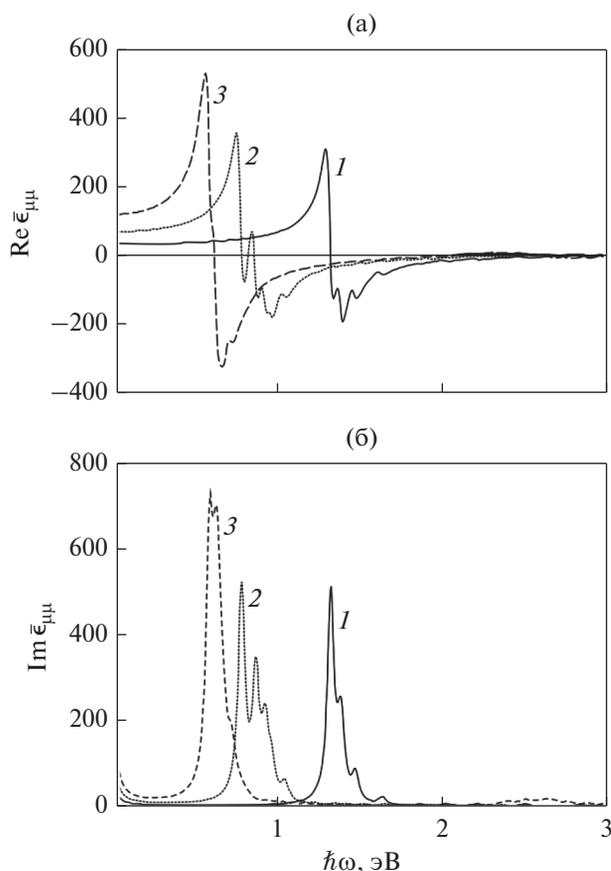


Рис. 1. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей диагональной компоненты $\epsilon_{\mu\mu}$ диэлектрического тензора наночастицы Cu с различными значениями радиуса: 1 – $r_0 = 1 \text{ нм}$; 2 – $r_0 = 1.5 \text{ нм}$; 3 – $r_0 = 2 \text{ нм}$.

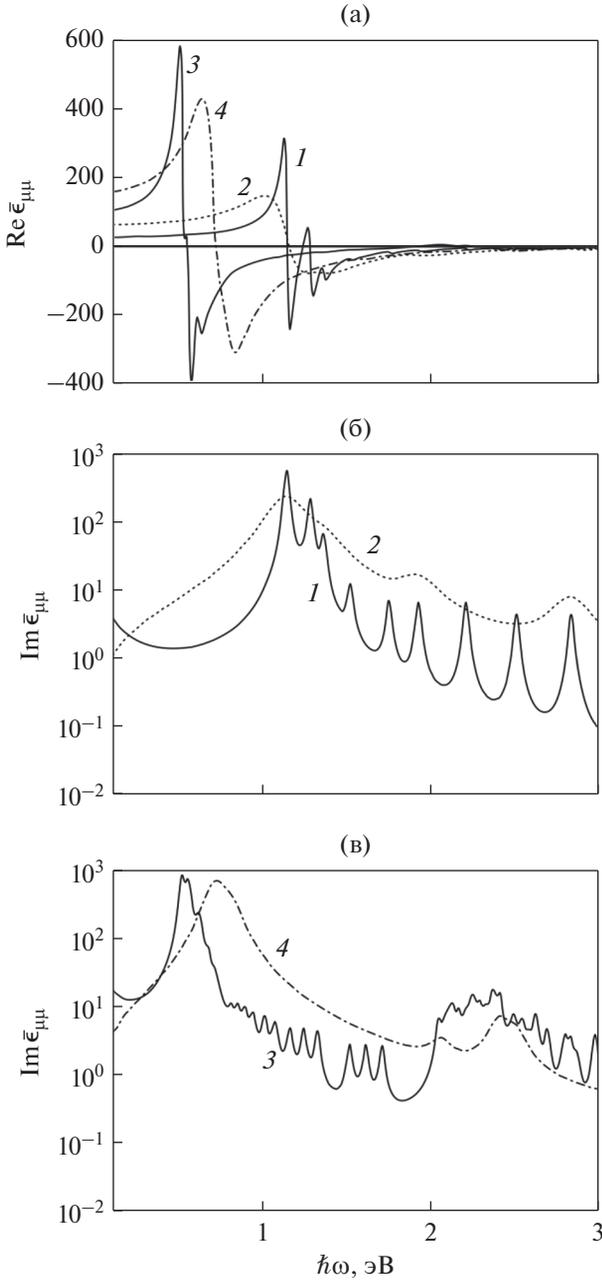


Рис. 2. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б, в) частей диагональной компоненты $\epsilon_{\mu\nu}$ наночастицы Ag рассчитанные по формулам (21), (22) (сплошные линии); пунктирные линии – результаты, взятые из работы [9]. Кривые 1, 2 соответствуют $r_0 = 1$ нм; 3, 4 – $r_0 = 2$ нм.

Ошибка примерно в 10% связана с предположением о равномерности распределения уровней.

Оценим теперь величину $\text{Im } \bar{\epsilon}_{\mu\nu}$ при $\hbar\omega_{\max} = 1.49$ эВ. Принимая во внимание, что

$$|\langle j | \hat{p}_\mu | i \rangle|^2 \cong \frac{\hbar^2 k_{F_0}^2}{3} (2l + 1), \quad (26)$$

используя выражения (21), (22) с учетом того, что $k_{nl}^2 - k_{n'l'}^2 \cong k_\omega^2$, $k_\tau \ll k_\omega$, получаем

$$\text{Im } \bar{\epsilon}_{\mu\nu} \cong \frac{2k_p^4}{\hbar^2 N k_\omega^4 k_\tau^2} \sum_{i,j} f_i |\langle j | \hat{p}_\mu | i \rangle|^2. \quad (27)$$

Подставим (26) в (27):

$$\text{Im } \bar{\epsilon}_{\mu\nu} \cong \frac{8m_e e^2}{\hbar^2 r_0^3} \frac{k_{F_0}^2}{k_\omega^4 k_\tau^2} \sum_l (2l + 1) \approx 450.$$

Указанная величина хорошо согласуется с данными вычислений, приведенными на рис. 1 (первый максимум на кривой 1).

Рисунок 1 демонстрирует важный факт неотрицательности $\text{Im } \bar{\epsilon}_{\mu\nu}$ во всем исследуемом частотном диапазоне, в то время как $\text{Re } \bar{\epsilon}_{\mu\nu}$ является знакопеременной функцией частоты.

На рис. 2 приведено сравнение результатов расчетов $\text{Re } \bar{\epsilon}_{\mu\nu}$ и $\text{Im } \bar{\epsilon}_{\mu\nu}$ с результатами работы [9], в которой использован подход, предложенный в [21].

Следует отметить, что полученные результаты качественно подобны, с тем отличием, что количество экстремумов, рассчитанных по формулам (21), (22), больше, чем в работе [9]. Это связано с тем, что в работе [9] используется вместо $\tau = \tau_{\text{bulk}}$ эффективное время релаксации $\tau_{\text{eff}}^{-1} = \tau_{\text{bulk}}^{-1} + \tau_s^{-1}$, где величина $\tau_s^{-1} = \mathcal{A} v_F / r_0$ определяется эффектами поверхностного рассеяния. Однако поверхностное рассеяние учтено при решении квантово-механической задачи о движении электрона в сферически симметричной потенциальной яме. Как показали авторы работы [2], уже само наложение граничных условий на волновые функции электрона приводит к классическому выражению $\mathcal{A} v_F / r_0$. Поэтому введение поверхностного рассеяния, определяющего собственные состояния частицы, является нецелесообразным.

Положение пика для наночастицы Ag может быть найдено таким же способом, как ранее было определено для наночастицы Cu, с тем отличием, что теперь $n_F = 3$. Тогда при $r_0 = 1$ нм

$$\hbar\omega_{\max} = \frac{\hbar^2 (\chi_{3,1}^2 - \chi_{3,0}^2)}{2m_e r_0^2} = 1.15 \text{ эВ},$$

что с хорошей точностью соответствует результатам расчетов, приведенным на рис. 2б.

Сравним результаты расчетов диэлектрической функции металлических наночастиц с аналогичными результатами для тонких металлических нитей [23]. Для нити радиусом ρ_0 при $\alpha = x, y$ квадрат

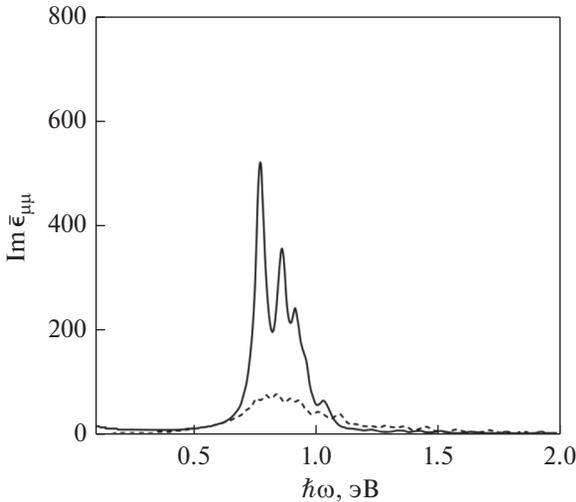


Рис. 3. Частотные зависимости мнимой части диагональной компоненты $\epsilon_{\mu\mu}$ наночастицы (сплошная линия) и нанонити (пунктирная линия) Cu радиусом $r_0 = \rho_0 = 1.5$ нм.

матричного элемента проекции оператора импульса имеет вид

$$|\langle j | \hat{p}_\alpha | i \rangle|^2 = \frac{\hbar^2}{4} \delta_{pp'} \{ \mathcal{F}_{(-)}^2 \delta_{m-1, m'} + \mathcal{F}_{(+)}^2 \delta_{m+1, m'} \},$$

$$\mathcal{F}_{(\mp)} = k_{mn} C_{mn} C_{m\mp 1, n'} \int_0^{\rho_0} I_{m\mp 1}(k_{m\mp 1, n} \rho) I_{m\mp 1}(k_{mn} \rho) \rho d\rho,$$

где $C_{mn} = \frac{\sqrt{2}}{\rho_0 |I'_m(k_{mn} \rho_0)|}$, $k_{mn} = a_{mn} / \rho_0$, a_{mn} – поло-

жительные нули цилиндрической функции Бесселя m -го порядка $I_m(\xi)$, $n = 1, 2, \dots$

На рис. 3 представлены результаты расчета частотных зависимостей $\text{Im } \bar{\epsilon}_{\mu\mu}$ для наночастицы и нити Cu. Отличия в положении и величине пиков объясняется разными энергетическими спектрами 0D и 1D-систем. После пересчета в 0D-системе остается суммирование по квантовым числам n и l , а в случае 1D-системы это n и m . Считая, что

$$\sum_p 1 \cong \frac{2L}{\pi} k_{F_0} \text{ и } |\langle m' n' | \hat{p}_\alpha | mn \rangle|^2 \cong \frac{1}{4} \hbar^2 k_{F_0}^2, \text{ получим}$$

$$\frac{\text{Im } \bar{\epsilon}_{\mu\mu}^{\text{sphere}}}{\text{Im } \bar{\epsilon}_{\alpha\alpha}^{\text{wire}}} \cong \frac{\Omega_{0D}^{-1} \sum_{i,j} |\langle n' l' | \hat{p}_\alpha | nl \rangle|^2}{\Omega_{1D}^{-1} \sum_{i,j} |\langle m' n' | \hat{p}_\alpha | mn \rangle|^2 \sum_p 1} = \frac{\pi \sum_l (2l+1)}{2r_0 k_{F_0}}.$$

Для Cu при $r_0 = \rho_0 = 1.5$ нм и $k_{F_0} \cong 1.36 \times 10^{10} \text{ м}^{-1}$ ($n_F = 6$; $l = 0 \dots n_F - 1$) имеем

$$\text{Im } \bar{\epsilon}_{\mu\mu}^{\text{sphere}} / \text{Im } \bar{\epsilon}_{\alpha\alpha}^{\text{wire}} \cong 2.8,$$

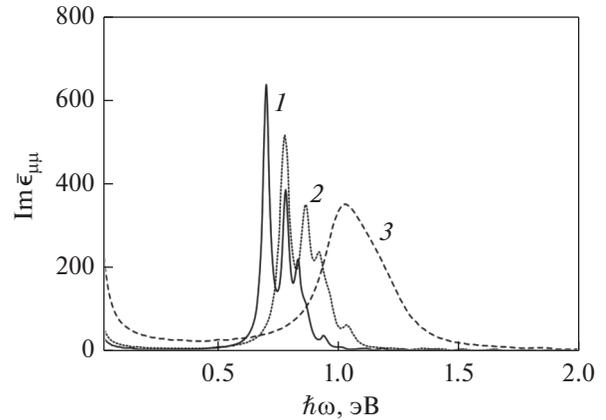


Рис. 4. Зависимость мнимой части диагональной компоненты $\epsilon_{\mu\mu}$ диэлектрического тензора для наночастиц различных металлов: 1 – Ag; 2 – Cu; 3 – Al.

что с достаточной точностью соответствует результатам расчетов.

Частотные зависимости мнимой части диэлектрической функции для различных металлов при фиксированном значении радиуса частицы ($r_0 = 1.5$ нм) приведены на рис. 4. Полученные результаты имеют качественно и количественно разный характер для частиц Ag, Cu и Al. Так, в случае наночастиц Ag и Cu, в отличие от Al, имеют место сильные осцилляции $\text{Im } \bar{\epsilon}_{\mu\mu}$ практически во всем рассматриваемом частотном диапазоне. Такой характер зависимости объясняется отличиями во времени релаксации электронов различных металлов. Для Al время релаксации наименьшее, поэтому и ширина пиков – наибольшая.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введен диэлектрический тензор для сферических металлических наночастиц и вычислены его диагональные компоненты с использованием разложения по степеням r_0/λ . Проанализирована эволюция частотных зависимостей действительной и мнимой частей диэлектрической функции при вариации радиуса. Показано, что действительные части являются знакопеременными функциями частоты, в то время как мнимые части неотрицательны во всем исследуемом диапазоне частот. Установлено, что с увеличением радиуса наночастицы максимумы действительной и мнимой частей компонент диэлектрического тензора смещаются в область меньших частот, а сами максимумы сливаются друг с другом, что связано с увеличением количества уровней размерного квантования, а следовательно, и числа возможных переходов между ними.

Расчеты компонент диэлектрического тензора выполнены для частиц Ag, Cu и Al. Отличия в характере частотных зависимостей наночастиц различных металлов обусловлены отличиями в значениях времени релаксации электронов проводимости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ruppin R., Yatom H.* Size and shape effects on the broadening of the plasma resonance absorption in metals // *Phys. Stat. Sol. B.* 1976. V. 74. P. 647–654.
2. *Wood D.M., Ashcroft N.W.* Quantum size effects in the optical properties of small metallic particles // *Phys. Rev. B.* 1982. V. 25. P. 6255–6274.
3. *Kreibig U., Genzel L.* Optical absorption of small metallic particles // *Surf. Sci.* 1985. V. 156. P. 678–700.
4. *Klar T., Perner M., Grosse S., von Plessen G., Spirkl W., Feldmann J.* Surface-plasmon resonances in single metallic nanoparticles // *Phys. Rev. Lett.* 1988. V. 80. P. 4249–4252.
5. *Томчук П.М., Томчук Б.П.* Оптическое поглощение малых металлических частиц // *ЖЭТФ.* 1997. Т. 112. №2. С. 661–678.
6. *Serota R.A., Goodman B.* Quantum absorption in small metal particles // *Mod. Phys. Lett. B.* 1999. V. 13. P. 969–976.
7. *Ivanyuk F.A.* Dielectric function of metal clusters: Finite-size effects and the macroscopic limit // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 77. id. 155425.
8. *Govyadinov A.A., Panasyuk G.Y., Schotland J.C., Markel V.A.* Theoretical and numerical investigation of the size dependent optical effects in metal nanoparticles // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 84. id.155461.
9. *Zapata-Herrera M., Camacho A.S., Ramírez H.Y.* Influence of the confinement potential on the size-dependent optical response of metallic nanometric particles // *Comput. Phys. Comm.* 2018. V. 227. P. 1–8.
10. *Shalaev V.M.* Optical negative-index metamaterials // *Nat. Photonics.* 2007. V. 1. P. 41–48.
11. *MacDonald K.F., Sámsón Z.L., Stockman M.I., Zheludev N.I.* Ultrafast active plasmonics // *Nat. Photonics.* 2009. V. 3. P. 55–58.
12. *Nielsen R.B., Thoreson M.D., Chen W., Kristensen A., Hvam J.M., Shalaev V.M., Boltasseva A.* Toward superlensing with metal–dielectric composites and multilayer // *Appl. Phys. B.* 2010. V. 100. P. 93–100.
13. *Huang X., Jain P.K., El-Sayed I.H., El-Sayed M.A.* Gold nanoparticles: interesting optical properties and recent applications in cancer diagnostics and therapy // *Nanomedicine.* 2007. V. 2. P. 681–693.
14. *Freeman R.G., Grabar K.C., Allison K.J., Bright R.M., Davis J.A., Guthrie A.P., Hommer M.B., Jackson M.A., Smith P.C., Walter D.G., Natan M.J.* Self-assembled metal colloid monolayers: an approach to SERS substrates // *Science.* 1995. V. 267. P. 1629–1632.
15. *Andres R.P., Bielefeld J.D., Henderson J.I., Janes D.B., Kolagunta V.R., Kubiak C.P., Mahoney W.J., Osifchin R.G.* Self-assembly of a two-dimensional superlattice of molecularly linked metal clusters // *Science.* 1996. V. 273. P. 1690–1693.
16. *Балыкин В.И., Мелентьев П.Н.* Оптика и спектроскопия единичной плазмонной наноструктуры // *УФН.* 2018. Т. 188. №2. С. 143–168.
17. *Коротун А.В., Коваль А.А.* Диэлектрический тензор металлической нанопроволочки с эллиптическим сечением // *ФММ.* 2019. Т. 120. №7. С. 675–680.
18. *Kawabata A., Kubo R.* Electronic properties of fine metallic particles. II. Plasma resonance absorption // *J. Phys. Soc. Japan.* 1966. V. 21. P. 1765–1772.
19. *Huang W.C., Lue J.T.* Quantum size effect on the optical properties of small metallic particles // *Phys. Rev. B.* 1994. V. 49. P. 17279–17285.
20. *Sander L.* Quantum theory of perpendicular electrical conductivity in a thin metallic film // *J. Phys. Chem. Solids.* 1968. V. 29. P. 291–294.
21. *Cini M., Ascarelli P.* Quantum size effects in metal particles and thin films by an extended RPA // *J. Phys. F.* 1974. V. 4. P. 1998–2008.
22. *Blackman G.N., Genov D.A.* Bounds on quantum confinement effects in metal nanoparticles // *Phys. Rev. B.* 2018. V. 97. id. 115440.
23. *Kurbatsky V.P., Pogosov V.V.* Optical conductivity of metal nanofilms and nanowires: The rectangular-box model // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 81. id. 155404.
24. *Korotun A.V.* Size dependence of the Fermi energy of spherical metal nanocluster // *J. Nano- Electron. Phys.* 2015. V. 7. № 3. id. 03028.
25. *Ашкрофт Н., Мермин Н.* Физика твердого тела. М.: Мир, 1979. Т. 1. 400 с.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.295:536.424.1

БЕЙНИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ

© 2021 г. А. В. Добромыслов*

Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

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

Поступила в редакцию 24.04.2020 г.

После доработки 02.11.2020 г.

Принята к публикации 06.11.2020 г.

На особенности и условия протекание бейнитных (промежуточных) превращений в титановых сплавах оказывает влияние большое количество факторов: тип диаграммы состояния, положение эвтектоидной температуры, эвтектоидный состав, температура начала мартенситного превращения и скорость протекания диффузионных процессов. В обзоре проведен детальный анализ изменения этих факторов в зависимости от положения легирующих металлов в периодической системе элементов и отмечено их влияние на протекание бейнитных превращений. Рассмотрены основные реакции, влияющие на протекание бейнитных превращений, даны основные схемы, по которым происходит образование бейнитных (промежуточных) структур в титановых сплавах. Рассмотрены кристаллографические особенности бейнитных структур, и дана классификация интерметаллидов, образующихся в титановых сплавах в процессе формирования бейнитных структур. В обзоре приводятся экспериментальные данные, относящиеся к особенностям формирования бейнитных (промежуточных) структур в большом классе титановых сплавов с легирующими металлами 5–11 групп периодической системы элементов (сплавы Ti–V, Ti–Nb, Ti–Ta, Ti–Cr, Ti–Mo, Ti–W, Ti–Mn, Ti–Re, Ti–Fe, Ti–Ru, Ti–Os, Ti–Rh, Ti–Co, Ti–Ni, Ti–Pd, Ti–Cu, Ti–Ag, Ti–Au).

Ключевые слова: бейнитные превращения, титановые сплавы, *d*-металлы, интерметаллиды, периодическая система элементов

DOI: 10.31857/S0015323021030049

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на огромное количество работ, посвященных изучению бейнитных превращений в сталях, сплавах на основе меди и титана, природа бейнитного превращения в полной мере еще не выяснена [1–6]. Существующие в литературе различные точки зрения на механизм бейнитного превращения противоречивы, подчас диаметрально противоположны. Авторы для их обоснования часто используют несущественные факторы и высказывают не вполне обоснованные предположения, как например, о возможности протекания бейнитного превращения в чистых металлах [7] или существование нескольких механизмов бейнитного превращения [6]. В значительной степени это связано с тем обстоятельством, что обнаружение и изучение бейнитного превращения проводилось, главным образом, на сталях.

В настоящее время практически нет ни одного определения, которое могло бы полностью передать смысл бейнитного превращения. В соответствующих разделах металловедения это превращение в основном определяется как превращение промежуточное между мартенситным и перлитным превращением. Конечно, такое определение

не передает истинную суть бейнитного превращения.

Довольно часто протекание бейнитного превращения связывают со специфическими особенностями железных сплавов, а именно, с наличием углерода, высокой скоростью диффузии атомов углерода в железных сплавах, и особенностями механизма роста бейнитной структуры. В настоящее время совершенно ясно, что бейнитное превращение имеет более сложный характер. Такое превращение встречается в различных сплавах, таких как титановые сплавы [8–12], циркониевые сплавы [13–16] и медные сплавы [17, 18]. Однако сразу же следует отметить, что характер бейнитного превращения в медных сплавах отличается от того, что мы наблюдаем в железных, титановых и циркониевых сплавах. Во всех этих сплавах это явление практически идентично и отличается только условиями протекания, определяемыми типом диаграмм состояния и интенсивностью диффузионных процессов.

Понятие “бейнит” было введено для описания микроструктуры стали, состоящей из феррита и карбида, которые являются продуктами распада аустенита в сталях. Для различения морфологии

бейнита, формирующегося при высоких и при низких температурах, были использованы термины “верхний бейнит” и “нижний бейнит”. Позже проблеме образования бейнита в сталях было посвящено большое количество работ и дискуссий [3, 19]. В настоящее время общепринятой точкой зрения считается, что верхний бейнит состоит из реек (или пластин) феррита с находящимися между ними выделениями карбида, в то время как нижний бейнит состоит из блоков ферритных пластин, в которых большинство карбидов ориентировано в одном направлении [5]. В отличие от этого, изучению бейнитных превращений в титановых и особенно в циркониевых сплавах посвящено относительно мало работ.

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ БЕЙНИТА

Протекание бейнитных превращений в сплавах не связано ни с типом легирующего металла, ни с его кристаллической структурой. Для его протекания необходимо выполнение двух условий: наличие полиморфного превращения в основном металле и возможность протекания эвтектоидной реакции. Такая ситуация кроме сталей реализуется в сплавах титана, циркония, урана и плутония. Во всех этих сплавах могут протекать бейнитные превращения, поскольку при охлаждении их из высокотемпературной области со скоростями недостаточно высокими для предотвращения распада высокотемпературной фазы на смесь равновесных фаз образование промежуточных (бейнитных) структур становится одним из основных способов реализации эвтектоидного превращения. Поскольку в бейнитном превращении одновременно присутствуют черты как диффузионного, так и бездиффузионного превращения, то характер образующихся структур должен зависеть как от особенностей стабильной диаграммы состояния соответствующей бинарной системы, так и от ее положения относительно метастабильной диаграммы, определяемой наличием полиморфизма. Поэтому к факторам, которые будут определять особенности протекания бейнитного превращения в сплавах, наряду со скоростью охлаждения, следует отнести эвтектоидную температуру, значение эвтектоидного состава, положение температуры начала мартенситного превращения M_n и скорость протекания диффузионных процессов [20].

В отличие от сталей, в титановых сплавах все эти параметры изменяются в более широких пределах. Поэтому титановые сплавы являются наиболее удобными объектами для изучения бейнитного превращения. Это определяется тем, что титан в силу своего благоприятного расположения в периодической системе элементов образует диаграммы состояния (моно) эвтектоидного типа практически со всеми d -металлами 5–11 групп. Кроме того, значения эвтектоидной температу-

ры, эвтектоидного состава, положение M_n и скорость протекания диффузионных процессов во всех этих системах закономерно изменяются в зависимости от положения легирующего металла в периодической системе элементов. Поэтому полный учет этих факторов позволит лучше понять весь спектр промежуточных реакций, протекающих при охлаждении титановых сплавов из высокотемпературной β -области.

ВЛИЯНИЕ d -МЕТАЛЛОВ НА ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ СО СТОРОНЫ ТИТАНА

Физически формирование всех диаграмм состояния бинарных титановых сплавов с d -металлами со стороны титана определяется двумя факторами: изменением положения температуры β -транзуса при изменении содержания легирующего компонента в сплаве и изменением положения кривой расслоения β -фазы в зависимости от типа легирующего металла. Одновременное влияние этих двух факторов приводит к появлению следующих типов диаграмм состояния (рис. 1).

При низком положении кривой расслоения β -фазы (вблизи комнатной температуры или ниже) формируются диаграммы состояния с двухфазной областью (рис. 1а), в которой протекает только $\beta \rightarrow \alpha_{\text{обедн}} + \beta_{\text{обог}}$ -превращение. Раньше его называли β -изоморфным превращением, так как считали, что оно может протекать только с металлами, имеющими ОЦК решетку [21–23]. В настоящее время обнаружено, что такое превращение может протекать и с легирующими металлами, имеющими ГЦК и ГПУ структуру [10]. К сплавам с таким типом диаграмм состояния принадлежат следующие сплавы Ti–Nb, Ti–Ta, Ti–Re, Ti–Os, Ti–Ru и Ti–Rh.

При поднятии купола расслоения $\beta_1 + \beta_2$ в область более высоких температур формируются диаграммы состояния с монотектоидным превращением (Ti–Mo, Ti–W, Ti–V) (рис. 1б), а при соприкосновении купола расслоения с кривой ликвидуса формируются диаграммы состояния эвтектоидного типа (Ti–Fe, Ti–Co, Ti–Ni, Ti–Cu, Ti–Pd, Ti–Ir, Ti–Pt и Ti–Cu) (рис. 1в). Присутствие или отсутствие (моно) эвтектоидных превращений, а также изменение положения (моно) эвтектоидных температур определенным образом оказывает влияние на протекание промежуточных превращений.

Таким образом, тип диаграммы состояния определяет весь спектр реакций, возможных при охлаждении этих сплавов из высокотемпературной β -области.

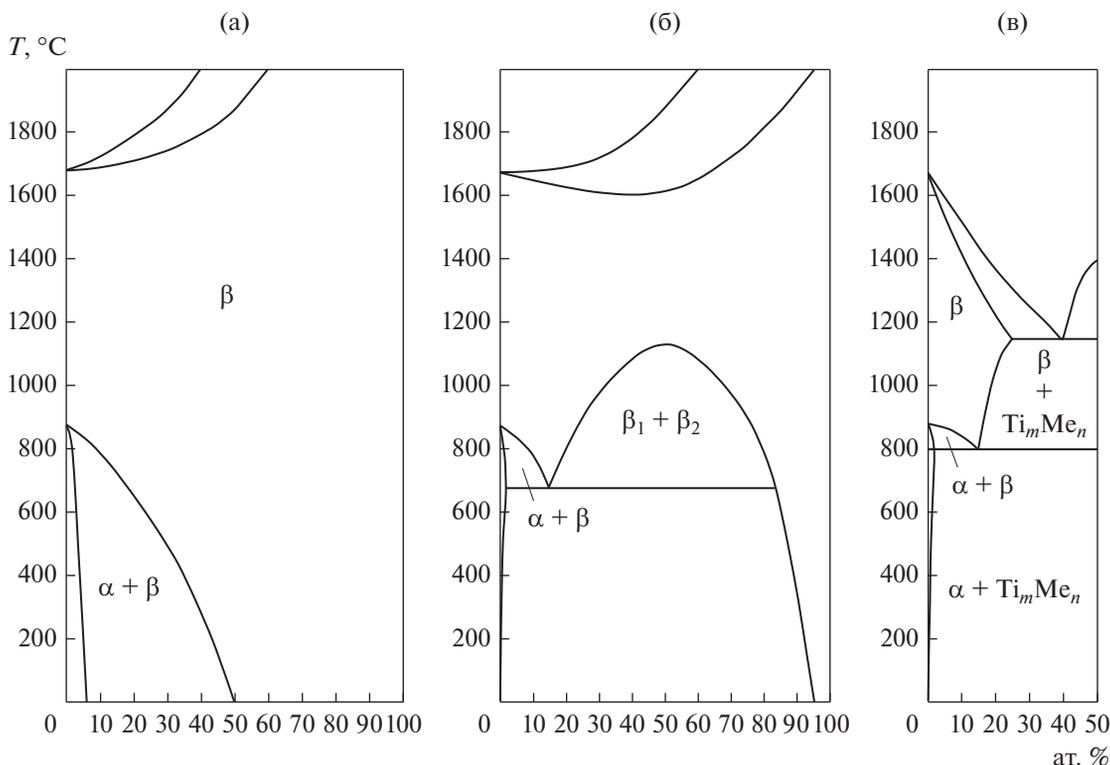
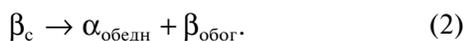


Рис. 1. Схемы основных типов диаграмм состояния бинарных титановых сплавов с *d*-металлами со стороны титана: а – с двухфазной областью; б – монотектоидного типа; в – эвтектоидного типа.

Для диаграмм первого и второго типа возможны следующие реакции:



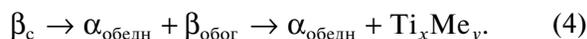
(в случае бездиффузионного превращения);



Для диаграмм третьего типа возможны следующие реакции:



(в случае бездиффузионного превращения);



В сплавах третьего типа при диффузионном механизме превращения наблюдаются две стадии: первая, аналогичная той, которую мы имеем для диаграмм состояния первого и второго типа, и новая вторая стадия, в процессе протекания которой обогащенная $\beta_{обог}$ -фаза еще раз снова распадается на обедненную $\alpha_{обедн}$ -фазу и соответствующий интерметаллид. В литературе именно эту стадию процесса связывают с протеканием бейнитных превращений. Однако в природе протекания реакций (2) и (4) нет принципиального различия.

ВЛИЯНИЕ *d*-МЕТАЛЛОВ НА ЭВТЕКТОИДНУЮ ТЕМПЕРАТУРУ И ЭВТЕКТОИДНЫЙ СОСТАВ

В отличие от сталей в титановых сплавах при изменении типа легирующего металла происходит закономерное изменение эвтектоидных температур и эвтектоидных составов в приблизительном соответствии со схемами, представленными на рис. 2 и 3.

Согласно рис. 2, (моно) эвтектоидная температура бинарных сплавов титана с *d*-металлами, имеющими ОЦК-структуру, с повышением номера группы в каждом периоде первоначально растет, а затем при переходе к металлам 7 группы уменьшается. Однако в дальнейшем происходит ее закономерный рост с увеличением номера группы. Такая же зависимость наблюдается и для изменения эвтектоидных составов, отличающаяся только тем, что при увеличении номера группы содержание легирующего металла, соответствующее эвтектоидному составу, уменьшается (рис. 3). Это приводит к тому, что в случае титановых сплавов при одинаковом содержании легирующего *d*-металла сплавы могут соответствовать доэвтектоидному, эвтектоидному или заэвтектоидному составам.

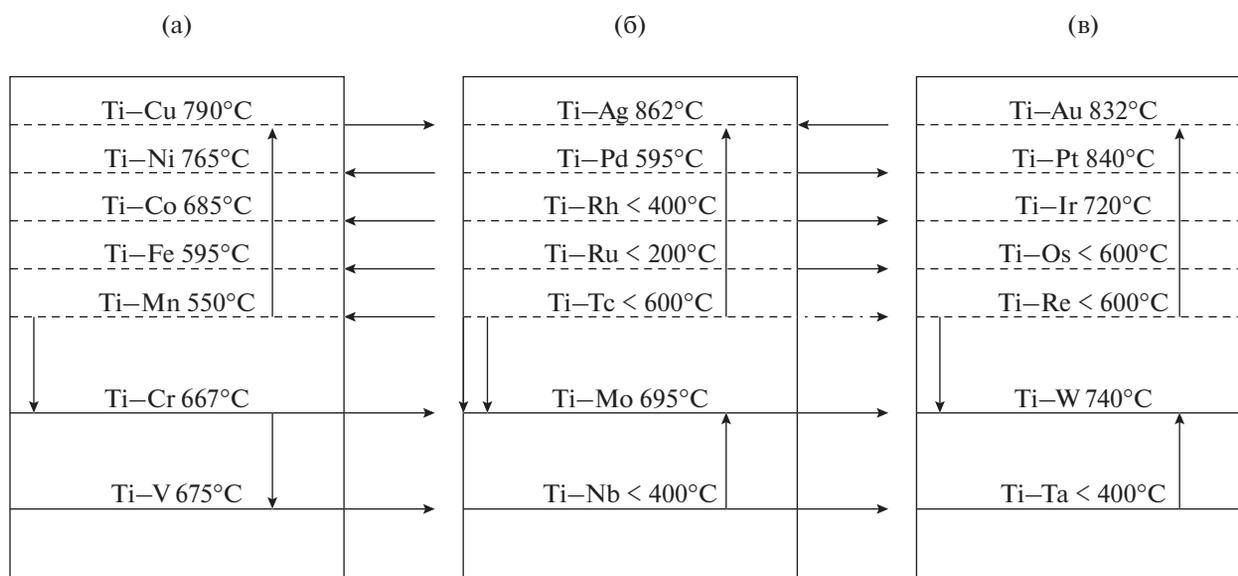


Рис. 2. Схема изменения (моно) эвтектоидных температур в бинарных титановых сплавах в зависимости от положения легирующего металла по периодам: а – 4 период; б – 5 период; в – 6 период [23].

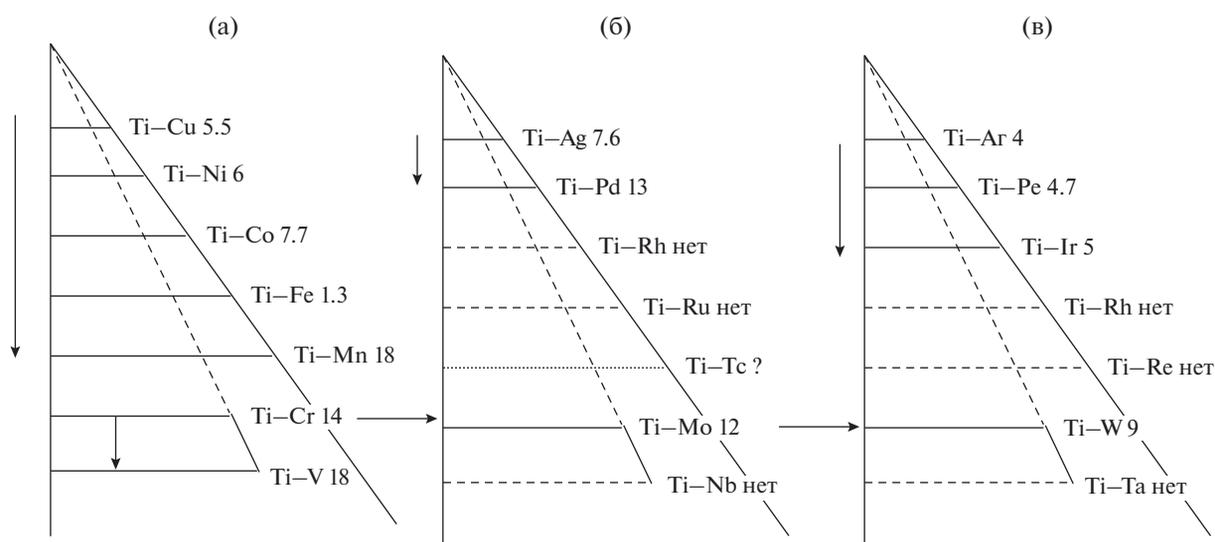


Рис. 3. Схема относительного изменения (моно) эвтектоидных составов в бинарных титановых сплавах в зависимости от положения легирующего металла в периодической системе элементов: а – 4 период; б – 5 период; в – 6 период, Цифрами указано содержание легирующего металла в ат. %.

ВЛИЯНИЕ *d*-МЕТАЛЛОВ НА СКОРОСТЬ ЭВТЕКТОИДНОГО РАСПАДА В ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ

В ранних работах титановые сплавы по скорости протекания эвтектоидного распада подразделяли на два типа: сплавы с быстрым и сплавы с медленным эвтектоидным превращением. К первому типу относили сплавы Ti–Ag, Ti–Au, Ti–Cu; ко второму сплавы Ti–Cr, Ti–Mn, Ti–Fe и Ti–Co; а сплав Ti–Ni относили к промежуточному типу [25]. Однако такое разделение не только условно,

но и неправильно. Так, например, в сплавах Ti–Ni и Ti–Co при резкой закалке в воде протекает полностью эвтектоидный распад, так же как и в сплаве Ti–Cu. Скорость диффузии *d*-металлов в титане сильно различается. Так, например, скорость диффузии хрома в титане ($10^{-9} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$) заметно больше, чем для молибдена ($5 \times 10^{-11} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$). Поэтому в сплаве Ti–Cr будут действовать более высокие движущие силы для диффузионного распада β -фазы при охлаждении [26]. Исходя из схемы, приведенной на рис. 2, можно считать, что для

металлов каждого периода скорость распада растет с увеличением номера группы, а в каждой группе растет с уменьшением номера периода [27].

Такое изменение скорости эвтектоидной реакции для распада β -фазы в титановых сплавах можно описать с помощью табл. 1. В сплавах системы Ti-Ta она будет минимальна, и при закалке в сплавах этой системы будет получаться мартенситная структура. В сплавах же Ti-Ni и Ti-Cu она достаточно высокая, и в этих сплавах даже после закалки в воде со льдом процессы полиморфного превращения полностью подавляются протеканием эвтектоидного распада.

ВЛИЯНИЕ *d*-МЕТАЛЛОВ НА ТЕМПЕРАТУРУ НАЧАЛА МАРТЕНСИТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ M_n В ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ

На рис. 4 показано изменение температуры начала мартенситного превращения M_n в разных бинарных титановых сплавах в зависимости от положения легирующего металла в периодической системе элементов [28]. Анализ хода кривых показывает, что между положением линии M_n и типом легирующего элемента существует определенная связь. В пределах каждого периода с увеличением номера группы легирующего металла первоначально происходит закономерное смещение температуры M_n в сторону низких температур, причем тем сильнее, чем больше номер группы легирующего металла. Такая зависимость имеет место для всех бинарных сплавов титана с *d*-металлами. В сплавах титана с металлами 4-го периода такая зависимость наблюдается в последовательности V-Cr-Mn-Fe, в сплавах титана с металлами 5-го периода в последовательности Nb-Mo-Ru и в сплавах титана с металлами 6-го периода в последовательности Ta-W-Re-Os-Ir.

Однако при легировании титана металлами 8–10 группы происходит изменение характера влияния с увеличением номера группы легирующего металла на температуру M_n . Так, например, для металлов 4-го периода легирование титана железом понижает температуру M_n титана по сравнению с его легированием марганцем, в то время как легирование кобальтом приводит к повышению температуры M_n . Дальнейшее повышение M_n сохраняется при переходе к легированию титана никелем и медью. Подобная же ситуация наблюдается и при легировании титана металлами 8 группы 5-го периода. В этом случае повышение M_n наблюдается при переходе от рутения к родию и дальнейшее повышение M_n при переходе от родия к палладию. Такой эффект сравнительно слабо проявляется при легировании титана *d*-металлами 8 группы 6-го периода. Здесь повышение M_n обнаруживается только при переходе от иридия к платине.

Таблица 1. Влияние *d*-металлов на скорость эвтектоидного распада β -фазы в титановых сплавах

IVA	VA	VIA	VIIA	VIII A			IB
Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au

Таким образом, для всех трех периодов легирование титана *d*-металлами первоначально приводит к закономерному смещению температуры M_n в сторону низких температур, а затем при переходе к металлам 8–11 групп в сторону высоких температур. Во всех случаях величина смещения определяется положением легирующего элемента в периодической системе элементов. Обращает на себя внимание тот факт, что изменение знака эффекта легирующего металла на температуру M_n совпадает с изменением его типа кристаллической решетки. Во всех случаях повышение температуры M_n начинается при переходе к металлам с ГЦК-решеткой (Co, Ni, Cu, Rh, Pd и Pt). На первый взгляд, кажется, что из этого правила, выпадает система Ti-Ir. Иридий также имеет ГЦК-структуру, однако, легирование титана иридием не приводит к существенному повышению температуры M_n титана по сравнению с легированием осмием. В действительности, эффект повышения M_n титана имеет место и при легировании иридием, однако величина эффекта в этом случае оказывается недостаточной, чтобы сместить температуру M_n в системе Ti-Ir выше ее положения в системе Ti-Os.

Наиболее слабое влияние на температуру M_n оказывают металлы V группы. В пределах этой группы степень влияния металла на M_n закономерно уменьшается с увеличением номера периода. Наиболее сильное влияние на температуру M_n оказывают рутений, осмий и иридий. Таким образом, характер влияния легирующего элемента на температуру M_n определяется его положением в периодической системе элементов.

ВЛИЯНИЕ *d*-МЕТАЛЛОВ НА ОСОБЕННОСТИ С-ОБРАЗНЫХ КРИВЫХ НА ДИАГРАММЕ ТТТ (ТЕМПЕРАТУРА– ВРЕМЯ–ПРЕВРАЩЕНИЕ)

Кинетику протекания диффузионных превращений в сплавах обычно характеризуют с помощью ТТТ диаграмм. Кривые, описывающие на этих диаграммах изотермические превращения, обычно имеют С-образную форму, “нос” кривых соответствует максимуму полной скорости превращения. Положение С-образных кривых для

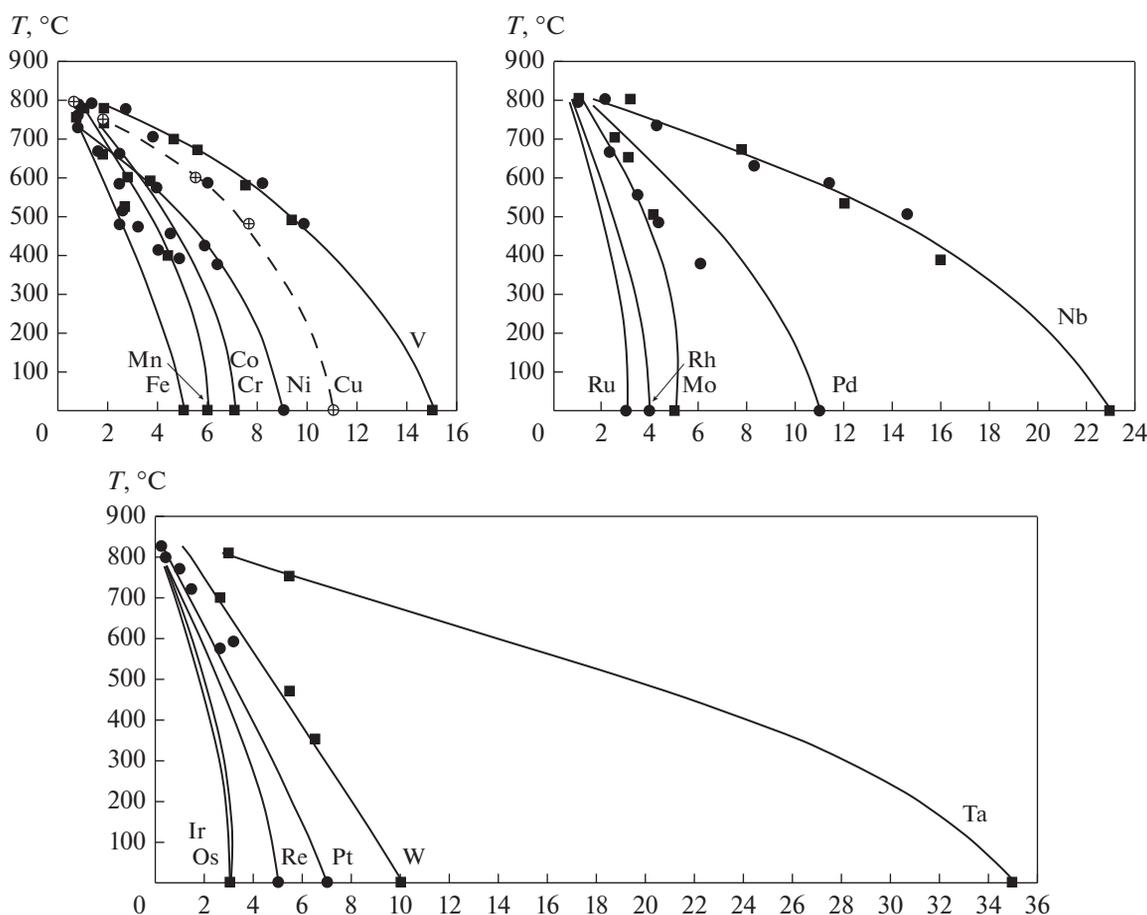


Рис. 4. Влияние легирующих элементов на температуру начала образования мартенсита M_n в закаленных сплавах титана с d -металлами 4, 5 и 6 периода периодической системы элементов [28]. По оси абсцисс отложено содержание легирующего металла в ат. %.

титановых сплавов зависит от типа легирующего металла и его содержания в сплаве.

На рис. 5 показано, как изменяется положение С-образных кривых при изменении типа легирующего металла. Хорошо видно, что для d -металлов 4-го периода увеличение номера группы приводит к смещению С-образных кривых в сторону меньших времен и более высоких температур, а увеличение номера периода в группе смещает С-образные кривые в сторону больших времен и более низких температур.

На положение С-образных кривых также сильное влияние оказывает изменение содержания легирующего металла в сплаве. Для всех бинарных титановых сплавов эффект одинаков – с увеличением степени легированности С-образные кривые смещаются в область более низких температур и больших времен длительности процесса. На рис. 6 приведены примеры для систем титана с ванадием.

Причина такого смещения связана в основном с тем, что граница температуры β -транзуса с уве-

личением содержания легирующего металла смещается в сторону низких температур. Поэтому в сплавах с более высоким содержанием легирующего компонента превращение $\beta \rightarrow \alpha + \beta_{об}$ начинается при более низких температурах и требует большего времени.

Таким образом, рассмотрение основных факторов, влияющих на протекание промежуточных реакций в титановых сплавах, показывает, что, в отличие от сталей, они изменяются в очень широких пределах, что в значительной степени отличает образование промежуточных структур от сталей.

СХЕМЫ ДИАГРАММ БЕЙНИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ С УЧЕТОМ ТОЛЬКО РАЗНИЦЫ В ТИПЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ

На протекание промежуточных превращений в титановых сплавах оказывает влияние тип диаграммы состояния, положение эвтектоидной температуры, эвтектоидный состав и температура на-

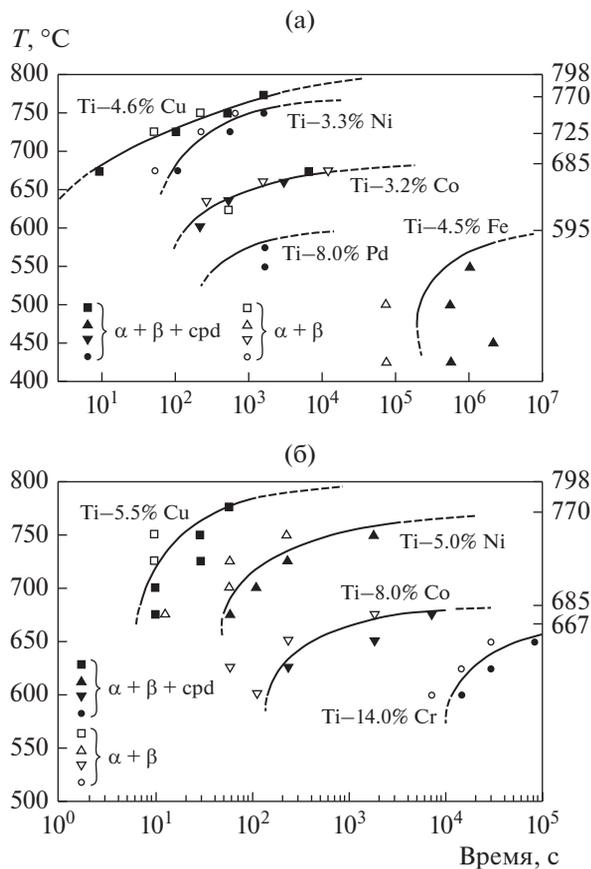


Рис. 5. Зависимость скорости выделения α -фазы из β -фазы от типа легирующих металлов на диаграмме изотермического превращения: а – доэвтектидные сплавы; б – эвтектидные сплавы [28].

чала мартенситного превращения. В зависимости от соотношения этих факторов при охлаждении сплавов из β -области могут реализовываться различные схемы превращения, спектр которых существенно больше, чем в сталях.

При высоких скоростях охлаждения присутствие в системе моно или эвтектидного распада не оказывает влияния на процесс распада β -фазы, так как характер превращения определяется метастабильной диаграммой состояния. В этом случае протекает бездиффузионное $\beta \rightarrow \alpha'$ -превращение, и образующийся мартенсит имеет пластинчатую или близкую к ней форму.

При скоростях охлаждения, промежуточных между скоростями, которые обеспечивают протекание мартенситного $\beta \rightarrow \alpha'$ (α'')-превращения, и скоростями, при которых протекание эвтектидного распада приводит к формированию равновесных структур доэвтектидного или эвтектидного типа, образование бейнитных структур становится одним из способов реализации эвтектидного превращения. Поэтому бейнитные структуры обнаруживают в себе черты, характерные для мартенсит-

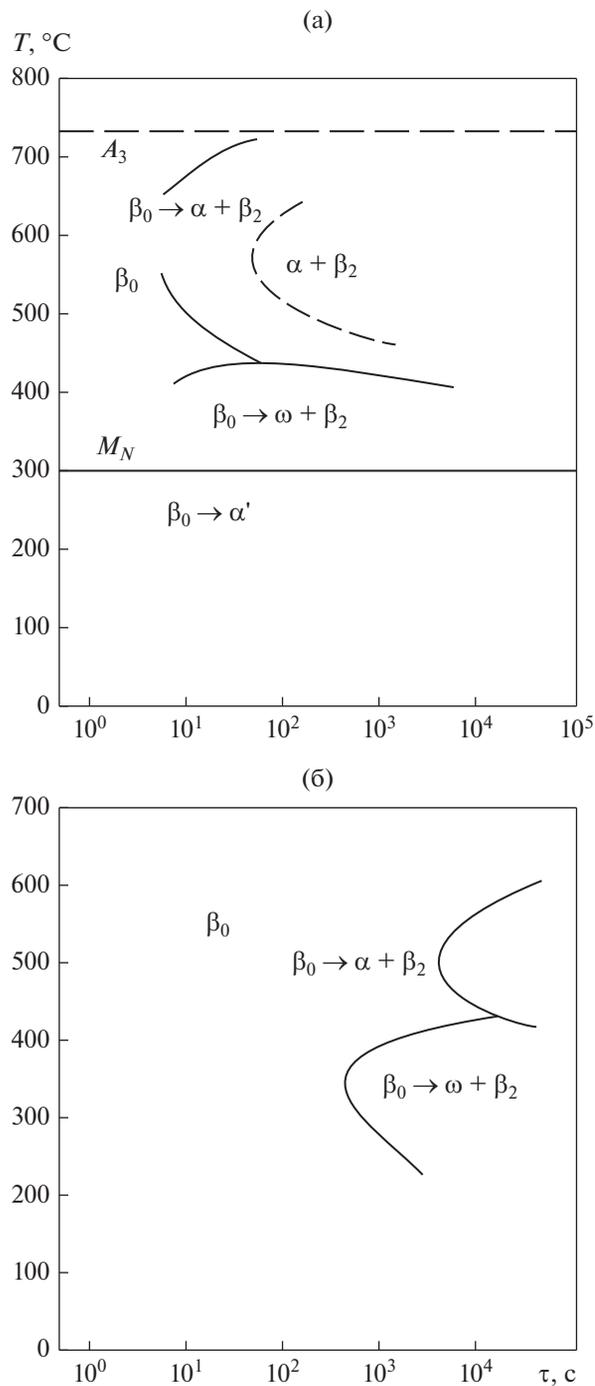


Рис. 6. Зависимость скорости выделения α -фазы из β -фазы от содержания легирующего металла в сплаве на диаграмме изотермического превращения: а – Ti–13 мас. % V; б – Ti–24 мас. % V [23, 30].

ного превращения. Поскольку на протекание промежуточных превращений в титановых сплавах оказывает влияние много факторов, то общую схему, учитывающую все эти факторы, сделать затруднительно. Однако, если ограничиться только разницей в типе диаграмм состояния, то можно

предложить схемы, которые в принципе будут описывать протекание таких реакций в разных титановых сплавах. На рис. 7 приведены основные варианты схем, реализующихся в титановых сплавах при протекании промежуточных превращений в зависимости от положения С-образной кривой, температуры начала мартенситного превращения M_n и эвтектоидной температуры T_3 . Характер реализующейся структуры при протекании промежуточных превращений определяет положение С-кривой относительно M_n . Совокупное действие всех этих трех факторов оказывает существенное влияние на весь спектр превращений, протекающих при охлаждении сплавов из высокотемпературной β -области.

МАССИВНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ

Следует отметить, что температура M_n в чистом титане и его слабелегированных сплавах характеризует только начало превращения, не указывая на его характер. Поэтому в чистом титане и его некоторых слабелегированных сплавах в основном протекает массивное превращение, в котором какое-то участие принимают диффузионные процессы. Для полного исключения участия диффузии в процессе распада β -фазы в этом случае надо использовать очень высокие скорости охлаждения. Ранее при использовании таких высоких скоростей охлаждения (5×10^5 град/с) удалось подавить в титане протекание диффузионных процессов и получить в структуре пластинчатые кристаллы α -фазы [31].

Рисунок 7а соответствует ситуации, когда при используемой скорости охлаждения в области высоких температур первоначально протекает массивное превращение. Такое превращение может реализоваться в титане и в его некоторых слабелегированных сплавах, у которых температура M_n находится в области высоких температур, а скорость диффузионных процессов незначительная. Распад β -фазы в этом случае протекает с помощью массивного превращения, при котором диффузия на дальние расстояния не происходит. Продуктом превращения в чистых металлах является равновесная низкотемпературная α -фаза, а в сплавах титана – пересыщенная легирующим компонентом α' -фаза. Образующийся продукт в результате такой реакции в титане и его сплавах имеет форму плохо выраженных реек, разделенных малоугловыми границами. Исторически такую структуру принято обозначать как массивный или реечный мартенсит [32–35].

КВАЗИБЕЙНИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ

Рисунок 7б описывает реакции, протекающие в сплавах с β изоморфным и монотектоидным ти-

пом превращения. В обоих случаях превращение протекает по реакции (2). Формирующиеся при этом структуры характеризуются общим механизмом образования, приводящим к появлению пакетных структур, состоящих из реек обедненной α -фазы и находящихся между ними прослоек из обогащенной легирующим компонентом β -фазы. Поскольку конечным продуктом превращения в этих сплавах является смесь $\alpha + \beta$ фаз, а эвтектоидный распад в этих сплавах отсутствует, то бейнитное превращение в его классическом понимании здесь протекать не может. Поэтому далее для простоты изложения такое превращение будем называть квазибейнитным, поскольку механизм его протекания в значительной степени аналогичен механизму образования верхнего бейнита.

ДОЭВТЕКТОИДНЫЙ РАСПАД

В системах с эвтектоидным типом распада превращение в двухфазной $\alpha + \beta$ области также протекает по реакции (2) (рис. 7в). Такое превращение принято называть доэвтектоидным распадом. Доэвтектоидный распад полностью аналогичен тому, что мы имеем для квазибейнитного превращения. Образующиеся при этом структуры полностью соответствуют тем, которые формируются при квазибейнитном превращении. В результате доэвтектоидного распада в сплавах будут возникать также пакетные структуры, состоящие из реек обедненной α -фазы и прослоек из обогащенной β -фазы.

ВЕРХНИЙ БЕЙНИТ

Образование верхнего бейнита происходит в две стадии. После протекания доэвтектоидного распада в двухфазной области превращение не заканчивается, а происходит распад образующейся обогащенной β -фазы на обедненную α -фазу и соответствующий интерметаллид (рис. 7г). Реакция превращения при образовании верхнего бейнита соответствует реакции (4).

В процессе быстрого охлаждения сплава состав β -фазы приближается к значению эвтектоидного состава. Первая стадия этой реакции полностью аналогична квазиэвтектоидному превращению. Конечным продуктом всей реакции будет образование структуры, состоящей из реек α -фазы и прослоек между ними, состоящих из участков обедненной α -фазы и чередующихся выделений соответствующего интерметаллида. Такую структуру в титановых сплавах принято обозначать термином “верхний бейнит” [36, 37].

НИЖНИЙ БЕЙНИТ

Образование нижнего бейнита происходит в результате конкурентного протекания двух про-

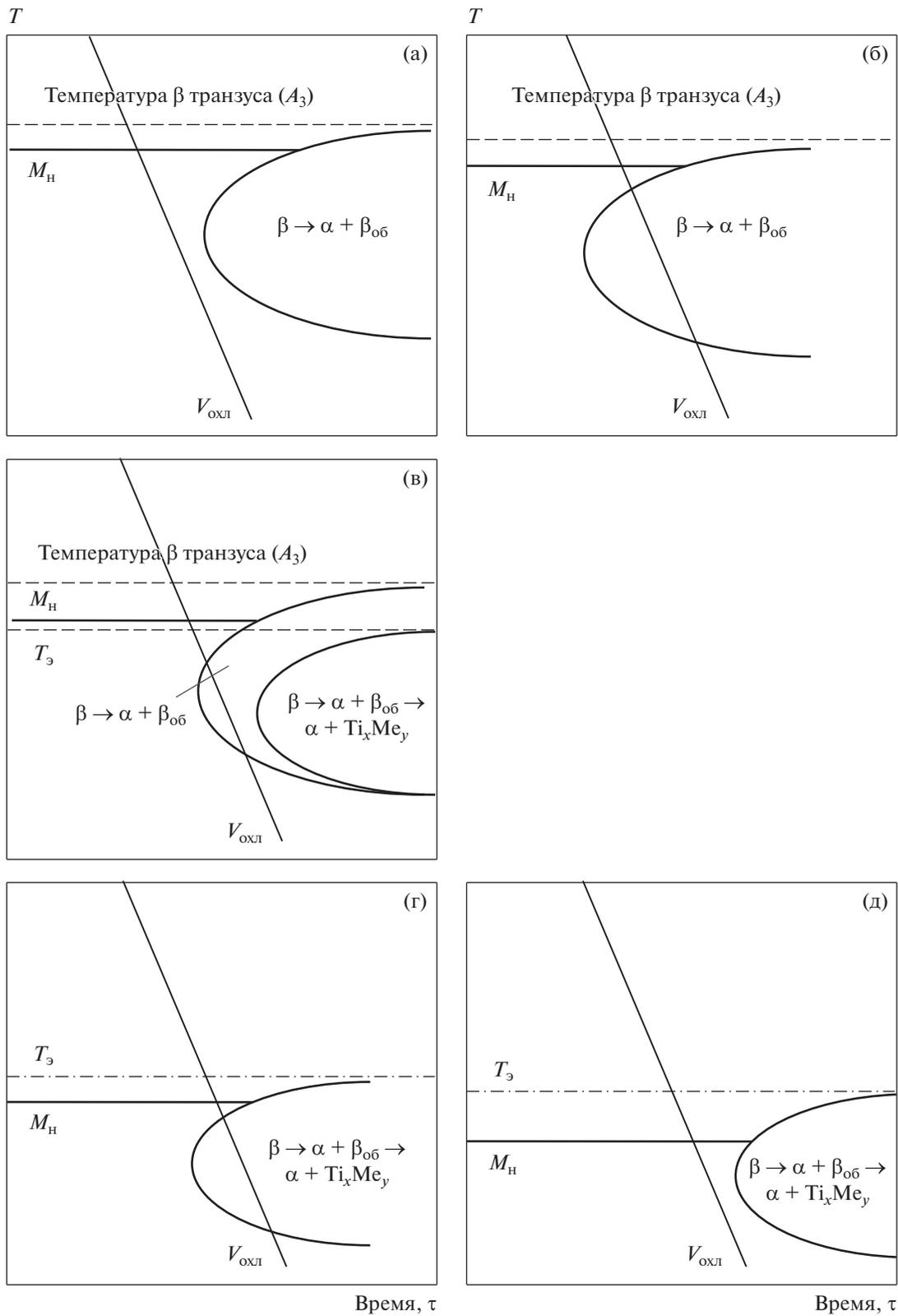


Рис. 7. Схемы диаграмм превращений в титановых сплавах, учитывающие только разницу в типе диаграмм состояния: а – массивное; б – квазибейнитное; в – доэвтектоидный распад; г – бейнитное, д – мартенситное.

цессов – полиморфного превращения, которое происходит путем сдвиговой деформации, и эвтектоидного распада, протекающего диффузионным путем. В титановых сплавах скорость диффузионных процессов очень велика, поэтому при образовании верхнего бейнита распад β -фазы происходит сразу же на границе фронта превращения. В отличие от этого при образовании нижнего бейнита первоначально за фронтом превращения происходит образование пластины пересыщенной α' -фазы путем сдвиговой перестройки кристаллической решетки β -фазы, а затем во вновь образовавшейся пластине, пересыщенной легирующим металлом, протекает распад пересыщенной α' -фазы на смесь двух фаз. Образованию нижнего бейнита будет соответствовать схема, когда “нос” С-образной кривой лежит несколько ниже или совпадает с температурой M_n (см. рис. 7г). Весь ход превращения при образовании нижнего бейнита описывается реакцией (4). Сохранившиеся области остаточной β -фазы имеют состав сплава. Поэтому в некоторых случаях в зависимости от сплава она может распадаться также на равновесную α -фазу и интерметаллид.

МАРТЕНСИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ

И, наконец, в тех случаях, когда при быстром охлаждении сплава из высокотемпературной β -области происходит подавление всех диффузионных процессов, то протекает мартенситное превращение полностью аналогичное мартенситным превращениям, протекающих в различных сталях (рис. 7д).

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ (БЕЙНИТНЫХ) СТРУКТУР

Структура титановых сплавов с металлами 5 группы

Диаграммы состояния систем Ti–Nb и Ti–Ta принадлежат к системам с β -изоморфным типом превращения. Они характеризуются неограниченной растворимостью легирующего металла в β -фазе и сильно ограниченной растворимостью в α -фазе. В отличие от этих систем, распад β -фазы в сплавах системы Ti–V происходит по монотектоидной реакции. Однако скорость этой реакции в системе Ti–V очень мала, поэтому практически все процессы в этой системе контролируются только $\beta \rightarrow \alpha$ -превращением.

Согласно табл. 1 скорость диффузионных процессов в Ti–Ta и Ti–Nb-сплавах самая низкая. Поэтому при обычно используемых скоростях охлаждения (закалка в воде комнатной температуры) распад β -фазы не происходит, а образование α -фазы в слабо легированных сплавах проте-

кает путем массивного превращения, о чем свидетельствует уменьшение параметров α' -фазы по сравнению с параметрами чистого титана (рис. 9а, реакция 1). После закалки в структуре этого сплава формируется пакетная морфология с плохо выраженными рейками (рис. 8а). Такая структура сильно напоминает структуру, образующуюся при закалке чистого титана. Отсутствие прямолинейных границ связано с тем фактом, что формирование этой структуры происходит при достаточно высоких температурах. Интересно отметить, что в отличие от титана в чистом цирконии при закалке образуется хорошо выраженная пакетная морфология [38, 39]. Такое различие, по видимому, связано либо с тем, что температура полиморфного превращения циркония примерно на 20°C ниже температуры полиморфного превращения титана, или может быть с разницей объемов β -фазы и α -фазы.

При уменьшении номера периода легирующего металла скорость диффузионных процессов возрастает, однако в Ti–Nb сплавах она остается все еще достаточно низкой, так что распад β -фазы также протекает путем массивного превращения по реакции $\beta \rightarrow \alpha'$ (см. рис. 7а). Внешне формирующаяся структура имеет такой же вид, как и структура сплава Ti–1 ат. % Ta (рис. 9б). Границы между рейками не содержат прослоек β -фазы.

В системе Ti–V скорость диффузионных процессов увеличивается, что, в частности, проявляется в присутствии в этой системе монотектоидного превращения. Параметр α -фазы практически не отличается от параметра чистого титана (рис. 9б).

В результате этого в закаленных слаболегированных Ti–V-сплавах формируется структура, состоящая из реек обедненной α -фазы и расположенных между ними тонких прослоек обогащенных ванадием β -фазы (рис. 8в). Количество реек в пакете увеличивается. Образование такой структуры соответствует квазибейнитному превращению (рис. 7б, реакция 2).

Структура титановых сплавов с металлами 6 группы

Диаграммы состояния титана с металлами этой группы претерпевают существенные изменения. Вместо диаграммы состояния с β -изоморфным превращением, которые имеют системы Ti–Ta и Ti–Nb, диаграммы состояния систем Ti–W и Ti–Mo становятся диаграммами состояния с

монотектоидным типом распада. В отличие от этого монотектоидный распад, который имеется в системе Ti–V, в системе Ti–Cr заменяется на эвтектоидный. С увеличением номера группы легирующего металла скорость диффузионных превращений возрастает, однако в системе Ti–W она

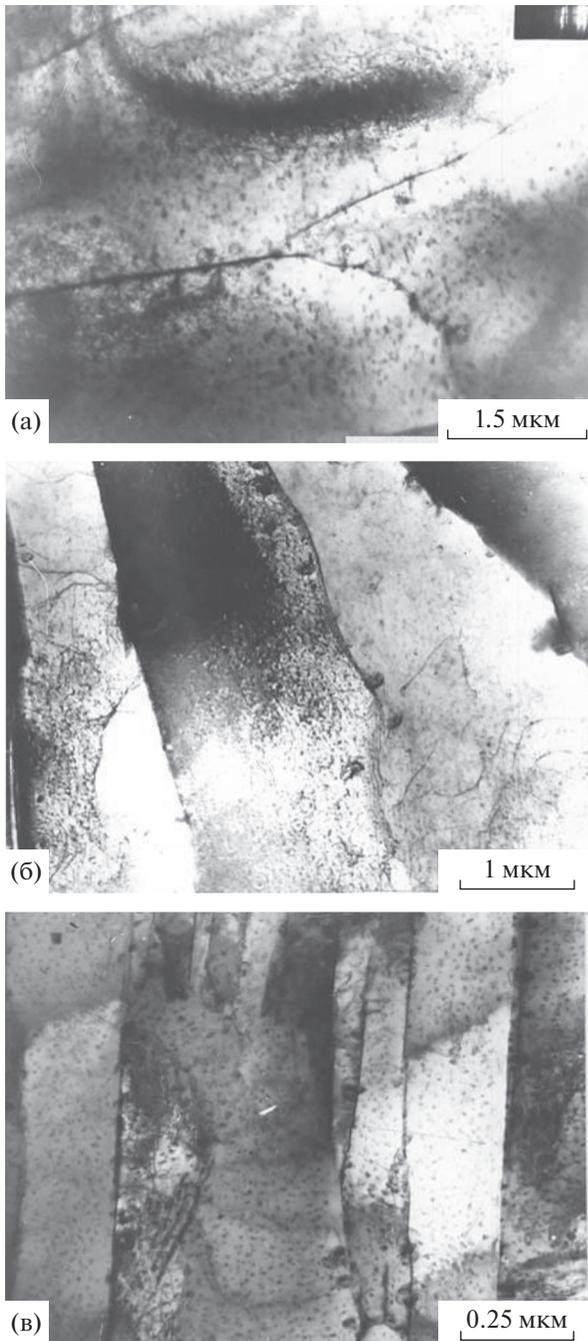


Рис. 8. Структура закаленных титановых сплавов: а – Ti–1 ат. % Ta; б – Ti–1 ат. % Nb; в – Ti–1 ат. % V [40, 41].

все еще достаточно низкая. Поэтому, несмотря на то, что на диаграмме состояния этой системы имеется монотектоидное превращение, при закалке в слабелегированных сплавах Ti–W протекает только массивное превращение, приводящее к формированию структуры с реечной морфологией (рис. 10а). Прослойки β-фазы между рейками отсутствуют, а параметры α'-фазы уменьша-

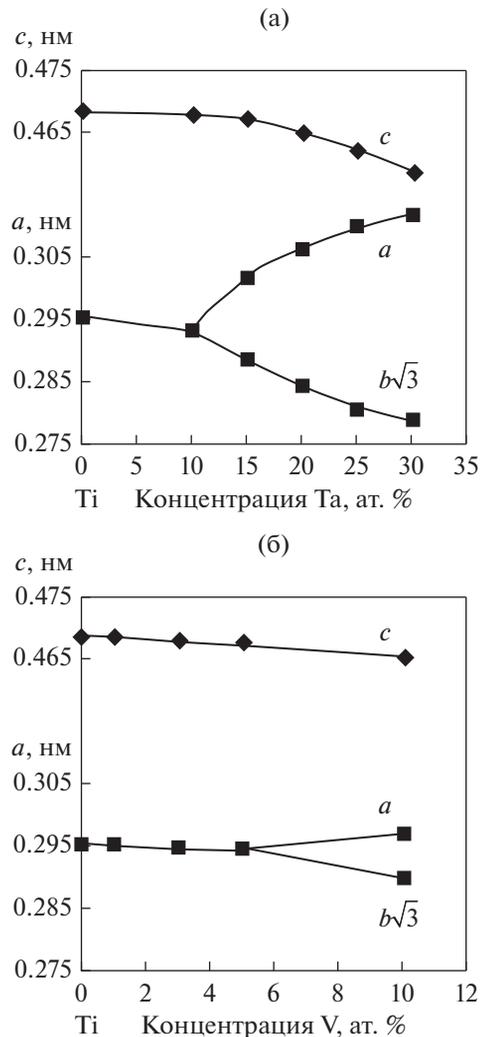
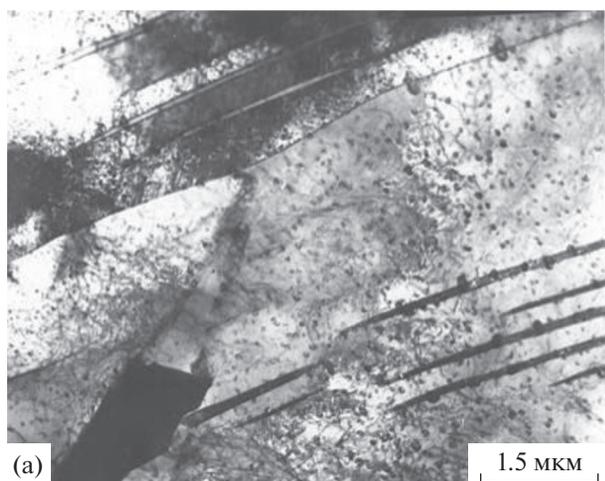


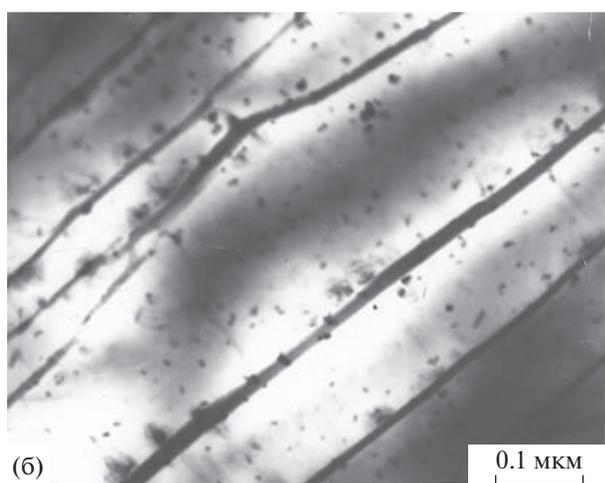
Рис. 9. Изменение параметров решетки α-фазы в зависимости от концентрации легирующего элемента в сплавах системы Ti–Ta (а) и Ti–V (б).

ются по сравнению с параметрами чистого титана (рис. 11а). Внутри реек довольно часто наблюдаются тонкие двойники (см. рис. 10а).

Существенное изменение структуры происходит в сплавах системы Ti–Cr и системы Ti–Mo. В слабелегированных сплавах параметры α-фазы не обнаруживают практически никакого изменения по сравнению с параметрами чистого титана (рис. 11б, 11в). В сплавах обеих этих систем формируется четкая пакетная структура, состоящая из чередующихся реек α-фазы и прослоек из обогащенной β-фазы (см. рис. 10б, 10в). При этом толщина реек α-фазы в этих системах по сравнению со сплавами титана с металлами 5 группы существенно уменьшается. Структура, наблюдающаяся в сплаве Ti–1 ат. % Mo, соответствует квазибейнитному превращению (см. рис. 7б), а структура, наблюдающаяся в сплаве Ti–1 ат. % Cr,



(a)



(б)



(в)

Рис. 10. Структура закаленных титановых сплавов: а – Ti–1 ат. % W; б – Ti–1 ат. % Mo; в – Ti–1 ат. % Cr [39, 40].

соответствует доэвтектоидному распаду (см. рис. 7в).

Ранее в работе [9] отмечалось, что распад в доэвтектоидном сплаве Ti–14 ат. % Cr протекает нела-

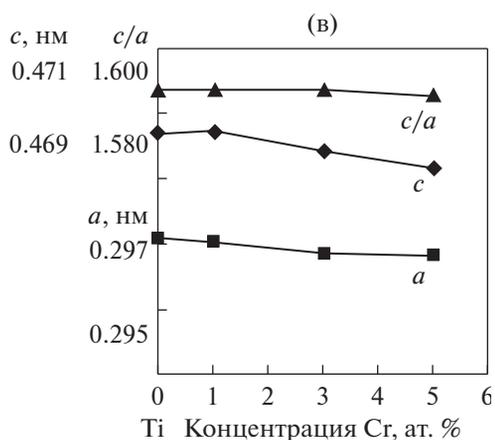
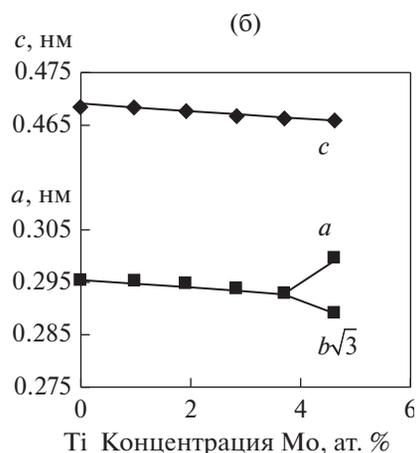
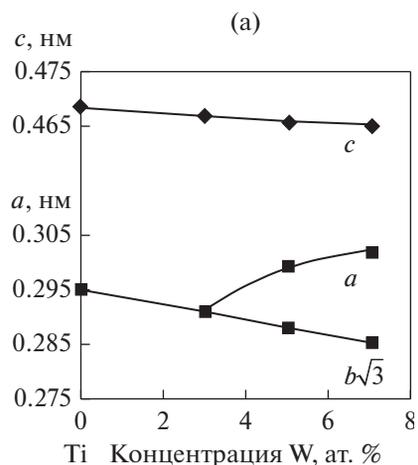


Рис. 11. Изменение параметров решетки α -фазы в зависимости от концентрации легирующего элемента в сплавах системы Ti–W (а), Ti–Mo (б) и Ti–Cr (в).

милярным (доэвтектоидный распад) или бейнитным способом. Однако в исследованном нами сплаве содержание хрома было существенно меньше. Кроме того, в нашем случае скорость охлаждения из β -области была существенно выше, поэтому весь процесс распада в сплаве Ti–1 ат. % Cr протекал в двухфазной ($\alpha + \beta$)-области по первой

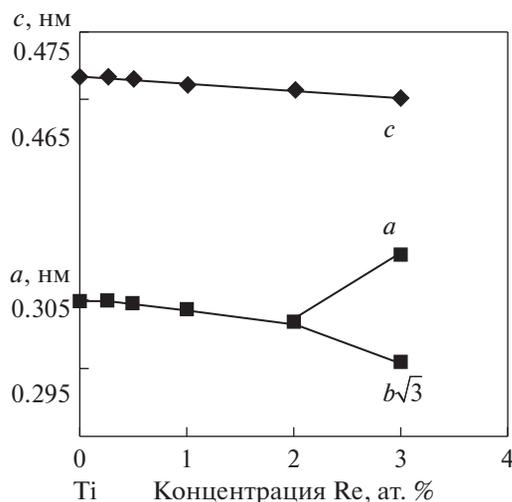


Рис. 12. Изменение параметров решетки α' -фазы в зависимости от концентрации легирующего элемента в сплавах системы Ti–Re.

стадии реакции (4). В сплавах с большим содержанием хрома протекало мартенситное превращение по реакции $\beta \rightarrow \alpha'$, о чем свидетельствует уменьшение параметров низкотемпературной фазы (рис. 11в).

Структура титановых сплавов с металлами 7 группы

К металлам 7-й группы принадлежат марганец, технеций и рений. При переходе к металлам этой группы происходит изменение их кристаллической структуры. Рений и технеций приобретают ГПУ кристаллическую решетку. В отличие от них марганец имеет четыре кубические модификации, из которых при температурах от комнатной до 710°C устойчива только α -фаза Mn, имеющая постоянную кристаллической решетки $a = 0.89125$ нм. Для сплавов с металлами этой группы изменение структуры и фазового состава изучено только для системы Ti–Mn, причем в большинстве работ изучались сплавы с высоким содержанием марганца. По структуре сплавов системы Ti–Re имеются только ограниченные результаты [28, 42], а для системы Ti–Tc данные о структуре закаленных сплавов полностью отсутствуют.

В 6-м периоде при переходе от вольфрама к металлам более высоких групп происходит сильное понижение температуры M_n (см. рис. 4). Параметры α -фазы в сплаве Ti–0.25 ат. % Re соответствуют параметрам чистого титана, однако в сплавах с более высоким содержанием рения они начинают уменьшаться, свидетельствуя о том, что в процессе закалки образуется α' -фаза (рис. 12). При анализе микроструктуры сплава Ti–0.25 ат. % Re обнару-

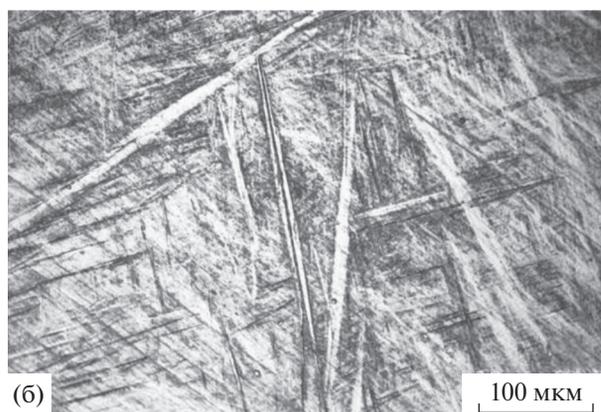
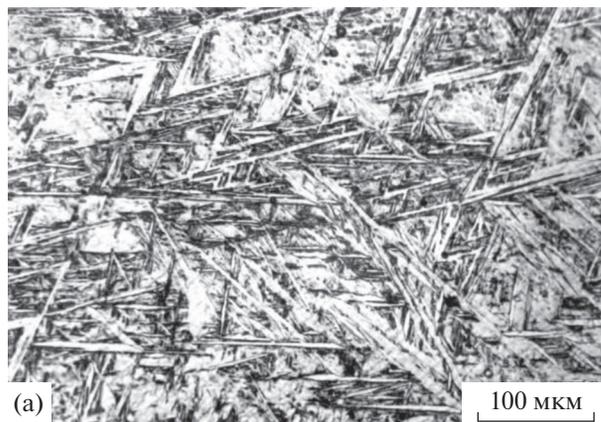


Рис. 13. Структура закаленных титановых сплавов системы Ti–Re: а – Ti–0.25 ат. % Re; б – Ti–0.1 ат. % Re.

живается, что она состоит из небольшого числа первичных мартенситных пластин и протяженных областей, имеющих белый цвет (рис. 13а). В сплавах Ti–0.5 ат. % Re и Ti–1 ат. % Re эти области исчезают, и структура становится полностью мартенситной (рис. 13б). Возможно, присутствие таких областей связано с частичным протеканием в сплаве Ti–0.25 ат. % Re квазибейнитного превращения (см. рис. 7б).

Скорость диффузионных процессов в системе Ti–Mn возрастает по сравнению с системой Ti–Re, и поэтому распад β -фазы в сплаве Ti–Mn протекает в основном бейнитным путем с образованием структуры, состоящей из реек доэвтектидной α -фазы и находящихся между ними слоев, содержащих выделения интерметаллида.

Сплав Ti–1 ат. % Mn имеет реечную морфологию (рис. 14а), а сплав Ti–3 ат. % Mn в целом обнаруживает смешанную структуру.

В некоторых местах присутствуют только области, состоящие из реек α -фазы, разделенные слоями β -фазы (рис. 14а). В других местах наблюдаются пакеты, состоящие из нескольких реек α -фазы, на границах которых местами хорошо видны ряды интерметаллидов (рис. 14б).

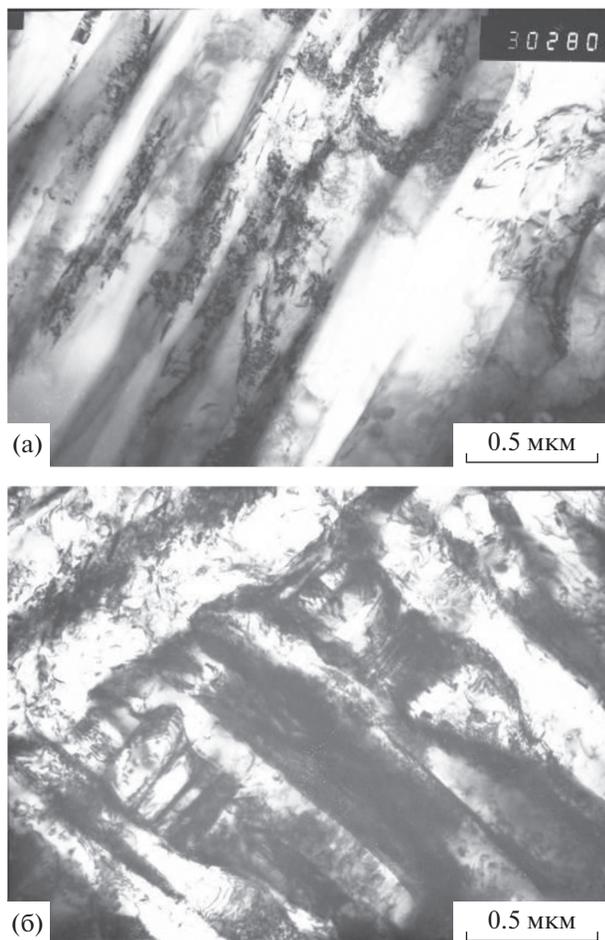


Рис. 14. Микроструктура закаленных титановых сплавов: а – Ti–1 ат. % Mn; б – Ti–3 ат. % Mn.

Структура титановых сплавов с металлами 8 группы

Металлы 8-й группы имеют разное кристаллическое строение. Железо имеет ОЦК-решетку, осмий и рутений сохраняют ГПУ-структуру. M_n в сплавах Ti–Os имеет самое низкое значение, близкое к M_n для сплавов системы Ti–Ir. Параметры α' -фазы так же, как и в случае сплавов Ti–Re с увеличением концентрации осмия уменьшаются (рис. 15). Структура сплава Ti–1 ат. % Os в значительной степени напоминает структуру сплава Ti–1 ат. % Re, свидетельствуя о том, что распад β -фазы в этом сплаве также протекает мартенситным путем (рис. 16).

Скорость диффузионных процессов в системе Ti–Ru возрастает. Рентгеновские данные по изменению параметров показывают, что до 1.5 ат. % рутения в структуре сплава присутствует только равновесная α -фаза (рис. 17). Электронно-микроскопические данные свидетельствуют о том, что использованная в работе [10] скорость охлаждения из высокотемпературной β -области не

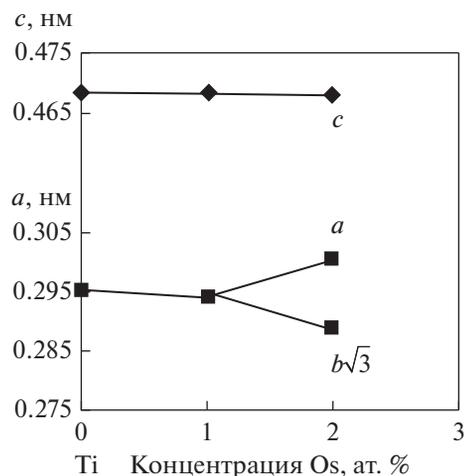


Рис. 15. Изменение параметров решетки α' -фазы в зависимости от концентрации легирующего элемента в сплавах системы Ti–Os.

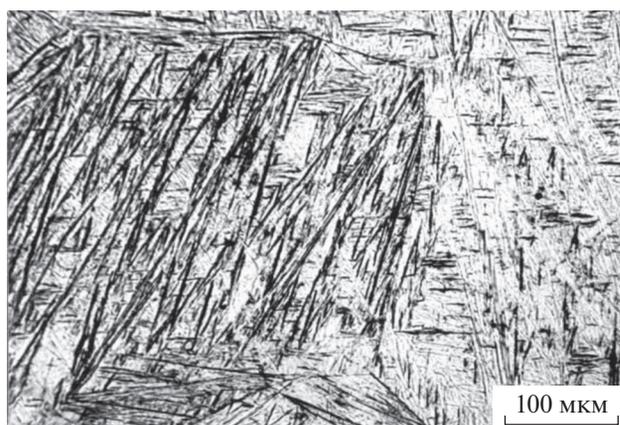


Рис. 16. Структура закаленного сплава Ti–1 ат. % Os [42].

позволила полностью подавить протекание диффузионных процессов в сплавах с содержанием рутения от 0.25 до 1.0 ат. %.

В закаленном сплаве Ti–0.25 ат. % Ru формируется структура, состоящая из пакетов с различным количеством реек (рис. 18а). Между рейками наблюдаются тонкие прослойки, имеющие темный контраст. На микроэлектронограммах кроме рефлексов от α -фазы присутствуют рефлексы от β -фазы (рис. 18б). При получении темнопольных изображений с помощью таких рефлексов “загораются” темные прослойки, что указывает на то, что пакет состоит из чередующихся областей α - и β -фаз. Рейки в пакете несколько разориентированы друг относительно друга, о чем свидетельствует разбиение рефлексов α -фазы на ряд отдельных пятен на микроэлектронограммах, полученных с

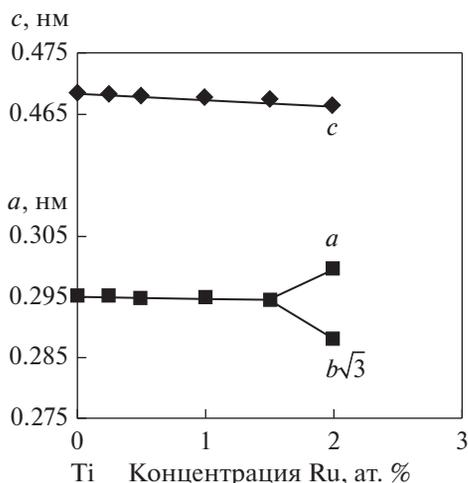


Рис. 17. Изменение параметров решетки α -фазы в зависимости от концентрации легирующего элемента в сплавах системы Ti–Ru.

одного пакета (рис. 18б). Иногда можно заметить, что в прослойках β -фазы происходит разделение ее на обедненную α -фазу и β -фазу с более высоким содержанием рутения. Такая стадия в некотором смысле соответствует образованию верхнего бейнита, но поскольку диаграмма состояния системы физически соответствует диаграммам состояния с β изоморфным распадом, образование верхнего бейнита в этом сплаве невозможно. С увеличением содержания рутения в сплаве сильно уменьшается количество реек в пакете. Довольно часто в структуре наблюдаются только одиночные рейки. Такая наблюдаемая структура однозначно свидетельствует о том, что в слаболегированных сплавах Ti–Ru протекает квазибейнитное превращение (схема на рис. 7б).

Повышение скорости диффузионных процессов в сплавах системы Ti–Fe приводит к началу протекания бейнитного превращения. Параметры α -фазы не обнаруживают никакого изменения вплоть до 3 ат. % Fe (рис. 19).

В структуре сплава Ti–1 ат. % Fe после закалки из β -области образуется типичная структура с реечной морфологией (рис. 20а). Рейки образуют пакеты. На темнопольных снимках, полученных с помощью рефлексов от интерметаллидов, между рейками светятся периодически расположенные ряды интерметаллида. В сплаве Ti–3 ат. % Fe реечная морфология структуры сохраняется, однако на границах между рейками наблюдаются только прослойки β -фазы (рис. 20б). Структура этих сплавов полностью соответствует структуре верхнего бейнита, образующейся в различных сталях.

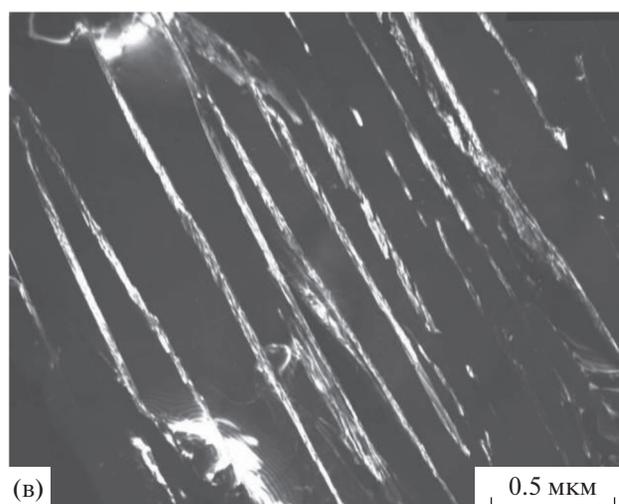
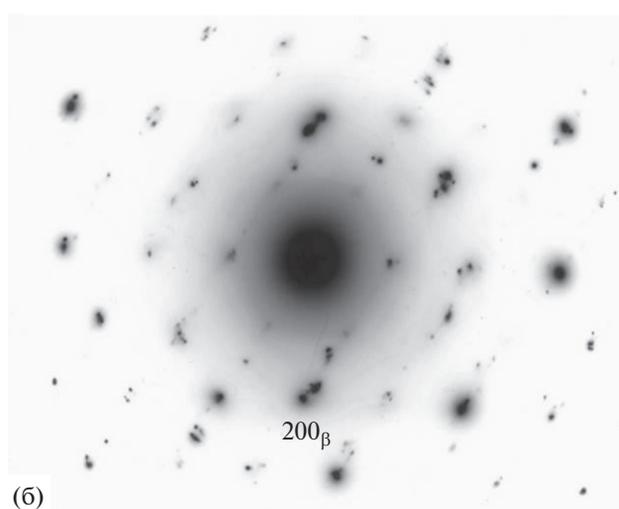
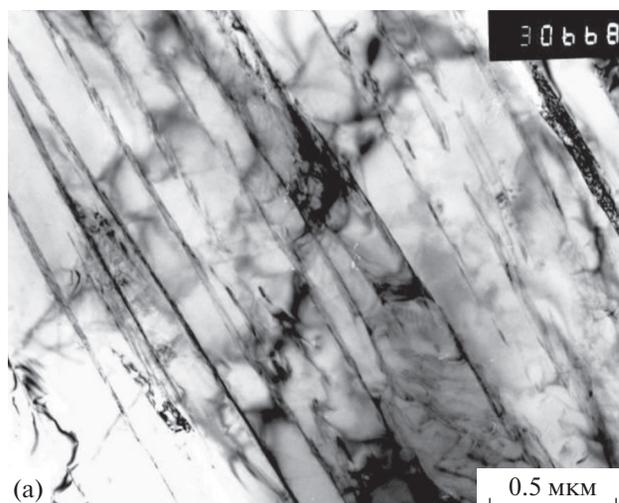


Рис. 18. Микроструктура закаленных титановых сплавов системы Ti–0.25 ат. % Ru: а – светлопольное изображение; б – микродифракция; в – темное поле в рефлексе бета-фазы.

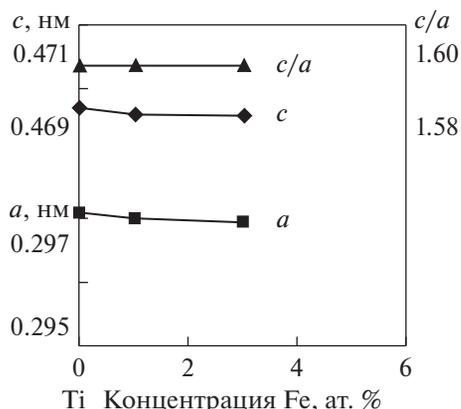


Рис. 19. Изменение параметров решетки α -фазы в зависимости от концентрации легирующего элемента в сплавах системы Ti-Fe.

Структура титановых сплавов с металлами 9 группы

При переходе к металлам 9-й группы ГПУ-решетку сохраняет только кобальт. Металлы Ir и Rh приобретают ГЦК-решетку. Эвтектоидное пре-

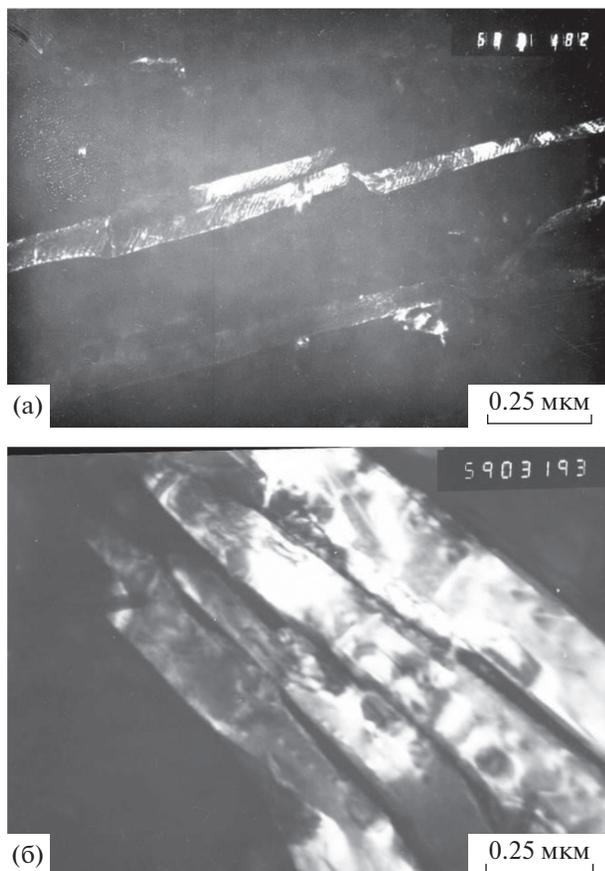


Рис. 20. Структура закаленных титановых сплавов системы Ti-Fe: а – Ti-1 ат. % Fe; б – Ti-3 ат. % Fe.

вращение со стороны титана имеется только в системах Ti-Co и Ti-Ir. В системе Ti-Rh эвтектоидное превращение отсутствует. Температура M_H в сплавах системы Ti-Ir также, как и в сплавах Ti-Os самая низкая (см. рис. 4).

Согласно рентгеновским данным, в сплавах с содержанием иридия до 2 ат. % протекает $\beta \rightarrow \alpha'$ -превращение (рис. 21). В сплаве Ti-2 ат. % Ir после закалки образуется орторомбическая α'' -фаза.

Сплавы Ti-0.25 ат. % Ir и Ti-0.5 ат. % Ir в основном имеют структуру пластинчатого мартенсита (рис. 22). Образование аллотриоморфа и речечного мартенсита на границах исходной β -фазы не происходит, однако вблизи первичных мартенситных пластин наблюдаются небольшие участки речечного мартенсита. Вторичные мартенситные пластины в этом сплаве довольно часто наблюдаются в виде участков, содержащих параллельно расположенные пластины. В сплаве Ti-1 ат. % Ir общий характер структуры изменяется мало, в основном несколько увеличивается количество пластинчатого мартенсита (рис. 22б). При переходе к сплаву Ti-1.5 ат. % Ir пластины α' -фазы становятся существенно тоньше. Эти данные свидетельствуют, что распад β -фазы в слаболегированных сплавах Ti-Ir при закалке в основном протекает мартенситным путем.

Рентгеновские данные по изменению параметров решетки в сплавах системы Ti-Rh показывают, что до 2 ат. % родия в структуре сплава присутствует только равновесная α -фаза (рис. 23). Существенное изменение параметров в сплаве Ti-3 ат. % Rh связано с тем, что в этом сплаве протекает мартенситное превращение и образующийся мартенсит имеет структуру α' -фазы.

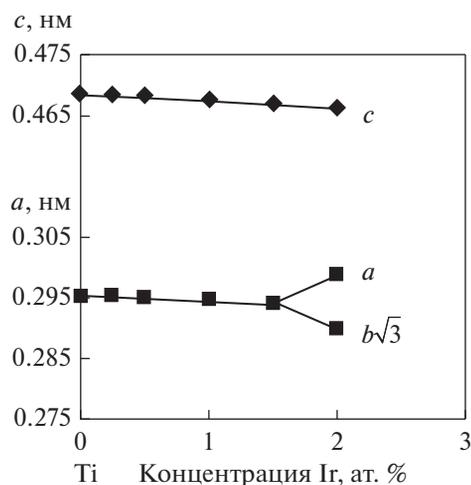


Рис. 21. Изменение параметров решетки α -фазы в зависимости от концентрации легирующего элемента в сплавах системы Ti-Ir.

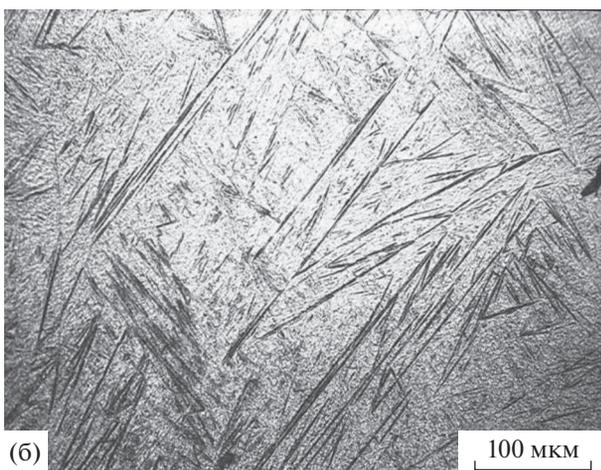
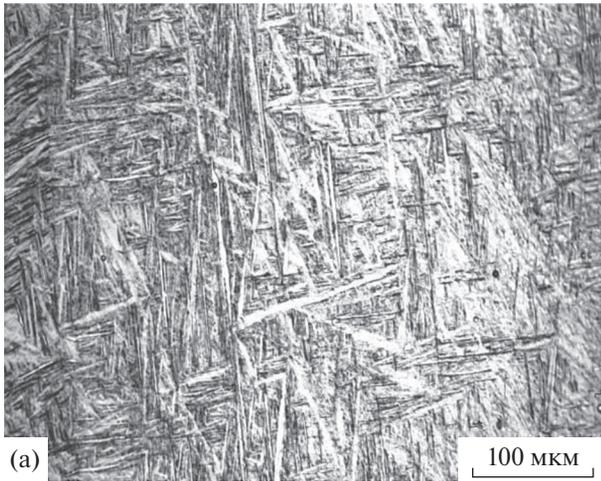


Рис. 22. Структура закаленных титановых сплавов системы Ti-Ir: а – Ti–0.5 ат. % Ir; б – Ti–1 ат. % Ir.

Металлографическое изучение структуры сплавов с 0.5 и 1 ат. % родия обнаруживает присутствие большого количества областей с речной морфологией (рис. 24а). При переходе к сплаву Ti–2 ат. % Rh в структуре закаленного сплава также наблюдаются первичные мартенситные пластины (рис. 24б).

Изучение микроструктуры сплавов Ti–Rh обнаруживает типичную речную морфологию (рис. 25). Между рейками α-фазы наблюдаются протяженные слои β-фазы (рис. 25б). В структуре этого сплава местами формируются пакеты, содержащие большое количество реек α-фазы (рис. 25в). Поскольку в системе Ti–Rh эвтектидное превращение отсутствует, наблюдаемый процесс распада β-фазы соответствует квазибейнитному превращению.

Скорость диффузионных процессов в системе Ti–Co очень высокая. В работе [9] отмечается, что распад β-фазы в сплавах доэвтектидного состава преимущественно происходит бейнитным путем. Согласно [45] в закаленном сплаве

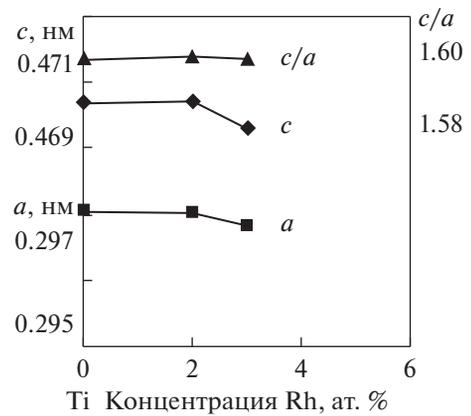


Рис. 23. Изменение параметров решетки α-фазы в зависимости от концентрации легирующего элемента в сплавах системы Ti–Rh.

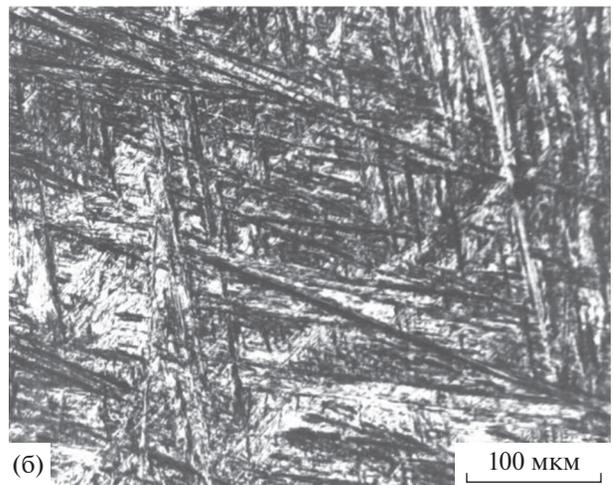
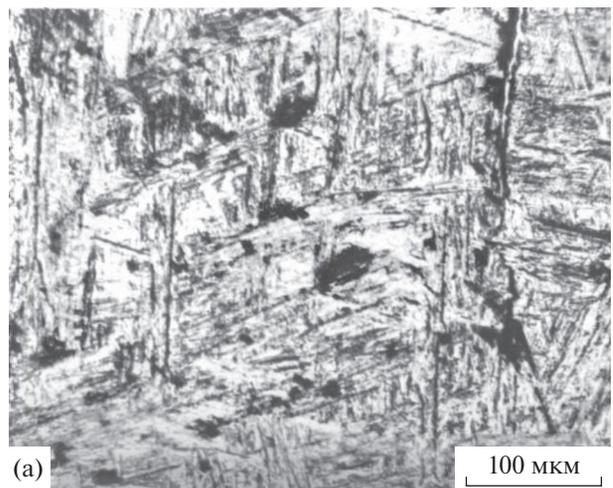


Рис. 24. Структура закаленных титановых сплавов системы Ti–Rh: а – Ti–0.5 ат. % Rh; б – Ti–2 ат. % Rh.

Ti–2.8 мас. % Co присутствует только α-фаза с параметром $a = 0.32$ нм.

Изучение микроструктуры закаленных слаболегированных сплавов Ti–Co показывает, что они

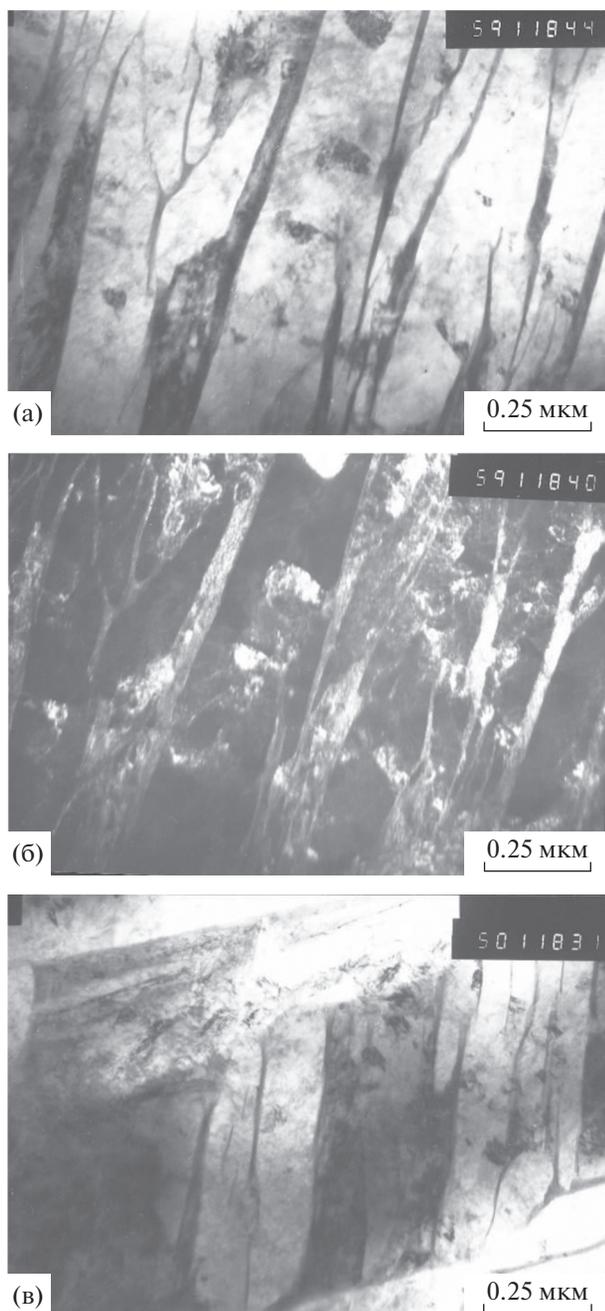


Рис. 25. Микроструктура закаленных титановых сплавов системы Ti–Rh: а, б – Ti–0.5 ат. % Rh; в – Ti–1 ат. % Rh.

имеют структуру реечного мартенсита. В сплаве Ti–1 ат. % Co средняя толщина реек составляет ≈ 1 мкм. Между рейками присутствуют протяженные слои β -фазы (рис. 26). На микроэлектронограммах полученных с этого сплава кроме рефлексов от α -фазы наблюдаются только рефлексы от β -фазы.

Микроструктура сплава Ti–3 ат. % Co сравнительно мало изменяется по сравнению со струк-

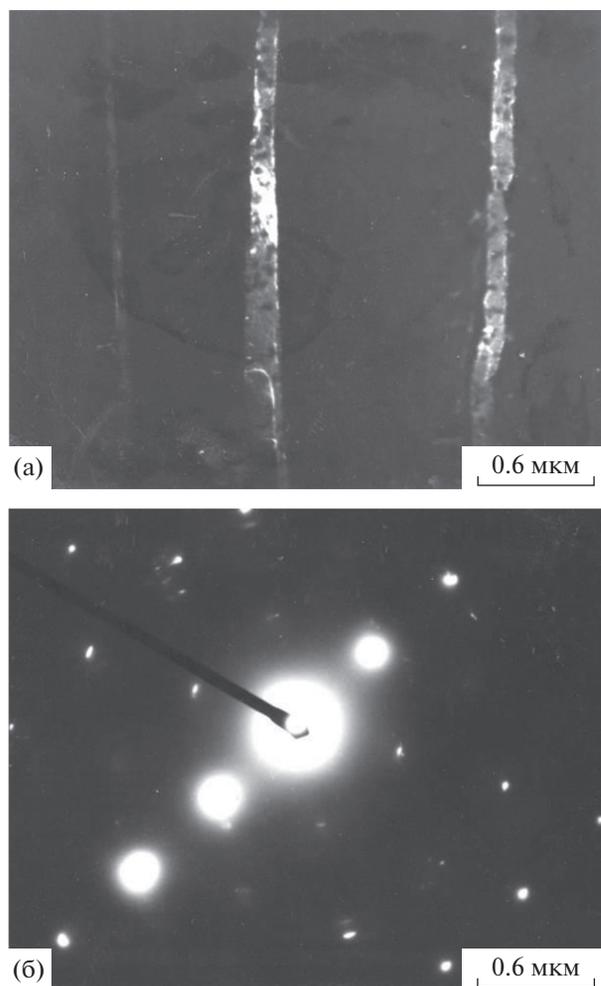


Рис. 26. Микроструктура закаленного сплава Ti–1 ат. % Co: а – темнопольное изображение, полученное в рефлексе $(1-10)\beta$; б – соответствующая электроннограмма с осями зон $\langle 001 \rangle \alpha$ и $\langle 113 \rangle \beta$.

турой сплава Ti–1 ат. % Co. Однако на микроэлектронограммах появляется большое количество рефлексов от интерметаллида Ti_2Co .

Такая особенность структуры однозначно свидетельствует о том, что в сплаве Ti–3 ат. % Co после закалки образуется структура верхнего бейнита.

Структура титановых сплавов с металлами 10 группы

При увеличении в сплаве Ti–Pt содержания платины параметры кристаллической решетки α' -фазы изменяются очень сильно (рис. 27). Это означает, что распад β -фазы происходит мартенситным путем. В структуре этих сплавов после закалки обнаруживается присутствие только мартенситных пластин (рис. 28). Таким образом, в слабелегированных сплавах Ti–Pt, также как и в сплавах систем Ti–Ir и Ti–Os, при закалке из

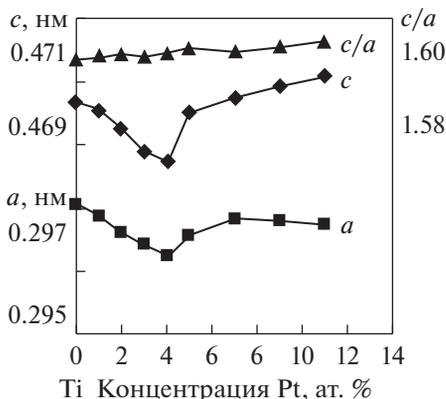


Рис. 27. Изменение параметров решетки α(α')-фазы в зависимости от концентрации легирующего элемента в сплавах системы Ti–Pt.

β-области протекает только мартенситное превращение.

Изменение периодов решетки α(α')-фазы в зависимости от состава для сплавов системы Ti–Pd показано на рис. 29. Видно, что с увеличением содержания палладия до 2 ат. % периоды решетки a и c в пределах ошибки измерения остаются на уровне значений параметров чистого титана, и начинают уменьшаться только при превышении содержания палладия 3 ат. %.

Металлографическое исследование показывает, что структура закаленных сплавов системы Ti–Pd меняется с увеличением содержания палладия в сплаве. Сплавы Ti–2 ат. % Pd и Ti–3 ат. % Pd имеют бейнитную структуру. Морфология структуры обоих сплавов примерно одинакова. При электронно-микроскопическом исследовании обнаруживается, что сплав Ti–2 ат. % Pd имеет структуру, состоящую из пакетов, содержащих различное число реек (рис. 30). На электронограммах наряду с рефлексами от α-фазы присутствуют также рефлексы от интерметаллида Ti₂Pd (рис. 30б). При получении темнопольных изображений с помощью таких рефлексов обнаруживается, что интерметаллидные частицы образуются на границах между рейками α-фазы. В зависимости от наклона границы рейки по отношению к плоскости фольги интерметаллид наблюдается либо в виде относительно равноосных частичек, либо в виде чередующихся полосок (рис. 30г).

Вид наблюдаемой структуры аналогичен виду бейнитной структуры в сплавах титан–медь, титан–кобальт и титан–никель [8, 45]. Таким образом, в сплавах Ti–2 ат. % Pd и Ti–3 ат. % Pd образование бейнита происходит по схеме, приведенной на рис. 7г.

Согласно рентгеновским данным параметры кристаллической решетки α-фазы, образующейся после закалки в сплавах Ti–Ni, с увеличением

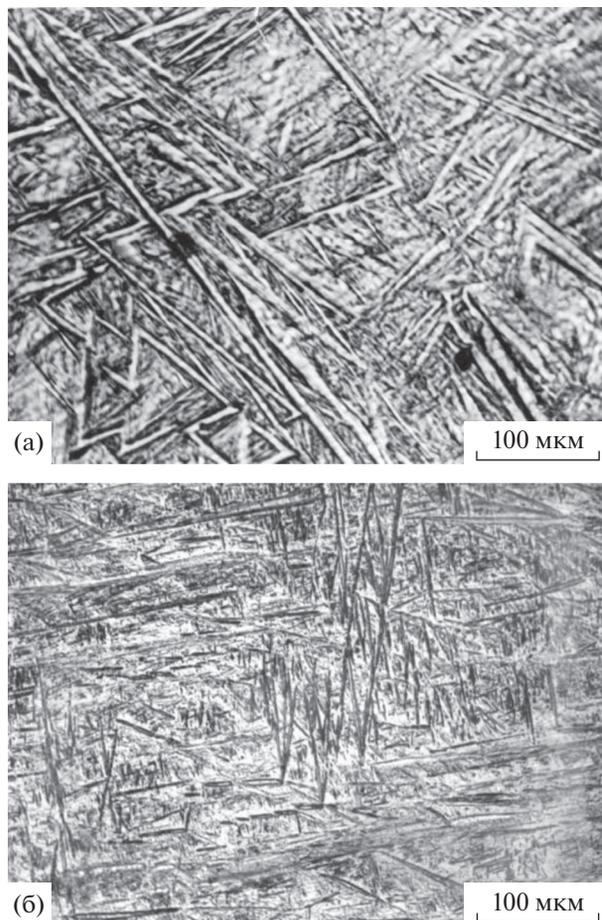


Рис. 28. Структура закаленных титановых сплавов системы Ti–Pt: а – Ti–1 ат. % Pt; б – Ti–2 ат. % Pt.

содержания никеля до 3 ат. % практически не обнаруживают изменения (рис. 31).

Ранее в работах [8, 9] уже отмечалось, что наблюдающиеся структуры в сплавах Ti–3.3 ат. % Ni

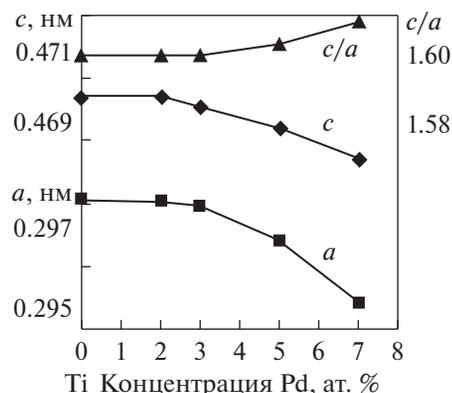


Рис. 29. Изменение параметров решетки α-фазы в зависимости от концентрации легирующего элемента в сплавах системы Ti–Pd.

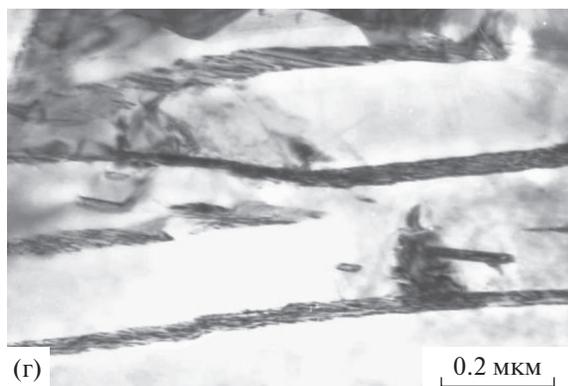
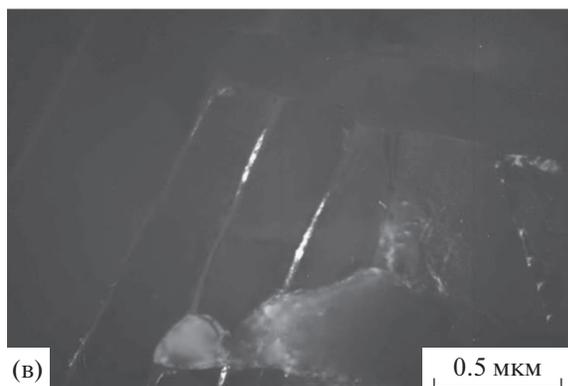
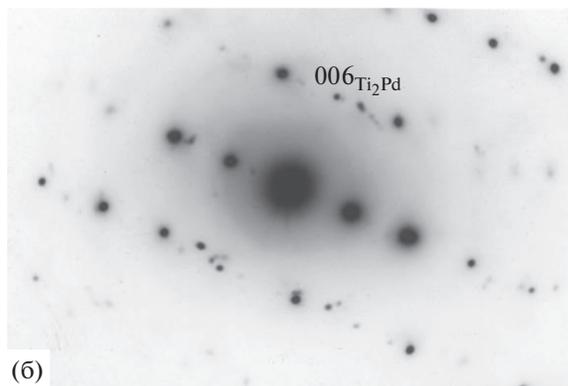
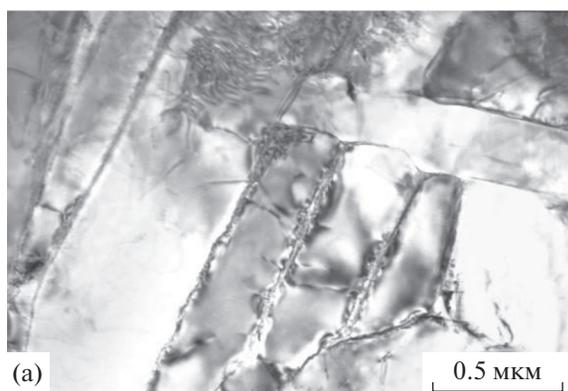


Рис. 30. Микроструктура закаленного сплава Ti–2 ат. % Pd: а, г – светлопольные изображения; б – микроэлектронограмма к (а); в – темнопольное изображение в рефлексе (006) интерметаллида Ti_2Pd .

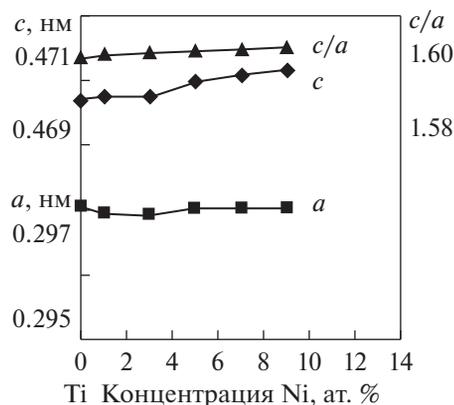


Рис. 31. Изменение параметров решетки α -фазы в зависимости от концентрации легирующего элемента в сплавах системы Ti–Ni.

по масштабу и морфологии в наибольшей степени похожи на структуры верхнего бейнита, образующегося в сталях. При этом различие между поведением при распаде сплавов титана с никелем и медью и сплавов Fe–C было объяснено наличием более выраженной тенденции к образованию доэвтектоидной фазы в титановых сплавах, чем в сплавах Fe–C [9].

При электронномикроскопическом исследовании обнаруживается, что сплав Ti–1 ат. % Ni после закалки из β -области имеет структуру, состоящую из пакетов, содержащих различное число реек (рис. 32). Между рейками наблюдаются протяженные прослойки β -фазы. Присутствие в структуре наряду с равновесной α -фазой прослоек из β -фазы однозначно свидетельствует о том, что распад в этом сплаве протекает по первой стадии реакции (4) и схеме на рис. 7в.

Распад в сплаве Ti–2 ат. % Ni происходит при более низкой температуре, и поэтому при более высоком содержании никеля в β -фазе. В результате этого между рейками α -фазы появляются изолированные частицы интерметаллида Ti_2Ni (рис. 32б) [8]. Такая наблюдаемая структура полностью соответствует структуре верхнего бейнита, наблюдаемой в других сплавах.

Структура титановых сплавов с металлами II группы

В эту группу входят сплавы Ti–Cu, Ti–Ag, Ti–Au. Все легирующие металлы этой группы имеют ГЦК-структуру. Скорость диффузионных процессов в титановых сплавах с этими металлами самая высокая. Поэтому для закалки их из β -области для подавления диффузионных процессов требуются наиболее высокие скорости охлаждения. Из всех трех этих систем наиболее тщательно изучена только система Ti–Cu [9, 29, 37, 47–49].

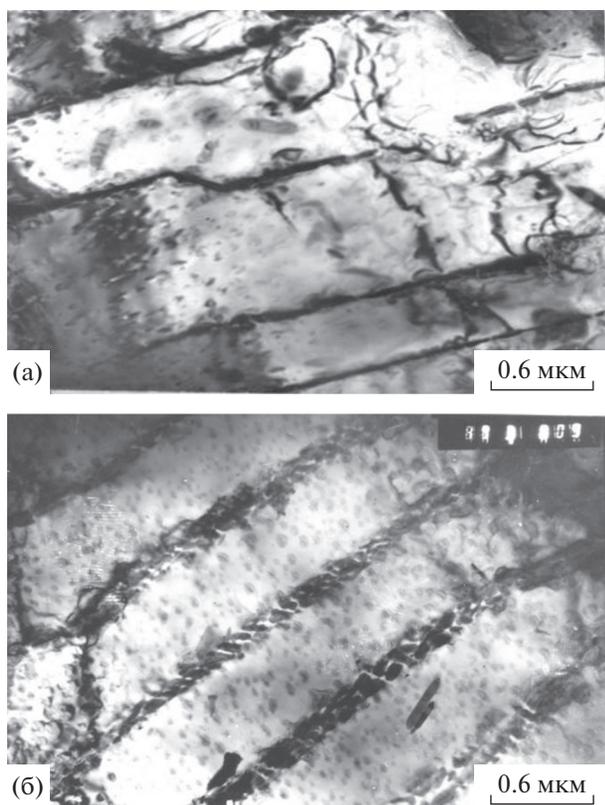


Рис. 32. Микроструктура закаленных сплавов Ti–1 ат. % Ni (а) и Ti–2 ат. % Ni (б), светлопольные изображения.

Ранее при изучении сплава Ti–4.5 мас. % Cu наблюдалось присутствие в структуре только α -фазы [45]. Определение параметров этой фазы показывает, что они сильно меняются при увеличении в сплавах содержания меди (рис. 33). Это означает, что в процессе закалки в сплавах с содержанием меди до 3 ат. % выделение меди из твердого раствора не происходит, и образующаяся α' -фаза имеет состав сплава.

При проведении электроно-микроскопических исследований в сплаве Ti–Cu было установлено, что массивный мартенсит наблюдался при содержании меди до 4 мас. % [37]. В работе отмечается, что массивный мартенсит в этих сплавах имеет морфологию аналогичную той, которая реализуется в железо-никелевых сплавах, так как состоит из колонии параллельных реек, имеющих одинаковые ориентационные соотношения. Рейки разделяются малоугловыми границами. С увеличением содержания меди размер колоний непрерывно уменьшается, приводя в конечном счете к появлению отдельных мартенситных пластин.

В работах [8, 9] в сплаве Ti–6.0 мас. % Cu наблюдалось образование верхнего бейнита. Структура этих сплавов была аналогична той, которая наблюдается в сплавах Ti–Ni (рис. 32). Такое из-

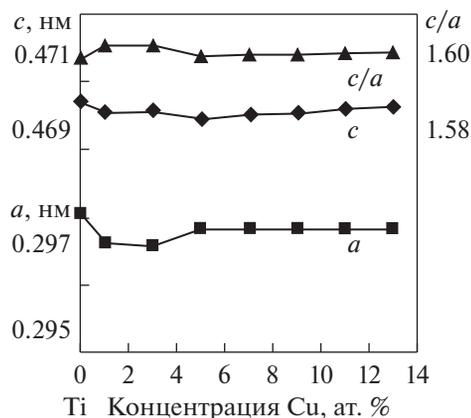


Рис. 33. Изменение параметров решетки α -фазы в зависимости от концентрации легирующего элемента в сплавах системы Ti–Cu.

менение структуры при увеличении содержания в сплаве меди полностью соответствует изменению параметров решетки. В сплаве Ti–4 ат. % Cu состав α -фазы приближается к равновесному значению и не изменяется при повышении содержания меди в сплаве.

Металлы II группы серебро и золото являются слабыми β -стабилизаторами, поэтому распад β -фазы в сплавах Ti–Ag и Ti–Au протекает также как и в чистом титане. В работе [8, 9] было установлено, что массивное превращение в этих сплавах протекает вплоть до 13.5 ат. % серебра. На рис. 34 показана типичная структура, наблюдаемая в сплавах этой системы после закалки из β -области. Протяженные пакеты α' -фазы распространяются от исходных границ β -фазы. Фронт превращения таких областей зубчатый, свидетельствующий о том, что рост пакетов происходит в результате удлинения отдельных реек (рис. 34б). Согласно работе [50] после резкой закалки сплава Ti–4.7 ат. % Ag в воду со льдом в рейках массивного мартенсита полностью сохранялось серебро, в то время как в сплаве Ti–13.5 ат. % Ag сохраняется только от 10 до 50% в зависимости от скорости охлаждения.

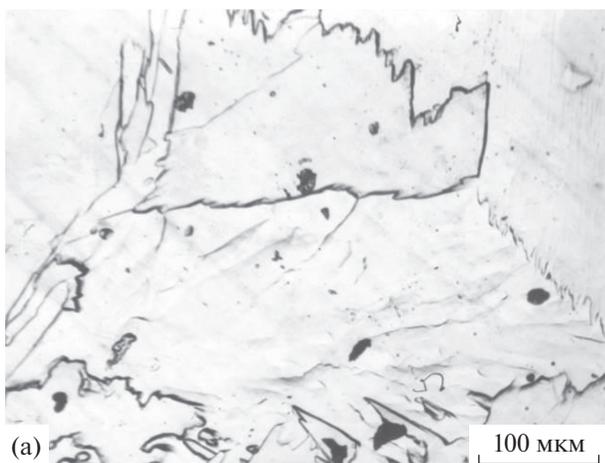
Сплавы Ti–Au принадлежат к системам с быстрым эвтектичным превращением [25]. Распад β -фазы в сплавах Ti–Au в настоящее время изучен достаточно хорошо. Основные результаты приведены в двух работах [50, 51].

При изучении структуры сплава Ti–7.0 мас. % Au, охлажденного в вакууме, авторы установили, что сплав имеет структуру массивного мартенсита [50]. В работе [51] было установлено что при распаде литых сплавов Ti–Au (5–40% Au) присутствуют два типа микроструктур: в сплавах с содержанием золота до 20 мас. % формируются структуры, аналогичные структурам закаленного титана, а в сплавах с содержанием от 30 до 40% Au

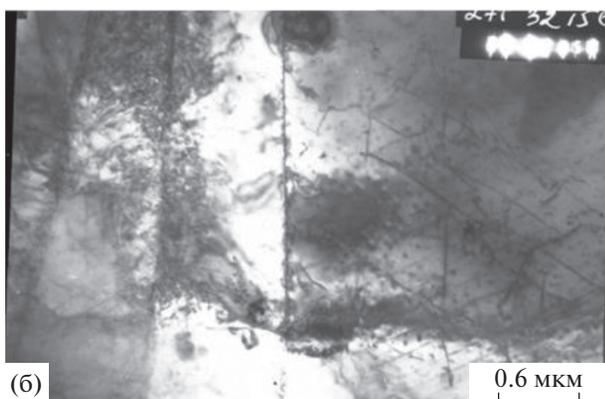
Таблица 2. Типы бейнитных (промежуточных) превращений в титановых сплавах, в зависимости от положения легирующего металла в периодической системе элементов

5 группа	6 группа	7 группа	8 группа	9 группа	10 группа
Ti–V квазибейнит	Ti–Cr дозвтектоидный распад	Ti–Mn верхний бейнит	Ti–Fe верхний бейнит	Ti–Co дозвтектоидный распад верхний бейнит	Ti–Ni дозвтектоидный распад верхний бейнит
Ti–Nb массивный мартенсит	Ti–Mo квазибейнит	Ti–Tc	Ti–Ru квазибейнит	Ti–Rh квазибейнит	Ti–Pd дозвтектоидный распад верхний бейнит
Ti–Ta массивный мартенсит	Ti–W массивный мартенсит	Ti–Re квазибейнит, мартенсит	Ti–Os мартенсит	Ti–Ir мартенсит	Ti–Pt мартенсит

образуются эвтектоидные структуры, состоящие из смеси α -фазы и интерметаллида Ti_3Au . В этой работе приводятся также механические свойства, свидетельствующие о том, что предел текучести, предел прочности при растяжении и твердость непрерывно растут до тех пор, пока в сплавах не происходит эвтектоидный распад.



(а)



(б)

Рис. 34. Структура закаленного сплава Ti–2 ат. % Ag (а) и Ti–5 ат. % Ag (б), ременная структура, светлопольное изображение.

КЛАССИФИКАЦИЯ БЕЙНИТНЫХ (ПРОМЕЖУТОЧНЫХ) СТРУКТУР В БИНАРНЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ

Проведенный анализ структур, образующихся в бинарных титановых сплавах, позволяет установить закономерности их образования в зависимости от положения легирующего металла в периодической системе элементов. В табл. 2 показано, какие типы бейнитных (промежуточных) структур формируются в бинарных титановых сплавах с разными d -металлами. Необходимо отметить, что поскольку на образование таких структур влияет скорость охлаждения сплавов из высокотемпературной β -области, то при изменении скорости можно обнаружить несколько отличающуюся схему превращения. В рассматриваемом случае все сплавы закаливались путем резкого охлаждения в воде или в случае сплавов с d -металлами высоких групп (9–11) в смеси воды со льдом. При таких условиях закалки скорость охлаждения составляла примерно 780 град/с [52].

Анализ табл. 2 показывает, что в образовании бейнитных (промежуточных) структур наблюдаются достаточно четкие закономерности. Так, например, образование массивного мартенсита главным образом происходит в сплавах с d -металлами 5-й и 11-й групп. Это прежде всего связано с тем, что d -металлы этих групп являются слабыми β -стабилизаторами. Изменение структуры в целом отражает общую тенденцию в увеличении скорости диффузионных процессов с ростом номера группы и уменьшением номера периода. Из-за того, что скорость диффузии d -металлов 6-го периода в титане самая низкая, при закалке этих сплавов распад β -фазы не происходит вплоть до достижения M_n . Увеличение скорости диффузии согласно табл. 1 приводит к появлению верхнего бейнита в сплавах Ti–Fe, Ti–Co, Ti–Ni, Ti–Pd и Ti–Mn.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НИЖНЕГО БЕЙНИТА В БИНАРНЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ

На образование нижнего бейнита также, как и на образование верхнего бейнита, в титановых сплавах в отличие от сталей влияет большее число факторов. Причем в случае нижнего бейнита влияние этих факторов становится еще более существенным. Поскольку согласно современным представлениям, бейнитное превращение – это реализация эвтектоидного распада путем образования промежуточных структур, то в классическом понимании этого термина образование нижнего бейнита невозможно в системах с β -изоморфным и монотектоидным типом распада. Поэтому из 21 системы титана с *d*-металлами образование нижнего бейнита в принципе возможно только в 11 системах (Ti–Cr, Ti–Mn, Ti–Fe, Ti–Co, Ti–Ni, Ti–Cu, Ti–Pd, Ti–Ag, Ti–Ir, Ti–Pt и Ti–Au). Во всех сплавах этих систем при увеличении содержания легирующего металла происходит понижение температуры M_n , и при некотором ее значении начинается бездиффузионный переход β -фазы в пересыщенную легирующим металлом α' -фазу. Нижний бейнит образуется тогда, когда температура M_n находится несколько выше “носа” S-образной кривой. В результате этого после образования пластины мартенсита происходит распад пересыщенной α' -фазы на смесь α -фазы равновесного состава и соответствующий интерметаллид Ti_xMe_y . Фронт превращения начинается на одной из боковых сторон образовавшейся пластины и распространяется к противоположной стороне. В результате этого при движении границы фронта за ней появляются цепочки образовавшихся интерметаллидов, расположенных под некоторым углом к поверхности кристалла. Однако следует отметить, что появление необходимой конфигурации расположения M_n и “носа” S-кривой достигается не во всех титановых системах. Так, например, в сплавах титана с *d*-металлами 6 периода S-кривые занимают очень низкое положение, а в сплавах с *d*-металлами 1-й группы – очень высокое положение. Поэтому в первой группе сплавов происходит образование только мартенсита, а во второй группе при увеличении содержания *d*-металла протекает массивное превращение. В настоящее время образование нижнего бейнита установлено только в некоторых системах.

В работах [53, 54] образование нижнего бейнита было обнаружено в сплаве Ti–4.9 мас. % Cr. Образование нижнего бейнита в сплаве Ti–Mn происходит при содержании марганца в 5 ат. %, а в сплаве Ti–Co при содержании кобальта в 7 ат. %. Эвтектоидная температура в системе Ti–Pd относительно низкая (595°C), поэтому бейнитная реакция с образованием нижнего бейнита в сплаве Ti–8 ат. % Pd протекает быстро даже при небольшом переохлаждении [55]. На рис. 35 показана

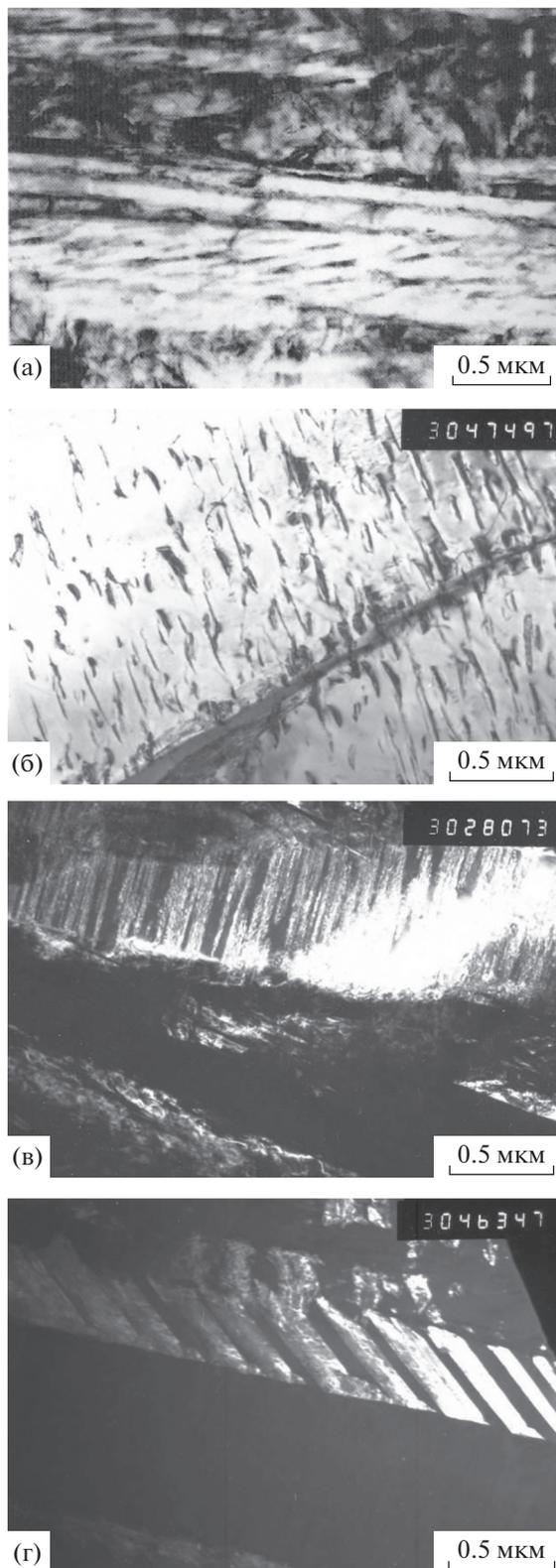


Рис. 35. Микроструктура нижнего бейнита в титановых сплавах: а – Ti–4.9 мас. % Cr [53]; б – Ti–5 ат. % Mn; в – Ti–7 ат. % Co, г – Ti–7 ат. % Pd [46].

структура нижнего бейнита в сплавах Ti–Cr, Ti–Mn, Ti–Co, Ti–Pd.

друг от друга отделяются прослойками обогащенной β -фазы.

СТРУКТУРА ПАКЕТА В МАССИВНОМ МАРТЕНСИТЕ, В ДОЭВТЕКТОИДНЫХ СПЛАВАХ, В КВАЗИБЕЙНИТЕ И ВЕРХНЕМ БЕЙНИТЕ

Распад β -фазы при образовании промежуточных структур в основном происходит путем формирования структур, имеющих (реечную) пластинчатую морфологию. Появление таких структур в основном обусловлено двумя факторами: во-первых, минимизацией упругой энергии бейнитной колонии, а во-вторых, максимальным уменьшением пути диффузии легирующего металла.

Структура пакетов в массивном мартенсите, квазибейните и верхнем бейните одинакова. Одинаковый характер образования реек квазибейнита и верхнего бейнита связан с тем, что в сплавах с эвтектоидным типом распада распад β -фазы начинается уже в двухфазной ($\alpha + \beta$)-области, и поэтому механизмы образования квазибейнита и верхнего бейнита (на начальной стадии) ничем не отличаются друг от друга. В обоих случаях в процессе охлаждения состав образующейся α -фазы изменяется по $\alpha/(\alpha + \beta)$ -границе, а состав β -фазы по границе $\beta/(\alpha + \beta)$, приближаясь к максимальному возможному его значению при низких температурах.

При этом при достаточно высоких скоростях охлаждения состав β -фазы в принципе может попасть в область метастабильного эвтектоида, и процесс распада в этом случае будет определяться особенностями образования метастабильного эвтектоида. Из этого следует, что образующиеся рейки должны иметь состав обедненной α -фазы, а прослойки β -фазы между ними иметь повышенное содержание легирующего металла.

Все пакеты состоят из нескольких реек α -фазы, имеющих близкие ориентации. Рост реек происходит вдоль плотноупакованного направления α -фазы с плоскостью габитуса, совпадающей с плотноупакованными плоскостями в обеих фазах. Отличие пакетов друг от друга в этих структурах заключается только в том, что рейки в массивном мартенсите имеют состав α' -фазы, а рейки в квазибейните и верхнем бейните – состав α -фазы. В массивном мартенсите рейки разделены малоугловыми границами. В отличие от циркония и его слаболегированных сплавов форма реек в массивном мартенсите титана и в сплавах Ti–Ta, Ti–Nb, Ti–W, Ti–Re плохо выражена. Поэтому рейки в пакетах часто отделены друг от друга границами, отклоняющимися от плоской формы. В пакетах квазибейнита и верхнего бейнита толщина реек заметно снижается, а сами рейки

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ И ТИПА ЛЕГИРУЮЩЕГО МЕТАЛЛА НА ТОЛЩИНУ РЕЕК

Как и в случае образования перлита на толщину пластин реечного мартенсита, квазибейнита и верхнего бейнита влияет скорость охлаждения. С увеличением скорости охлаждения, когда образование ламелярной структуры происходит при более низких температурах, толщина пластин уменьшается. Однако изменение типа легирующего металла и его содержания в сплаве также оказывает влияние на толщину пластин. В работе [38] при изучении влияния переходных металлов на структуру пакетов в циркониевых сплавах было установлено, что при легировании металлами 5 группы толщина реек непрерывно растет с увеличением номера периода, а при переходе к металлам 6 группы сильно уменьшается. Такая же закономерность наблюдается и для титановых сплавов. На рис. 9 и 10 хорошо видно, что при переходе от сплава Ti–1 ат. % V и Ti–1 ат. % Cr к сплавам Ti–1 ат. % Ta и Ti–1 ат. % W толщина реек непрерывно растет.

На изменение толщины реек оказывает влияние также и концентрация легирующего компонента в сплаве. Размер реек уменьшается с ростом концентрации легирующего металла. Увеличение содержания легирующего компонента в сплаве повышает концентрацию валентных электронов, приходящуюся на атом. Поэтому в определенном смысле большее легирование одним и тем же элементом приводит к такому же результату, как и увеличение номера группы легирующего компонента, хотя следует ожидать более слабое количественное изменение [13].

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПАКЕТА

Определение концентрации легирующих компонентов в рейках α -фазы и прослойках β -фазы было экспериментально проведено в работе [49] при изучении структуры верхнего бейнита в сплавах Ti–5.1 ат. % Fe; Ti–5.4 ат. % V; Ti–2.6 ат. % Fe и Ti–4.9 ат. % Cr. Авторы установили, что при очень короткой выдержке при температурах на 100°C ниже температуры T_0 состав α -фазы в пакете почти соответствует равновесному значению на границе $\alpha/(\alpha + \beta)$, а состав прослойки β -фазы приближается к его значению на $\beta/(\alpha + \beta)$ -границе (рис. 36а).

При изучении структуры сплава Ti–5.4 ат. % V, подвергнутого отпуску при температуре 680°C в течение 30 с, было обнаружено, что содержание ванадия в β -фазе превышает его содержание в сплаве почти в 2 раза (рис. 36б). Эти эксперимен-

ты однозначно свидетельствуют о том, что при образовании верхнего бейнита происходит полное обеднение легирующим компонентом реек α -фазы и обогащение им прослоек β -фазы. Авторами также было показано, что ведущей фазой при росте реечной структуры является α -фаза, а распределение легирующего компонента в прослойках β -фазы неоднородно: оно минимально на кончике прослойки и увеличивается в сторону глубины прослойки.

ОРИЕНТАЦИОННЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Определение ориентационных соотношений между α -фазой и β -фазой в пакетах титановых сплавов проводилось в разных работах. В работе [50] при изучении структуры сплавов Ti–2% Mo; Ti–4.2% V и Ti–8% Nb было установлено, что они близки к идеальным ориентационным соотношениям Бюргерса:

$$(0001)_\alpha \parallel (011)_\beta \parallel [11-20]_\alpha \parallel [11-1]_\beta.$$

Аналогичные ориентационные соотношения были установлены также и для сплава Ti–1% Cu [37]:

$$\{110\}_\beta \parallel (0001)_\alpha \parallel \langle 111 \rangle \parallel [2-1-10].$$

Наличие таких соотношений однозначно указывает на то, что в процессе перестроек кристаллических решеток при образовании пакета происходит наследование плотноупакованных направлений и плотно упакованных плоскостей.

ПЛОСКОСТЬ ГАБИТУСА РЕЕЧНОГО МАРТЕСИТА

Определение плоскости габитуса в массивном мартенсите затруднено из-за отсутствия между рейками β -фазы [44]. Поэтому относительно типа габитусной плоскости реечного мартенсита в титане, цирконии и в сплавах на их основе в литературе существуют противоречивые данные (табл. 3).

Наиболее тщательно кристаллография реечного мартенсита была изучена в иодидном цирконии [59]. В этой работе из-за отсутствия остаточной β -фазы тип габитусной плоскости рейки определяли по отношению к ее собственной решетке. На основании анализа следов пересечения различных реек с плоскостью фольги было установлено, что плоская сторона рейки может совпадать с тремя кристаллографически неэквивалентными плоскостями решетки α -фазы: $\{10\bar{1}0\}$, $\{11\bar{2}0\}$ и $\{10\bar{1}1\}$.

Обнаружение трех габитусных плоскостей реечного мартенсита в цирконии кажется довольно неожиданным. Наиболее часто при проведении кристаллографического анализа обнаруживается плоскость $\{10\bar{1}0\}$, которая, по всей видимости,

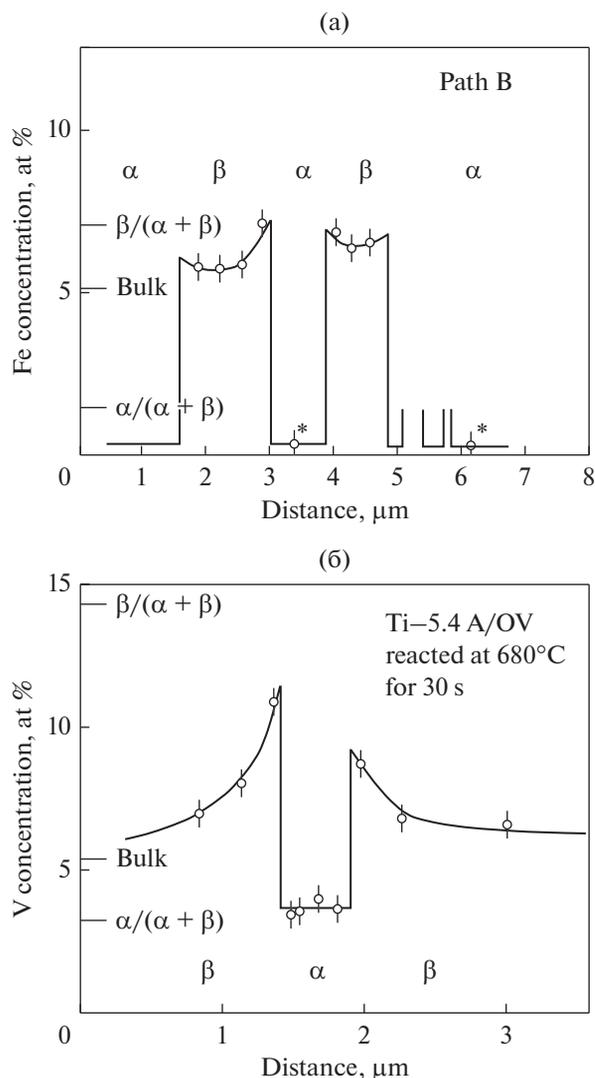


Рис. 36. Концентрационный профиль в направлении перпендикулярном росту пластины α -фазы в β -фазе, в сплаве Ti–5.1 ат. % Fe после выдержки при температуре 730°C в течение 3 мин [54] (а) и в сплаве Ti–5.4 ат. % V после отпуска при 680°C, 30 с (б).

является основной габитусной плоскостью. Плоскость $\{10\bar{1}1\}$ совпадает с той, которая была найдена для габитусной плоскости реечного мартенсита в сплавах системы титан–медь [47]. Плоскость $\{10\bar{1}1\}$ является плоскостью двойникования ГПУ-решетки. Она не является основной габитусной плоскостью и наблюдается в том случае, когда соседние рейки внутри пакета находятся в двойниковом положении по отношению друг к другу. Не совсем ясна причина появления плоскости $\{11\bar{2}0\}$. Не исключено, что ее обнаружение обусловлено неоднозначностью метода односледового анализа.

Используя ориентационные соотношения Бюргерса, можно установить, что для некоторых

Таблица 3. Габитусные плоскости речного мартенсита в титане и его сплавах

Система	Тип габитусной плоскости	Литературный источник
Ti	$\{14.0\}_\alpha \parallel \{8,8,11\}_\beta$	[52]
Ti	$\{331\}_\beta$	[53]
Ti	$\{8,9,12\}_\beta$	[54]
Ti–Cu	$\{10\bar{1}1\}_\alpha$	[36]

Таблица 4. Габитусные плоскости нижнего бейнита в титановых сплавах

Система	Тип габитусной плоскости	Литературный источник
Ti–Mn	$\{334\}_\beta$ и $\{344\}_\beta$	[60]
Ti–Mo	$\{334\}_\beta$ и $\{344\}_\beta$	[61, 62]
Ti–Cr	$\{334\}_\beta$	[62]
Ti–Fe	$\{334\}_\beta$	[62]

вариантов плоскость $\{10\bar{1}0\}$ α -фазы соответствует плоскости $\{112\}$ β -фазы, а плоскость $\{11\bar{2}0\}$ — плоскости $\{111\}$.

ПЛОСКОСТЬ ГАБИТУСА НИЖНЕГО БЕЙНИТА

Микроструктура и кристаллографические характеристики нижнего бейнита отличаются от характеристик верхнего бейнита. В целом они очень похожи на характеристики, присущие мартенситу, поскольку образование бейнитной пластины определяется теми же условиями. Основное различие состоит в том, что внутри пластины α -фазы выделяются частицы интерметаллида. Поэтому плоскости габитуса нижнего бейнита совпадают с плоскостью габитуса мартенсита (табл. 4).

Разный тип габитусных плоскостей верхнего бейнита и нижнего бейнита связан с тем, что в случае речного мартенсита положение габитусной плоскости определяется аккомодационными процессами, сопровождающими рост пакета, а положение габитусной плоскости нижнего бейнита определяется минимизацией упругой энергии на поверхности контакта между пластиной образующейся α -фазы и исходной β -фазы.

ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ, ИХ СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ И ОРИЕНТАЦИОННЫЕ СООТНОШЕНИЯ

В отличие от сталей в титановых сплавах в образовании бейнитных структур принимают участие интерметаллиды с разной кристаллической структурой.

Существующая в литературе информация о кристаллических структурах интерметаллидов, образующихся в бинарных титановых сплавах с d -металлами, сильно ограничена и в некоторых случаях носит противоречивый характер. Такая противоречивость в значительной степени связана с тем, что авторы некоторых работ не обращали достаточное внимание на структурные типы интерметаллидов, образующихся в сплавах титана с металлами соседних групп. Кроме того, в силу близости систем Ti–Me с системами Zr–Me и Hf–Me, сравнение структурных типов интерметаллидов титана с аналогичными интерметаллидами в других системах не проводилось, что не позволило критически оценить полученные данные.

Данное рассмотрение касается образования интерметаллидов только в нижнем бейните. В отличие от сталей, где основным продуктом распада высокотемпературной γ -фазы является карбид железа (цементит), в титановых сплавах количество интерметаллидов, которые образуются при распаде высокотемпературной β -фазы, существенно больше. Формирующийся в процессе охлаждения из β -области бейнит может содержать интерметаллиды, образованные элементами, сплавы которых принадлежат к системам с эвтектоидным распадом (Ti–Cr, Ti–Mn, Ti–Fe, Ti–Co, Ti–Ni, Ti–Cu, Ti–Pd, Ti–Ag, Ti–Ir, Ti–Pt, Ti–Au). В таблице 5 представлены их химические формулы и соответствующие им структурные типы.

Из приведенной таблицы хорошо видно, что как при изменении номера группы, так и номера периода легирующего металла наблюдается закономерное изменение структурного типа образующегося интерметаллида. Согласно данным табл. 5 для интерметаллидов рассматриваемых 11 систем существует всего 6 кристаллических типов (C15, C14, B2, E9₃, C11, A15). При образовании бейнита между низкотемпературной α -фазой и интерметаллидами возникают строго определенные ориентационные соотношения, которые зависят от типа кристаллической структуры интерметаллида и параметров его элементарной кристаллической решетки.

Разница в параметрах элементарных ячеек интерметаллидов титана с d -металлами соседних групп незначительна. Так, например, для интерметаллидов Ti₃Au и Ti₃Pt она составляет 1.3% [61] а для интерметаллидов Ti₂Co и Ti₂Ni еще меньше — всего 0.24% [8]. Поэтому ориентационные соотношения между α -фазой титана и интерметаллидами, имеющими одинаковый структурный тип, также должны быть одинаковыми. В табл. 6 приведены ориентационные соотношения, полученные экспериментально для титановых сплавов некоторых систем.

Сравнение данных для интерметаллидов Ti₂Co и Ti₂Ni показывает, что они имеют одинаковые

Таблица 5. Структурные типы интерметаллидов, образующихся в титановых сплавах с *d*-металлами

Период	Группы					
	6	7	8	9	10	11
4	Ti–Cr	Ti–Mn	Ti–Fe	Ti–Co	Ti–Ni	Ti–Cu
	TiCr ₂	TiMn ₂	TiFe	Ti ₂ Co	Ti ₂ Ni	Ti ₂ Cu
	C15 [63]	C14 [64]	B2 [64]	E9 ₃ [63]	E9 ₃ [63]	C11 [8]
5				Ti–Rh	Ti–Pd	Ti–Ag
					Ti ₂ Pd	Ti ₂ Ag
					C11 [60]	C11 [60]
6				Ti–Ir	Ti–Pt	Ti–Au
				Ti ₃ Ir	Ti ₃ Pt	Ti ₃ Au
				A15 [63]	A15 [65, 63]	A15 [65, 63]

Таблица 6. Кристаллографическое описание ориентационных соотношений между α -фазой и интерметаллидами при образовании нижнего бейнита в сплавах титана с *d*-металлами

Период	Группы					
	6	7	8	9	10	11
4	Ti–Cr	Ti–Mn	Ti–Fe	Ti–Co	Ti–Ni	Ti–Cu
	(0001) _α (011)TiCr ₂ [11-20] _α [21, 1] TiCr ₂ [8]	{110} _β (0001) _α <111> <2-1-10>	110 _β (0001) _α <111> <2-1-10>	(0001) _α (011) Ti ₂ Co [11-20] _α [11, 1] Ti ₂ Co [8]	(0001) _α (011) Ti ₂ Ni [1-210] _α [11, 1] Ti ₂ Ni [8]	(0001) _α (103) Ti ₂ Cu [2110] _α [331] Ti ₂ Cu [36] (0001) _α (0-13) Ti ₂ Cu [2-1-10] _α [-100] Ti ₂ Cu [43] (0001) _α (013) Ti ₂ Cu [2-1-10] _α [3-31] Ti ₂ Cu [67]
5				Ti–Rh	Ti–Pd	Ti–Ag
					(0001) _α (103) Ti ₂ Pd [2110] _α [331] Ti ₂ Pd	(0001) _α (103) Ti ₂ Ag [2110] _α [331] Ti ₂ Ag
6				Ti–Ir	Ti–Pt	Ti–Au
				(0002) _α [1-11] Ti ₃ Ir [2-1-10] _α [110] Ti ₃ Ir	T(0002) _α [1-11] Ti ₃ Pt [2-1-10] _α [110] Ti ₃ Pt	(0002) _α [1-11] Ti ₃ Au [2-1-10] _α [110] Ti ₃ Au

ориентационные соотношения, что согласуется с выше приведенным критерием. Для ориентационных соотношений в сплаве Ti–Cu приводятся разные данные [37, 45, 67]. По всей видимости, правильным является соотношение

$$(0001)_\alpha \parallel (103) \text{Ti}_2\text{Cu} \parallel [2110]_\alpha \parallel [331] \text{Ti}_2\text{Cu}.$$

Для сплава Ti–Fe данные об ориентационном соотношении отсутствуют, но поскольку интерметаллид TiFe имеет структурный тип B2 с постоянной кристаллической решетки $a = 0.2976$ нм,

что близко к постоянной кристаллической решетки β -фазы, то ориентационные соотношения в этом случае должны совпадать с ориентационными соотношениями Бюргерса

$$\{110\}_\beta \parallel (0001)_\alpha \langle 111 \rangle \parallel [2-1-10],$$

Данные об ориентационных соотношений для интерметаллидов в сплавах Ti–Ag, Ti–Ir, Ti–Pt, отсутствуют, но в работе [63] приводятся ориентационные соотношения для интерметаллида Ti₃Cu, имеющему структурный тип A15 [63, 65].

Поэтому ориентационные соотношения для интерметаллидов в этих сплавах могут иметь следующий вид:

$$(0002)_\alpha \parallel [1-11] \text{Ti}_3\text{Cu} [2-1-10]_\alpha \parallel [110] \text{Ti}_3\text{Cu}.$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В обзоре рассмотрены основные факторы, которые определяют условия протекания бейнитных (промежуточных) превращений в титановых сплавах. Они хорошо согласуются с существующими экспериментальными данными. В силу того, что в титановых системах со стороны титана реализуется 3 типа диаграмм состояния (диаграммы состояния с изоморфным $\beta \rightarrow \alpha$ -превращением и диаграммы состояния с (моно) эвтектоидными превращениями), номенклатура образующихся продуктов превращения в титановых сплавах существенно больше, чем в сталях.

Основные закономерности образования бейнитных (промежуточных) структур в титановых сплавах аналогичны тем, которые присущи образованию бейнитных (промежуточных) превращений в сталях [36]. Разница в протекании бейнитных (промежуточных) превращений в титановых сплавах в основном обусловлена более высокой скоростью диффузии *d*-металлов в титане, разным положением эвтектоидных температур и температуры начала мартенситного превращения M_n , а также разницей в кристаллографии основных фаз и интерметаллидов.

ПРИМЕЧАНИЕ

Часть экспериментальных данных по структурам титановых сплавов с металлами платиновой группы публикуется впервые. Поэтому ниже приводятся краткие данные условия их получения.

Для исследования была приготовлена серия бинарных сплавов титана с металлами платиновой группы, содержащих различное количество Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt. Сплавы были приготовлены из иодидного Ti и Ru (99.9 мас. %), Rh (99.9 мас. %), Pd (99.91 мас. %), Os (99.99 мас. %), Ir (99.9 мас. %), Pt (99.9 мас. %). Все сплавы были выплавлены в печи с вольфрамовым нерасходуемым анодом в атмосфере гелия. Приготовленные сплавы были гомогенизированы в области β -фазы при 1000°C в течение 3 ч в условиях вакуума 1×10^{-3} Па и затем были закалены в ледяной воде или воде комнатной температуры. Исследование фазового состава закаленных сплавов проводили методами рентгеновской дифрактометрии с использованием $\text{Cu } K_\alpha$ излучения и графитового кристалл-монокроматора, электронно-микроскопическое исследование структуры – на просвечивающем электронном микроскопе JEM-200CX.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курдюмов Г.В., Утевский Л.М., Энтин Р.И. Превращения в железе и стали. М.: Наука, 1977. 238 с.
2. Christian J.W. The theory of transformation in metals and alloys. Pergamon Press, 1965. 975 с.
3. Hehemann R.F., Kinsman K.R., Aaronson H.I.A. Debate on the bainite reaction // Met. Trans. 1972. V. 3. № 5. P. 1077–1094.
4. Hillert M. Diffusion in growth of bainite // Met. Mater. Trans. A. 1994. V. 25A. № 9. P. 1957–1966.
5. Spanos G. The fine structure and formation mechanism of lower bainite // Met. Mater. Trans. A. 1994. V. 25A. № 9. P. 1967–1980.
6. Счастливцев В.М. Новые представления о природе бейнитного превращения в сталях // Металловедение и термическая обработка металлов. 2005. № 7. С. 24–29.
7. Silman G.I., Kamynin V.V., Polukhin M.S. Bainitic transformation in iron with stably graphitized structure // Metals science and heat treatment. V. 49. № 3–4. 2007. P. 204–208.
8. Lee H.J., Aaronson H.I. Eutectoid decomposition mechanisms in hypoeutectoid Ti-X alloys // J. Mat. Sci. 1988. V. 23. P. 150–160.
9. Franti G.W., Williams J.C., Aaronson H.I. A survey eutectoid decomposition in ten Ti-X systems // Metall. Trans. A. 1978. V. 9A. P. 1641–1649.
10. Добромислов А.В., Талуц Н.И. Структура закаленных сплавов системы Ti–Ru // ФММ. 2018. Т. 119. № 3. С. 285–295.
11. Добромислов А.В., Талуц Н.И. Структура закаленных сплавов системы Ti–Pd // ФММ. 2016. Т. 117. № 7. С. 693–700.
12. Dobromyslov A.V., Kazantseva N.V. Phase transformation in the Ti–Cu system // FMM. 2000. T 89. № 5. С. 467–473.
13. Добромислов А.В., Талуц Н.И. Структура циркония и его сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 1997.
14. Добромислов А.В., Казанцева Н.В. Влияние эвтектоидного распада на структуру закаленных сплавов циркония с металлами I, V–VIII групп периодической системы элементов // ФММ. 1993. Т. 75. Вып. 4. С. 118–128.
15. Добромислов А.В., Казанцева Н.В. Механизм бейнитного превращения в сплавах системы цирконий-марганец // ФММ. 1997. Т. 83. № 1. С. 132–139.
16. Taluts N.I., Dobromyslov A.V. Features of bainitic transformation in Zr–Rh alloys // Materials structure, Bulletin of Czech and Slovak Crystallographic Association. 1999. V. 6. № 2. P. 120–121.
17. Hsu T.Y. (Zuyao X.), Xiaowang Z. Thermodynamics of the bainitic transformation in a Cu–Zn alloys // Met. Mater. Trans. A. 1994. V. 37A. № 11. P. 3095–3098.
18. Motomura Sh., Soejima Y., Miyoshi T., Hara T. In situ heating sem observation of the bainitic transformation process in Cu–17Al–11Mn (at %) alloys // Microscopy (Oxford). 2015. V. 65. № 2. P. 159–168.

19. *Mehl R.F.* Hardenability of alloys steels. ASM, Metals Park, OH, 1933. P. 1–58.
20. *Добромыслов А.В., Казанцева Н.В.* Влияние эвтектоидного распада на структуру закаленных сплавов циркония с металлами I, V–VIII групп периодической системы элементов // ФММ. 1993. Т. 75. Вып. 4. С. 118–128.
21. *Носова Г.И.* Фазовые превращения в сплавах титана. М.: Металлургия, 1964. 392 с.
22. *Колачев Б.А.* Физическое металловедение Ti. М.: Металлургия, 1976. 184 с.
23. *Цвиккер У.* Титан и его сплавы. М.: Металлургиздат, 1979. 512 с.
24. *Добромыслов А.В.* Влияние *d*-металлов на температуру полиморфного и (моно) эвтектоидного превращения в бинарных сплавах титана, циркония и гафния // ФММ. 2020. Т. 121. № 5. С. 516–521.
25. *Маквиллэн М.К.* Фазовые превращения в титане и его сплавах. М.: Металлургия, 1967. 75 с.
26. *Baesslack W.A., Mullins W.A.* Phase transformations in a Ti–2 wt % Cr alloy on cooling // J. Mat. Science Letters. 1983. V. 2. P. 715–718.
27. *Dobromyslov A.V.* Phase Transformation in binary titanium-base alloys with metals of groups I, IV–VIII of the Periodic Table // 1999. 9th World Conference on Titanium, Saint-Petersburg, Russia. V. 1. P. 97–106.
28. *Dobromyslov A.V., Elkin V.A.* Martensitic transformation and metastable β -phase in binary titanium alloys with *d*-metals of 4–6 periods // Scripta mater. 2001. V. 44. P. 905–910.
29. *Aaronson H.T., Franti G.W., Plichta M.R.* The bainite and massive transformation in Ti–X eutectoid systems. Interim report // Materials Science. 1976. V. 75. P. 1–15.
30. *Попова Л.Е., Попов А.А.* Диаграммы превращения аустенита в сталях и бета-раствора в сплавах титана. М.: Металлургия, 1991. 500 с.
31. *Мирзаев Д.А., Ульянов В.Г., Штейнберг М.М., Ашихмина Л.А., Ульянова Т.Н.* Электронно-микроскопическое исследование структуры титана, закаленного со скоростями от 100 до 5×10^5 град/с // ФММ. 1984. Т. 57. Вып. 6. С. 1160–1165.
32. *Hillert M.* Termodinamics of the massive transformation // Met. Trans. A. 1984. V. 15. P. 411–419.
33. *Лактин Ю.М.* Основы металловедения. М.: Металлургия, 1988. 320 с.
34. *Massalski T.B.* Massive transformation // Mater. Sci. Eng. 1976. V. 25. P. 119–125.
35. *Aaronson H.I.* Mechanisms massive transformation // Metall. Mat. Trans. A. 2002. V. 33A. P. 2285–2296.
36. *Bhadeshia H.K.D.H., Christian J.W.* Bainite in steels // Met. Trans. A. 1990. V. 21A. P. 767–797.
37. *Williams J.C., Taggart R., Polonis D.H.* The morphology and substructure of Ti–Cu martensite // Met. Trans. 1970. V. 1. P. 2265–2270.
38. *Добромыслов А.В., Талуц Н.И.* Электронно-микроскопическое исследование структуры сплавов системы Zr–Mo // ФММ. 1990. № 12. С. 72–80.
39. *Добромыслов А.В., Талуц Н.И.* Влияние переходных элементов V и VI групп на структуру закаленного циркония // ФММ. 1991. № 8. С. 163–170.
40. *Dobromyslov A.V.* Influence of the transition metals on structure and mechanical properties of titanium-base alloys / In Advanced Light Alloys and Composites, by Ed. R. Chiach. Kluwer Academic Publishers. 1998. P. 165–174.
41. *Бродова И.Г., Добромыслов А.В., Носкова Н.И., Попов В.В., Пушкин В.Г., Сагарадзе В.В., Соколов Б.К., Тарабаев Л.П.* Новые перспективные материалы и новые технологии. Коллективная монография под редакцией Носковой Н.И. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. 378 с.
42. *Majchrowicz K., Pakiela Z., Moszczyn'ska D., Kurzynowski T., Chlebus E.* Hot Corrosion of Ti–Re alloys fabricated by selective laser melting // Oxid Met. 2018. V. 90. P. 83–96.
43. *Dobromyslov A.V., Elkin V.A.* $\beta \rightarrow \alpha'$ and $\beta \rightarrow \omega$ transformations in Ti–Os alloys // Metall. Mat. Trans. A. 1999. V. 30A. P. 231–233.
44. *Добромыслов А.В., Талуц Н.И.* Структура закаленных сплавов системы Ti–Ru // ФММ. 2018. Т. 119. Вып. 3. С. 285–295.
45. *Bhaskaran T.A., Krishnan R.V., Ranganathan S.* On the decomposition of β -phase in some rapidly quenched titanium-eutectoid alloys // Met. Mater. Trans. A. 1995. V. 26A. P. 1365–1367.
46. *Добромыслов А.В., Талуц Н.И.* Структура закаленных сплавов системы Ti–Pd // ФММ. 2016. V. 117. № 7. С. 715–722.
47. *Williams J.C., Taggart R., Polonis D.H.* The morphology and substructure of Ti–Cu martensite // Met. Trans. 1970. V. 1. P. 2265–2270.
48. *Zangvil A., Yamamoto S., Murakami Y.* Morphology and Substructure of Ti–Cu Martensite and its Aged Martensite // Trans. JIM. 1976. V. 17. P. 575–581.
49. *Dobromyslov A.V., Kazantseva N.V.* Phase transformations in the Ti–Cu system // Physics of Metals and Metallography. 2000. V. 89. P. 467–473.
50. *Plichta M.R., Williams J.C., Aaronson H.I.* On the Existence of the $\beta \rightarrow \alpha_m$ Transformation in the Alloy Systems Ti–Ag, Ti–Au, and Ti–Si // Metall. Trans. A. 1977. V. 8. P. 1885–1892.
51. *Takahashi M., Kikuchi M., Okuno O.* Mechanical Properties and Grindability of Experimental Ti–Au Alloys // Dental Materials Journal. 2004. V. 23. № 2. P. 203–210.
52. *Dobromyslov A.V., Kazantseva N.V.* The Features of the Formation of the Non-Equilibrium phases in the titanium-copper alloys // 1999. 9th World Conference on Titanium, Saint-Petersburg, Russia. V. 1. P. 247–252.
53. *Enomoto M., Tsubakino H.* Morphology and thermodynamic of bainitic transformation in ferrous and non-ferrous alloys // Materials transaction. JIM. 1991. V. 32. № 8. P. 642–657.
54. *Enomoto M., Fujita M.* Analysis of the composition of α plates isothermally formed in titanium binary alloys // Met. Trans. 1990. V. 21A. P. 1547–1556.

55. *Flower H.M., Davis R., West D.R.F.* Martensite formation in alloys of titanium containing β -stabilizing elements // Titanium and titanium alloys. Proceeding of conference, Williams et al. (Eds.). Springer Sciences. N.Y., 1982. P. 1703–1715.
56. *Newkirk J.B., Geisler A.H.* Crystallographic aspects of the beta to alpha transformation in titanium // Acta Met. 1953. V. 1. P. 370–374.
57. *McHargue C.J.* The crystallography of the titanium transformation // Acta Cryst. 1953. V. 6. P. 529–530.
58. *Williams A.J., Cahn R.W., Barrett C.S.* The crystallography of the β - α transformation in titanium // Acta Met. 1954. V. 2. P. 117–128.
59. *Добромыслов А.В., Талуц Н.И.* Кристаллография и структура реечного мартенсита гексагональной α -фазы в цирконии // ФММ. 1989. Т. 67. Вып. 6. С. 1138–1147.
60. *Liu Y.C., Margolin H.* Martensite habit plane in quenched Ti–Mn alloys // J. Metals. 1953. V. 5. P. 667–670.
61. *Liu Y.C.* Martensitic transformation in binary titanium alloys // Trans. AIME. 1956. V. 206. P. 1036–1040.
62. *Gaunt P., Christian J.W.* The crystallography of the β - α transformation in zirconium and two titanium-molybdenum alloys // Acta Met. 1959. V. 7. P. 534–543.
63. *Дриц М.Е.* Свойства элементов. М.: Металлургия, 1985. 672 с.
64. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник / Под ред. Лякишев Н.П. М.: Химия. 2012.
65. *Луцинский Г.П.* Химия титана. М.: Изд. химия. 1971.
66. *Lutjering G., Weismann S.* Mechanical properties and structure of age-hardened Ti–Cu alloys // Metall. Trans. 1970. V. 1. P. 1641–1649.
67. *Mukhopadhyay P., Menon S.K., Banerjee S., Krishnan R.S.* Active eutectoid decomposition in a near-eutectoid zirconium-copper alloy // Metall. Trans. A. 1979. V. 10A. P. 1071–1084.

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.721'5'862:539.25

ИЗУЧЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ В СПЛАВЕ $Mg_{66}Zn_{30}Gd_4$
САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ
ПРАВИЛЬНОЙ СТЕРЖЕНЬКОВОЙ МОРФОЛОГИИ

© 2021 г. Юнь Фэн^а, Цзяньхан Юэ^а, Юаньюань Ян^а, Цзиньфэн Лэн^а, Хао Ву^а, Синьин Тэн^а. *

^аФакультет материаловедения и технологии материалов, университет г. Цзинань,
№ 336, Вэст-Роуд, р-н Нань Синьчжуан, Цзинань, 250022 КНР

*e-mail: mse_tengxy@ujn.edu.cn

Поступила в редакцию 23.06.2020 г.

После доработки 19.08.2020 г.

Принята к публикации 09.09.2020 г.

Показано, что структура расплава определяется такими важными управляющими факторами, как время выдержки расплава и скорость охлаждения. Наблюдали микроструктуру образцов сплава $Mg_{66}Zn_{30}Gd_4$, полученных при различном времени выдержки расплава и скорости его охлаждения. Было обнаружено, что фаза правильной стерженьковой морфологии (далее, ПС-фаза) имеет наибольшую объемную долю при времени выдержки расплава 40 мин. С увеличением скорости охлаждения, способность ПС-фазы к формированию возрастала и значительно улучшалась. Более того, процессы плавления и распада ПС-фазы были изучены в экспериментах по измерению удельного электросопротивления. В процессе этих экспериментов, ПС-фаза в $Mg-Zn-Gd$ сплаве двукратно испытывала фазовые превращения в узких температурных интервалах. С ростом объемной доли ПС-фазы было отмечено возрастание износостойкости образцов сплава $Mg_{66}Zn_{30}Gd_4$.

Ключевые слова: сплав $Mg_{66}Zn_{30}Gd_4$, дисперсная фаза правильной стерженьковой морфологии, удельное электросопротивление, структура расплава, эффекты истирания

DOI: 10.31857/S0015323021030165

ВВЕДЕНИЕ

Квазикристаллические сплавы имеют широкую перспективу применения благодаря различным эксплуатационным показателям и характеристикам, таким как низкие коэффициенты трения, теплопроводности, коэффициент теплового расширения и поверхностная энергия, а также высокие твердость, отношение твердости к модулю упругости и термостойкость [1, 2]. Эти свойства делают квазикристаллические сплавы полезными в качестве покрытий [3], теплоизоляционных материалов, материалов для хранения энергии [4], каталитических материалов [5] и упрочняющей фазы [6, 7].

Влияние обработки плавлением на микроструктуру и свойства сплава широко изучено, например, термообработка плавлением [8–11], обработка плавлением ультразвуковым полем [12, 13] и обработка плавлением магнитным полем [14]. Предыдущие исследования показали связь между обработкой расплава и образованием квазикристаллической фазы [15]. В смежных исследованиях [16] исследователи обнаружили в $Mg-Zn-Gd$ сплавах новую фазу правильной стерженьковой морфологии, которая химически аналогична квазикристаллической фазе. Но термическая стабильность и микротвердость этой ПС-фазы лучше, чем у квазикристаллической фазы. Это означает, что ПС-фаза является более “упрочненной” фазой, с большим потенциалом для применения. Однако число литературных источников, которые сообщают о формировании ПС-фазы, незначительно. Кроме того, ПС-фаза в сплаве $Mg_{66}Zn_{30}Gd_4$ не была изучена при ее получении плавлением.

В данной работе мы приготовили образцы сплава $Mg_{66}Zn_{30}Gd_4$ (ат. %) с различным временем выдержки расплава и скоростью охлаждения, а также исследовали микроструктуру и фазовую эволюцию сплава. Микроструктура и фазовый состав были проанализированы методами РЭМ и ЭДС (спектроскопии). Эволюция ПС-фазы была дополнительно подтверждена измерениями удельного электросопротивления при высокой температуре. Для аттестации износостойкости сплава использован линейный (возвратно-поступательно-го типа) тестер трения (RTEC MFT-50).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В эксперименте тройные сплавы с номинальным составом $Mg_{66}Zn_{30}Gd_4$ (ат. %) получены плавлением чистого Mg (99.98 вес. %) и чистого Zn (99.96 вес. %), а также Mg–Gd-лигатуры (30.21 вес. %), в печи электрического сопротивления. Чистый Mg и Mg–Gd-лигатура сначала помещали в графитово-глиняный тигель. Когда температура достигла $720^{\circ}C$ и ранее добавленные сплавы расплавились, в расплавленный металл был добавлен Zn. После того как все сплавы были расплавлены, расплав выдерживали при температуре $720^{\circ}C$ в течение нескольких минут. Затем расплав заливали в формы из различных материалов и охлаждали на воздухе. Скорости охлаждения песчаной, железной и медной изложниц были выбраны как 15, 50 и 200 К/с соответственно. Защитный газ, состоявший из CO_2 и SF_6 , всегда находился в процессе плавки, что могло предотвратить испарение и окисление компонентов во время плавки.

Микроструктура и морфология были изучены методом сканирующей электронной микроскопии, на РЭМ-микроскопе модели FEI-QUANTA FEG250, оснащенный энергодисперсионной спектроскопической (ЭДС) приставкой марки X-MAX50 для анализа локального химического состава различных фаз. Высокотемпературное удельное сопротивление сплава измеряли четырехконтактным методом тестером для высокотемпературных измерений. Принцип работы прибора основан на законе Ома. Изменение напряжения металлического образца измеряли в условиях постоянного тока (с изменением направления тока каждые пять секунд). Полученные данные уменьшили фильтрацию и разделение с целью уменьшения экспериментальной ошибки измерений. Для оценки износостойкости сплава использован линейный тестер (RTEC MFT-50) для измерения трения и износа по возвратно-поступательной схеме.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана микроструктура сплава $Mg_{66}Zn_{30}Gd_4$ после выдержки расплава в течение 20, 40 и 60 мин. На рис. 1а, 1б показана микроструктура сплава после выдержки в течение 20 мин. Согласно предыдущей работе [16], наблюдаемыми фазами являются α -Mg, GdZn, Mg_7Zn_3 и ПС-фаза. С увеличением времени выдержки расплава частицы ПС-фазы слегка укрупняются. При этом межфазные границы приобретают отчетливо прямолинейную форму, но признаки их размытия отсутствуют. На рис. 1в, 1г показано изображение микроструктуры сплава после 40-минутной выдержки расплава. Объемная доля фазы α -Mg в сплаве значительно уменьшается, и матрица становится более гладкой. Точечного вида частицы фазы GdZn в основном исчезают, в то время как

объемная доля ПС-фазы увеличивается, с регулярной морфологией и меньшим размером ее частиц. При увеличении времени выдержки расплава в расплавленном состоянии расплав обладает достаточной энергией и временем для формирования своей правильной стерженьковой фазовой структуры. На образование диспергированной ПС-фазы расходуется большое количество атомов Mg, Gd и Zn. Таким образом, объемные доли фазы α -Mg и GdZn фазы значительно уменьшились, в то время как объемная доля ПС-фазы в соответствующих случаях значительно возросла. На рис. 1д, 1е показана морфология микроструктуры сплава после 60 мин выдержки расплава. После выдержки сплава в состоянии расплава, частицы фазы GdZn точечного вида в сплаве снова оказывались заметно диспергированы, а микроструктура ПС-фазы становилась более грубой и нерегулярной. Было высказано предположение, что причина заключается в том, что чрезмерное время выдержки расплава и его высокая энергия приводили к распаду атомных кластеров с образованием фазы GdZn.

На рис. 2а–2в показана микроструктура сплава $Mg_{66}Zn_{30}Gd_4$ с различным временем выдержки расплава и его отливки в медную пресс-форму (ПФ). Видно, что дендритная структура является основной структурой в сплаве, когда время выдержки расплава относительно невелико. Дисперсная ПС-фаза с частицами малого размера является основной фазой в сплаве, когда время выдержки расплава составляет 40 мин. С увеличением времени выдержки расплава микроструктура сплава трансформируется из дендритной в характерную для присутствия ПС-фазы. На рис. 2г–2д показана микроструктура сплава $Mg_{66}Zn_{30}Gd_4$, отлитого в песочную форму. Когда время выдержки расплава составляло 40 мин, микроструктура сплава, отлитого в песочную изложницу, представляла собой толстую и удлиненную пластинчатую эвтектическую фазу.

На рис. 3г–3е показаны ЭДС-спектры различных фаз, представленных на рис. 2б–2г. Из рис. 3 ясно, что дендритная фаза на рис. 2б, ПС-фаза на рис. 2в и слоистая эвтектическая фаза на рис. 2г являются тройными фазами схожего состава. Это доказывает, что имеет место структурно-трансформационная взаимосвязь между ПС-фазой, дендритной и пластинчатой эвтектической фазами. Микроструктура сплава $Mg_{66}Zn_{30}Gd_4$ представляет собой мелкодисперсную и равномерно распределенную ПС-фазу с подходящей скоростью охлаждения и временем выдержки расплава.

На рис. 4 дано изображение сплава $Mg_{66}Zn_{30}Gd_4$, отлитого в различные пресс-формы после выдержки расплава в течение 40 мин. Можно видеть, что микроструктура сплава, отлитого в песочную ПФ, представляет собой в основном грубую пластинчатую эвтектическую фазу, в то

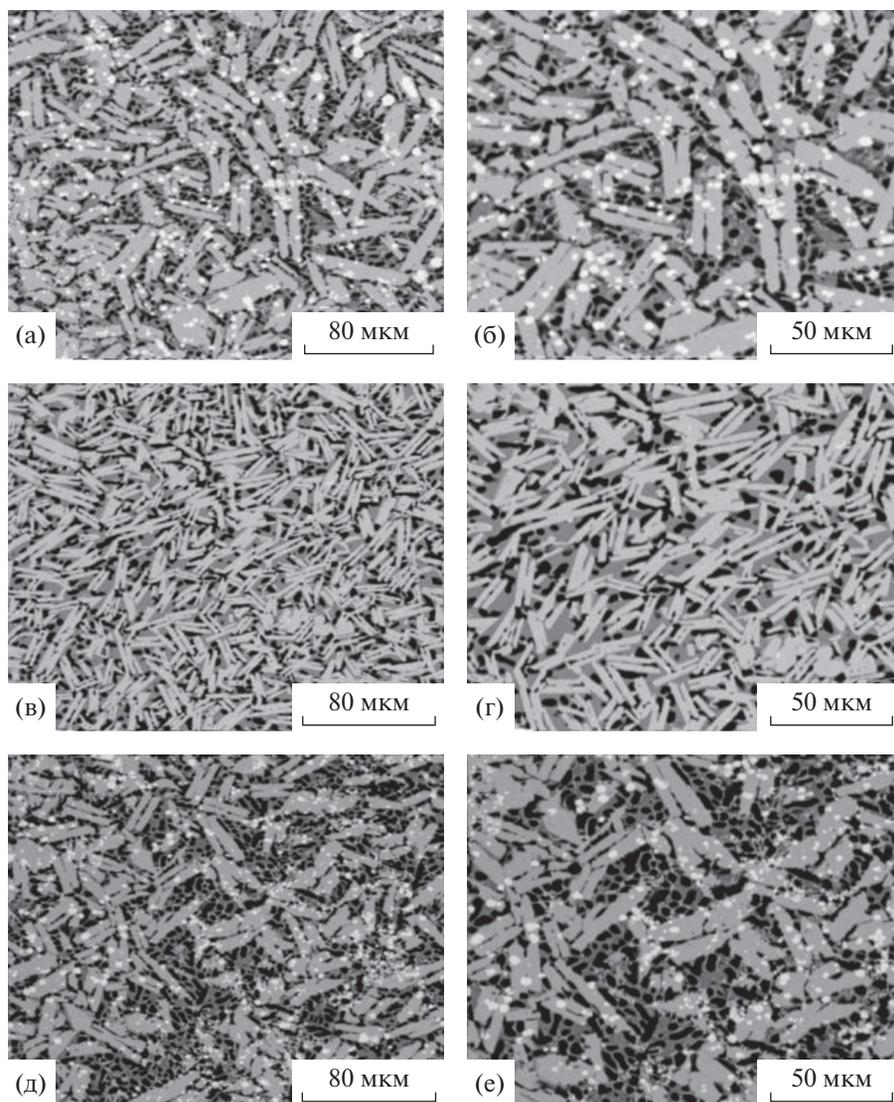


Рис. 1. РЭМ-изображения микроструктуры сплава $Mg_{66}Zn_{30}Gd_4$ с различным временем выдержки расплава: 20 (а, б); 40 (в, г); 60 мин (д, е).

время как ПС-фаза является основной структурой сплава, отлитого в железную ПФ и медную ПФ. По сравнению с отливкой в железную ПФ, дисперсная ПС-фаза сплава $Mg_{66}Zn_{30}Gd_4$, отлитого в медную ПФ, значительно измельчается, а средний размер фазы уменьшается с 80 до 30 мкм.

В заключение было проведено исследование структурного превращения сплава $Mg_{66}Zn_{30}Gd_4$ с использованием методов обработки расплава, изменяющих время выдержки расплава и скорость охлаждения. С увеличением времени выдержки расплава, способность ПС-фазы к формированию проявляла тенденцию сначала к увеличению, а затем к уменьшению. Когда время выдержки расплава составляло 40 мин, ПС-фаза обладала наиболее сильной тенденцией к образованию. С увеличением скорости охлаждения способность к образова-

нию ПС-фазы значительно возрастает, а частицы самой ПС-фазы значительно измельчаются. Кроме того, с увеличением скорости охлаждения микроструктура сплава изменилась от дендритной до структуры, характерной для доминирования ПС-фазы. С увеличением времени выдержки расплава и уменьшением скорости охлаждения, “ПС-фаза” трансформируется в эвтектическую структуру.

На рис. 5 показана кривая “температура – удельное электросопротивление” сплава $Mg_{66}Zn_{30}Gd_4$. Запрограммированная скорость нагрева была установлена как 5 К/мин, при охлаждении было принято охлаждение с печью. Как показано на рис. 5, существует отрицательный температурный коэффициент сопротивления (ТКС) в интервалах температур между 400–425 и 450–500°C, а удель-

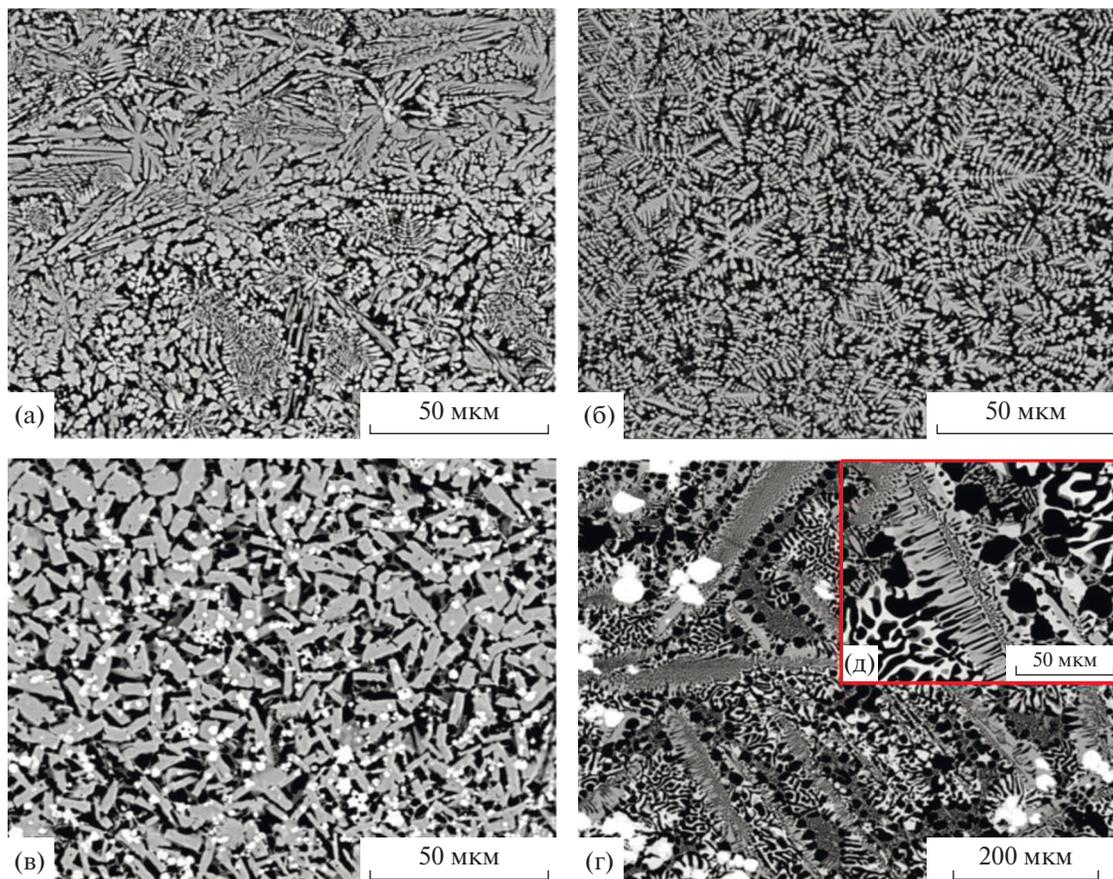


Рис. 2. РЭМ изображения сплава $Mg_{66}Zn_{30}Gd_4$ с различным временем выдержки расплава: 5 мин (а), литье в медную ПФ; 20 мин (б), литье в медную ПФ; 40 мин (в), литье в медную ПФ; 40 мин (г–д), литье в песочную ПФ.

ное сопротивление изменяется еще больше в диапазоне $450\text{--}500^\circ\text{C}$. С увеличением числа экспериментов, изменение удельного сопротивления в двух температурных интервалах с различным временем измерения постепенно уменьшается. В общем случае удельное сопротивление кристаллического сплава будет увеличиваться с тепловыми колебаниями кристаллической решетки [17]. Из-за особой структуры атомного пространственного расположения квазикристаллов и аморфных кристаллов появляется отрицательный ТКС. Исследования показали, что слабый эффект локализации электронов, иерархические структурные характеристики и образование псевдощели на уровне Ферми являются основными факторами, обуславливающими отрицательный ТКС и высокое сопротивление квазикристаллической и аморфной фаз [18, 19]. В настоящей работе установлено, что ПС-фаза в сплаве $Mg_{66}Zn_{30}Gd_4$ также обуславливает появление отрицательного ТКС в процессе нагрева, поэтому предполагается, что структура атомного пространственного расположения ПС-фазы подобна квазипериодической структуре или метастабильной структуре.

Исследования показали, что удельное сопротивление ρ сплавов с квазипериодической структурой или метастабильной структурой может быть выражено формулой Мотта (после определенной модификации параметров) [20]:

$$\rho = \frac{12\pi\hbar}{e^2 g^2 S_F^{\text{free}} a}, \quad (1)$$

здесь a – среднее межатомное расстояние; S_F^{free} – длина свободного пробега электрона на поверхности Ферми; \hbar – постоянная Планка; e – заряд свободного электрона; g – некая постоянная ($0.2 < g < 1.0$).

С повышением температуры колебания кристаллической решетки усиливаются, что увеличивает электрон-фононное рассеяние, приводящее к уменьшению длины свободного пробега электронов [21]. Следовательно, повышение температуры вызывает увеличение удельного сопротивления металла. Однако по мере повышения температуры сплава химические связи и металлические связи будут разрушаться из-за увеличения теплового движения атомов. Из-за разрушения

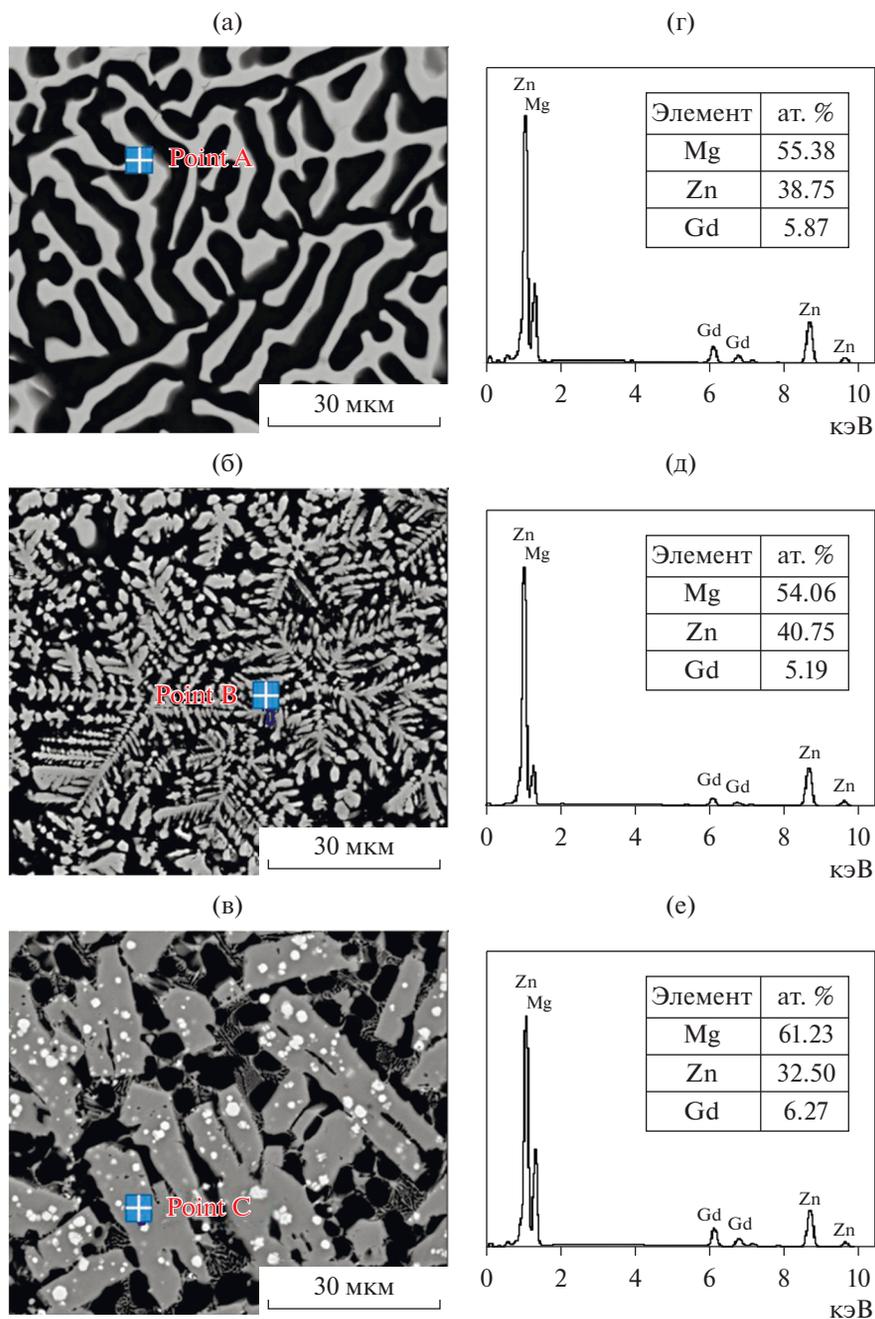


Рис. 3. РЭМ-изображения (а–в) и ЭДС-спектры (г, д, е) сплава $Mg_{66}Zn_{30}Gd_4$: 40 мин (а), литье в песочную пресс-форму; 20 мин (б), литье в медную ПФ; 40 мин (в), литье в железную ПФ; (г) – точка А в (а); (д) – точка В в (б); (е) – точка С в (в).

комбинированной атомной структуры, количество свободных электронов и неупорядоченных структур в сплаве увеличиваются, тем самым обуславливая уменьшение средней длины свободного пробега электронов и средней длины переноса электронов в сплаве. Из формулы (1) видно, что удельное сопротивление сплава обратно пропорционально квадрату числа свободных электронов, длине среднего свободного пробега электронов и

среднему межатомному расстоянию. В общем случае изменение средней длины свободного пробега электронов и среднего межатомного расстояния невелико, поэтому изменение числа свободных электронов в сплаве является основным фактором, влияющим на изменение удельного сопротивления сплава. Из этого анализа видно, что внезапное увеличение числа свободных электронов в сплаве значительно снизит удельное сопротивление

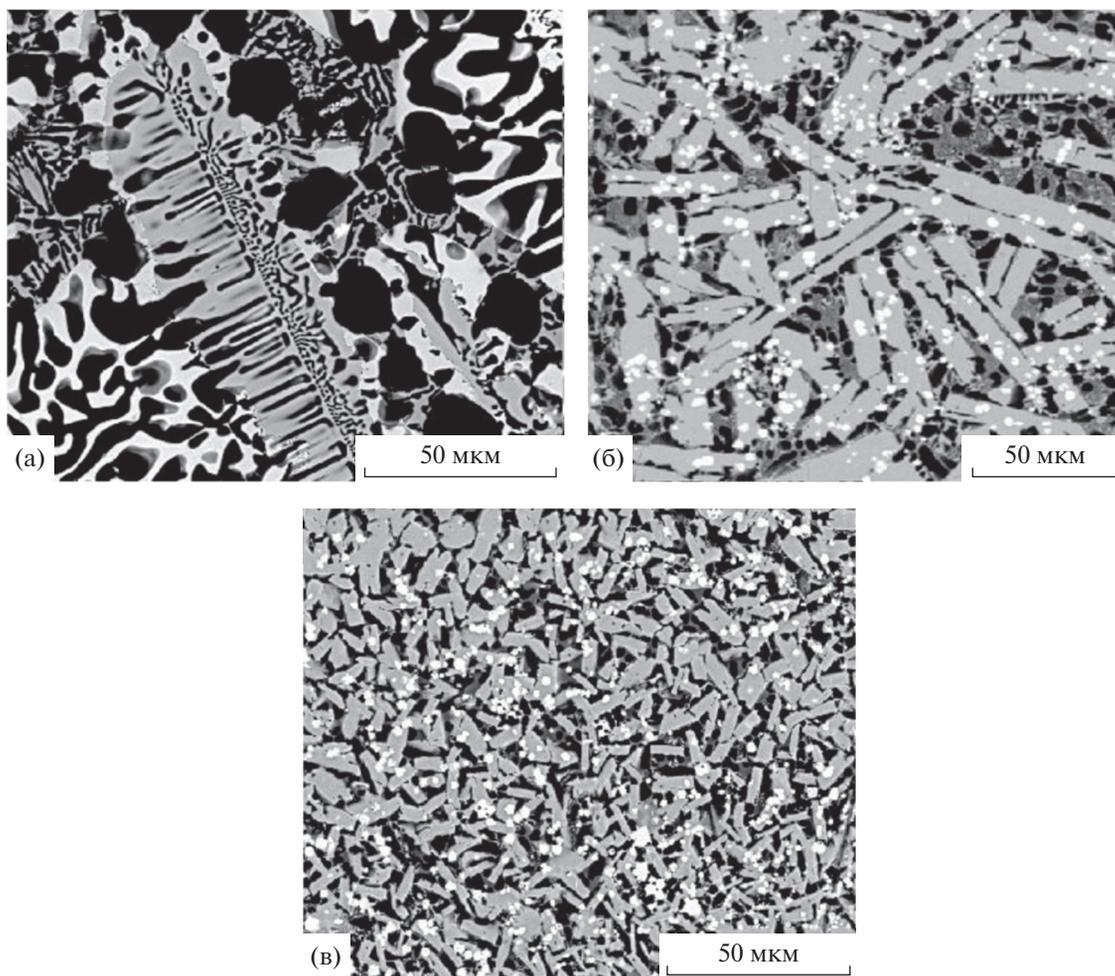


Рис. 4. Время выдержки расплава в течение 40 мин, сплав $Mg_{66}Zn_{30}Gd_4$ отлит в различные пресс-формы (ПФ): песочная ПФ (а); железная ПФ (б); медная ПФ (в).

ние сплава, которое проявляется в виде отрицательного ТКС в узких температурных диапазонах кривой “удельное сопротивление–температура”. В сочетании с РЭМ-изображениями сплава и анализом температурной кривой $\rho(T)$ снижение удельного сопротивления в двух температурных диапазонах 400–425°C и 450–500°C, что показано на рис. 5, вызвано структурным превращением ПС-фазы в сплаве. Анализ кривой “удельное сопротивление сплава–температура” показывает, что процесс термического превращения ПС-фазы в сплаве $Mg-Zn-Gd$ делится на две стадии: 1) ПС-фаза подвергается предварительному разложению при 400–425°C, образуя стабильную структуру мезофазы. 2) По мере повышения температуры стабильная структура мезофазы разрушается и разлагается при 450–500°C, а затем образуется новая стабильная фаза со стабильной структурой. Его характерной особенностью является то, что кривая “удельного сопротивления–температуры”

резко меняется в диапазоне температур 450–500°C.

На рис. 6 показано изображение микроструктуры сплава $Mg_{66}Zn_{30}Gd_4$ после четырех испытаний на удельное сопротивление при 500°C. Как видно из рис. 6, после 4-кратных циклических испытаний на удельное сопротивление 500°C ПС-фаза в сплаве полностью расплавляется и превращается в эвтектическую структуру. Полученный результат согласуется с приведенным выше анализом удельного сопротивления сплава $Mg_{66}Zn_{30}Gd_4$ с ПС-фазой.

С целью изучения влияния ПС-фазы на механические свойства сплава $Mg_{66}Zn_{30}Gd_4$ были проведены испытания на трение и износ сплава. Фрикционные и износостойкие свойства сплава $Mg_{66}Zn_{30}Gd_4$ по отношению к подшипниковой стали оценивали с помощью линейного возвратно-поступательного движения. На рис. 7а показана кривая трения сплава $Mg_{66}Zn_{30}Gd_4$ при различных временах выдержки расплава. Как показано

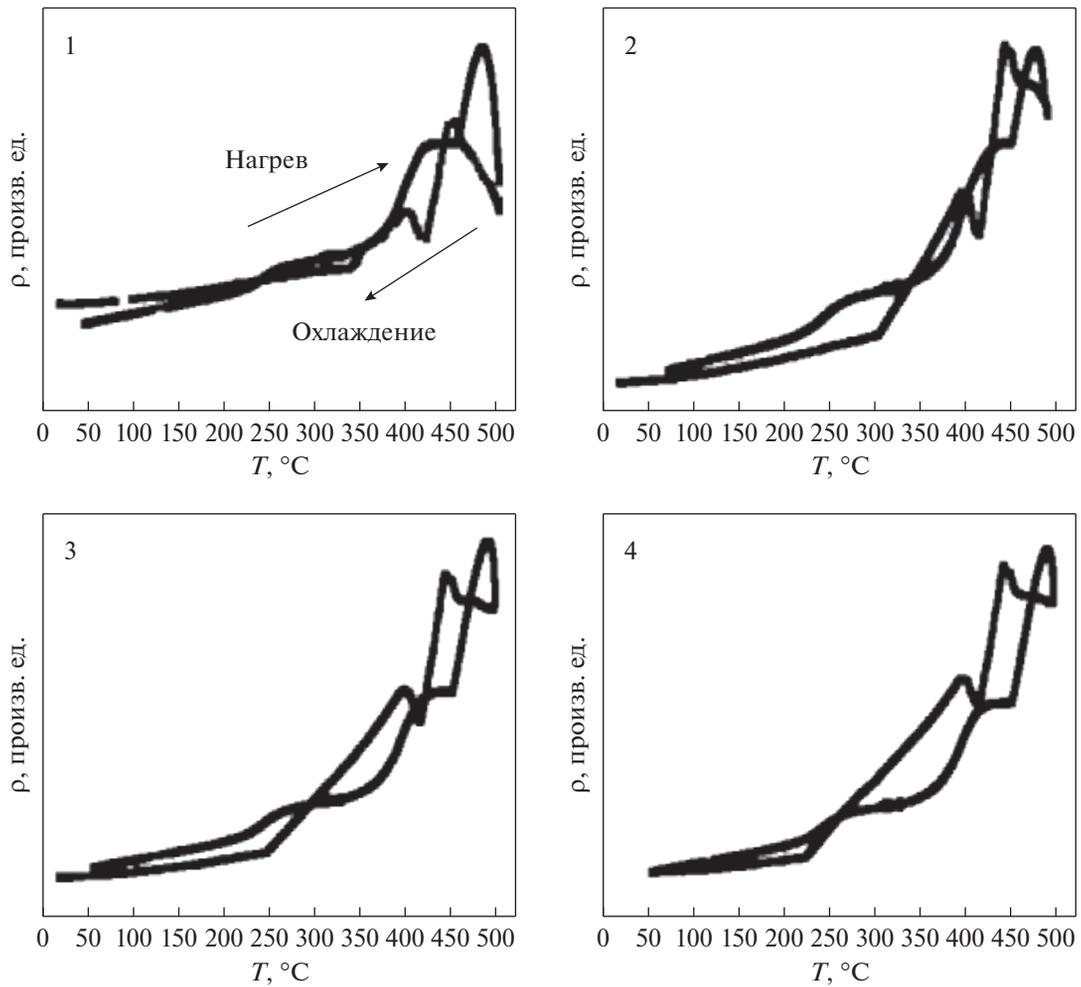


Рис. 5. Четырехкратные циклические кривые испытания сплава $Mg_{66}Zn_{30}Gd_4$ на удельное сопротивление.

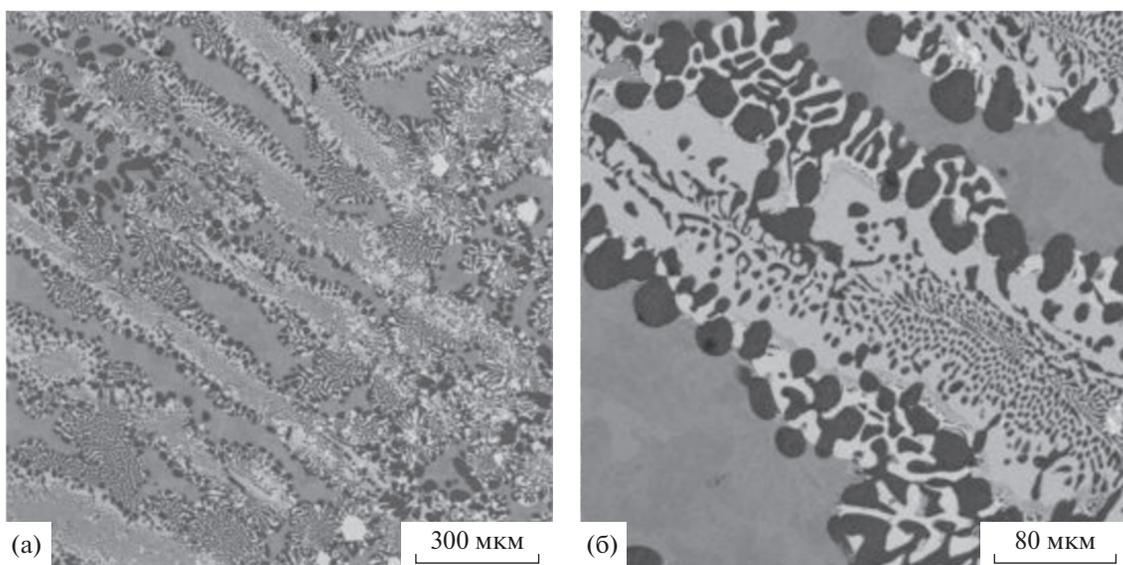


Рис. 6. Микроструктурное изображение сплава $Mg_{66}Zn_{30}Gd_4$ после 4-кратного цикла испытаний на удельное сопротивление.

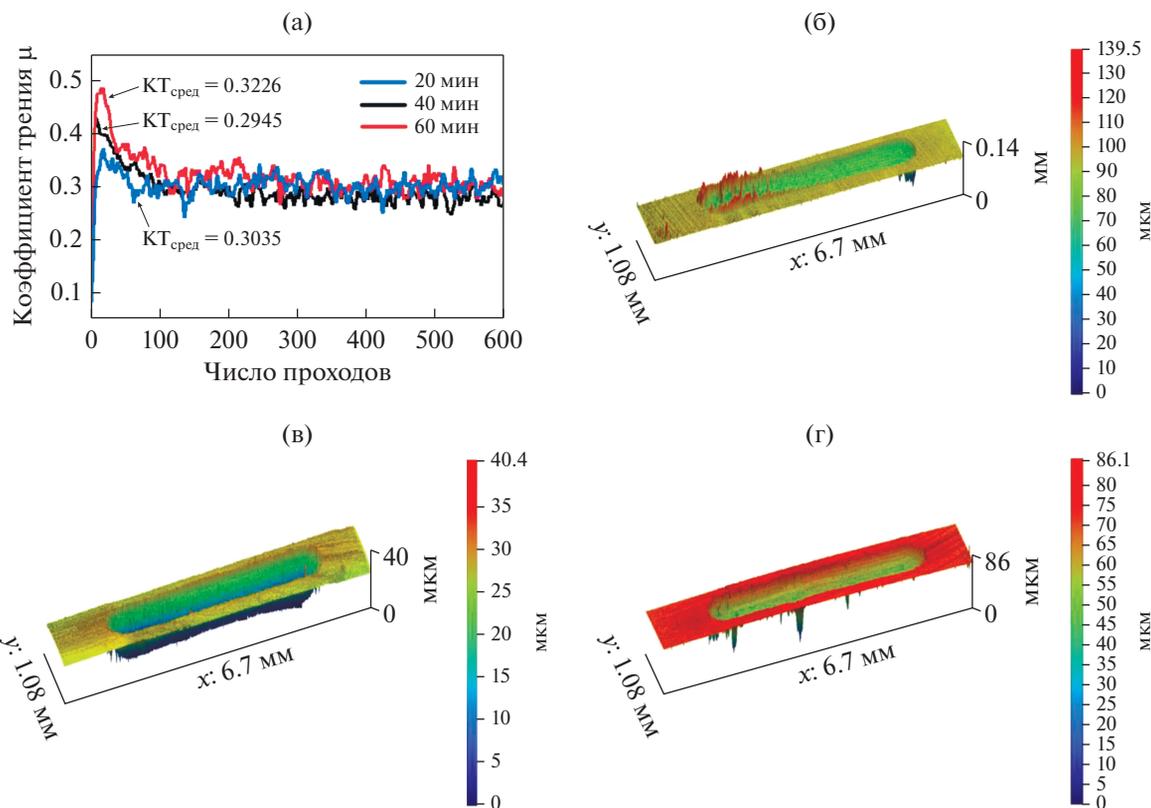


Рис. 7. Кривая трения сплава $Mg_{66}Zn_{30}Gd_4$ с различным временем выдержки расплава (а); 3D-морфология следов износа, с различным временем выдержки (б–г): 20 (б), 40 (в), 60 мин (г).

на рис. 7а, с увеличением времени выдержки расплава средний коэффициент трения сначала увеличивается, а затем уменьшается. Сплав показал наилучшую износостойкость, когда время выдержки расплава составляло 40 мин, при среднем коэффициенте трения 0.2945. Это можно видеть из рис. 1, что средний коэффициент трения сплава связан с объемной долей ПС-фазы. По мере увеличения объемной доли ПС-фазы средний коэффициент трения сплава имеет тенденцию к увеличению. Для дальнейшего подтверждения износостойкости сплава $Mg_{66}Zn_{30}Gd_4$ была измерена трехмерная морфология траектории износа. Из рис. 7б–7г видно, что при времени выдержки расплава 40 мин глубина “шрама” износа, образующегося сплавом $Mg_{66}Zn_{30}Gd_4$ при трении, является наиболее мелкой.

ВЫВОДЫ

В данной работе мы приготовили образцы сплава $Mg_{66}Zn_{30}Gd_4$ (ат. %) с различным временем выдержки и скоростью охлаждения, а также исследовали микроструктуру и эволюцию фазового состава сплава.

1) Время выдержки сплава в расплавленном состоянии изменяло типы и распределение атом-

ных кластеров в расплаве, а также микроструктуру и распределение в ее объеме кристаллизующихся фаз. ПС-фаза – фаза правильной “стерженьковой” морфологии – имела относительно идеальные дисперсионную структуру и распределение, когда время выдержки расплава составляло около 40 мин.

2) Чем выше была скорость затвердевания расплава сплава, тем сильнее проявлялась способность к формированию диспергированной ПС-фазы. Причем, с ростом скорости затвердевания расплава дисперсность ПС-фазы заметно возрастала.

3) Процесс термической эволюции ПС-фазы был разделен на две стадии. В двух температурных диапазонах 400–425 и 450–500°C дважды происходили структурные превращения ПС-фазы – фазы, частицы которой были правильной стерженьковой формы.

4) Износостойкость сплава была наилучшей, когда расплав выдерживали в течение 40 мин, и средний коэффициент трения составлял 0.2945. С увеличением объемной доли (дисперсной) ПС-фазы износостойкость сплава $Mg_{66}Zn_{30}Gd_4$ повышалась.

Финансовая поддержка данного исследования была оказана Китайским Национальным Фон-

дом Естественных наук (гранты №№ 51571102, 51871111), Ведущей исследовательской и инновационной Программой провинции Шаньдунь (грант № 2019GGX102008), а также грантом № 2019RKV01018 той же Ведущей исследовательской и инновационной Программы провинции Шаньдунь.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Suck J.B., Schreiber M., Häussler P.H.* Quasicrystals: an Introduction to Structure / Physical Properties and Applications, Springer, Berlin, 2002.
<https://doi.org/10.1007/978-3-662-05028-6>
2. *Voge M., Kraft O., Dehm G., Arzt E.* Quasi-crystalline grain-boundary phase in the magnesium die-cast alloy ZA85 // *Scr. Mater.* 2001. V. 45. P. 517–524.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(01\)01052-1](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(01)01052-1)
3. *Polishchuk S., Ustinov A., Telychko V., Merstallinger A., Mozdzen G., Melnichenko T.V.* Fabrication of thick, crack-free quasicrystalline Al–Cu–Fe coatings by electron-beam deposition // *Surf. Coat. Tech.* 2016. V. 291. P. 406–412.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.03.002>
4. *Sun L.S., Lin J., Liang F., Cao Z.Y., Wang L.M.* Ni coated Ti_{1.4}V_{0.6}Ni composite as the negative electrode in Ni–MH battery // *Mater. Lett.* 2015. V. 161. P. 686–689.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.09.081>
5. *Tanabe T., Kameoka S., Tsai A.P.* Microstructure of leached Al–Cu–Fe quasicrystal with high catalytic performance for steam reforming of methanol // *Appl. Catal. A: Gen.* 2010. V. 384. P. 241–251.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.06.045>
6. *Kurtuldu G., Sicco A., Rappaz M.* Icosahedral quasicrystal-enhanced nucleation of the fcc phase in liquid gold alloys // *Acta Mater.* 2014. V. 70. P. 240–248.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.02.037>
7. *Cherdyntsev V.V., Kaloshkin S.D., Tomilin I.A. et al.* Structure and properties of mechanically alloyed composite materials Al/Al–Cu–Fe quasicrystal // *Phys. Metals Metallogr.* 2007. V. 104. P. 497–504.
<https://doi.org/10.1134/S0031918X07110099>
8. *Yin F.S., Sun X.F., Guan H.R., Hu Z.Q.* Effect of thermal history on the liquid structure of a cast nickel-base superalloy M963 // *J. Alloy. Compd.* 2004. V. 364. P. 225–228.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00497-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00497-3)
9. *Jia P., Zhang J.Y., Geng H.R., Yang Z.X., Teng X.Y., Zhao D.G., Wang Y., Zuo M., Sun N.Q.* Effect of melt superheating treatment on solidification structures of Al₇₅Bi₉Sn₁₆ immiscible alloy // *J. Mol. Liq.* 2017. V. 232. P. 457–461.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.106>
10. *Zheng D.S., Chen R.R., Wang J., Ma T.F., Ding H.S., Su Y.Q., Guo J.J., Fu H.Z.* Novel casting TiAl alloy with fine microstructure and excellent performance assisted by ultrasonic melt treatment // *Mater. Lett.* 2017. V. 200. P. 67–70.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.04.102>
11. *Shalaeva E.V., Prekul A.F.* Structural phase transformations in quasicrystal-forming Al–Cu–Fe alloys and defects of the icosahedral phase // *Phys. Metals Metallogr.* 2010. V. 109. P. 392–401.
<https://doi.org/10.1134/S0031918X10040137>
12. *Ramirez A., Qian M., Davis B., Wilks T., Stjohn D.H.* Potency of high-intensity ultrasonic treatment for grain refinement of magnesium alloys // *Scr. Mater.* 2008. V. 59. P. 19–22.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.02.017>
13. *Gatzen M., Tang Z., Vollertsen F., Mizutani M., Katayama S.* X-ray investigation of melt flow behavior under magnetic stirring regime in laser beam welding of aluminum // *J. Laser Appl.* 2011. V. 23. P. 032002.
<https://doi.org/10.2351/1.3580552>
14. *Tian Y. et al.* Nanoscale icosahedral quasicrystal phase precipitation mechanism during annealing for Mg–Zn–Gd-based alloys // *Materials Letters.* 2014. V. 130. P. 236–239.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.05.131>
15. *Zhang J. et al.* Temperature dependence of resistivity and crystallization behaviors of amorphous melt-spun ribbon of Mg₆₆Zn₃₀Gd₄ alloy // *Materials Letters.* 2017. V. 189. P. 17–20.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.11.003>
16. *Yue Jianhang, Teng Xinying.* The Study of A New Symmetrical Rod Phase in Mg–Zn–Gd Alloys // *J. Symmetry.* 2019, V. 11(8). P. 988.
<https://doi.org/10.3390/sym11080988>
17. *Bhosle V., Tiwari A., Narayan J.* Metallic conductivity and metal-semiconductor transition in Ga-doped ZnO // *Applied Physics Letters.* V. 88(3). P. 032106.
<https://doi.org/10.1063/1.2165281>
18. *Haberkern R., Khedhri K., Madel C. et al.* Electronic transport properties of quasicrystalline thin films // *Mater. Sci. Eng.: A.* 2000. V. 294. P. 475–80.
https://doi.org/10.1007/978-3-662-05028-6_18
19. *Lin C., Lin S.-T., Wang C. et al.* Electron transport and magnetic properties of the icosahedral Al–Pd–Re quasicrystals // *Journal of Physics: Condensed Matter.* 1997. V. 9(7). P. 1509.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/7/014>
20. *Pierce F., Poon S., Guo Q.* Electron localization in metallic quasicrystals // *Science.* 1993. V. 261 (5122). P. 737–739.
<https://doi.org/10.1126/science.261.5122.737>
21. *Ziman J.M.* Electrons, and phonons: The theory of transport phenomena in solids. Clarendon Press, 1960.
<https://doi.org/10.1126/science.261.5122.737>

**СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ**

УДК 669.1'26'24:539.25

**МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ФАЗ В ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВАХ
СИСТЕМЫ Fe–25Cr–35Ni**

© 2021 г. А. И. Рудской^а, С. Ю. Кондратьев^{а, *}, Г. П. Анастасиади^а, А. В. Цеменко^б

^аСанкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, 195251 Россия

^бЦентральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов “Прометей”
им. И.В. Горынина – НИЦ “Курчатовский институт”, ул. Шпалерная, 49, Санкт-Петербург, 191015 Россия

*e-mail: petroprom2013@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.07.2020 г.

После доработки 11.10.2020 г.

Принята к публикации 20.10.2020 г.

Методами электронной микроскопии исследованы механизм и кинетика эволюции микроструктуры и фазового состава поверхностной диффузионной зоны литого жаропрочного сплава системы Fe–25Cr–35Ni при длительной высокотемпературной выдержке в окислительной атмосфере. При окислении сплава химический состав фаз непрерывно изменяется по сложным законам, зависящим от окружающей среды, температуры и продолжительности воздействия, причем процесс окисления каждой фазы сплава уникален. Между различными фазами происходит интенсивный обмен химическими элементами. После длительной высокотемпературной выдержки сплава процесс окисления фаз, вероятно, достигает устойчивого предельного состояния. Полученные результаты сопоставлены с известными на основе обзора публикаций по исследованной теме.

Ключевые слова: микроструктура, фазовый состав, жаропрочные НР сплавы, окисление, электронная микроскопия

DOI: 10.31857/S001532302103013X

ВВЕДЕНИЕ

Литейные сплавы НР40NbTi на основе системы Fe–25Cr–35Ni являются одними из наиболее жаростойких жаропрочных материалов, применяемых в нефтехимической промышленности в жестких условиях эксплуатации: температура 800–1150°C, рабочие напряжения 5–10 МПа, агрессивная среда, установок пиролиза углеводородного сырья. Одной из причин потери работоспособности сплавов при эксплуатации является высокотемпературное окисление. Особенности эксплуатации, деградации структуры и разрушения деталей установок пиролиза из сплавов НР40NbTi рассмотрены в [1–19].

Сплавы НР40NbTi имеют сложный химический и фазовый состав. Кинетика высокотемпературного окисления определяется их многофазной структурой, состоящей из исходных и образующихся в процессе эксплуатации фаз. Исходные фазы: γ -твердый раствор (~95 об. %); эвтектика, состоящая из матричной γ -фазы и карбидов на основе хрома и ниобия (4–6 об. %); равномерно распределенные в матрице включения карбидов ниобия и хрома (1–2 об. %) [20, 21]. В процессе

высокотемпературной эксплуатации образуются интерметаллиды различного химического состава [22–26]. Фазы в структуре литых НР-сплавов, а также первичные оксиды, образующиеся при высокотемпературной выдержке, значительно различаются по способности к окислению [27–31]. Протекторные свойства комплексных оксидов, образующихся в сплавах при эксплуатации, можно оценить только экспериментально.

Процесс окисления сплавов сложного химического состава имеет неустойчивый вероятностный характер, зависящий от структуры и фазового состава, условий кристаллизации, локальной химической неоднородности, температуры и др. В связи с этим, изучение процесса высокотемпературного окисления жаростойких жаропрочных НР-сплавов является актуальной задачей и требует подробного анализа на макро- и микроуровне.

Целью работы является изучение механизма и кинетики высокотемпературного окисления фаз в структуре сплава НР40NbTi, существенно различающихся по строению, химическому составу и характеру взаимодействия с кислородом.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сплав выплавляли в индукционной печи, литые заготовки получали статическим литьем в песчаные формы. Химический состав сплава (мас. %): Fe—0.45C—26.3Cr—33.1Ni—1.70Nb—1.68Si—0.95Mn—0.36W—0.25Mo—0.11V—0.21Ti— $\leq 0.5P3Э$.

Металлографические исследования и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) выполняли с использованием оптического микроскопа Carl Zeiss Axiovert 40 и растрового электронного микроскопа (СЭМ) TESCAN VEGA 2 LM, оснащенного автоэмиссионной пушкой и энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA X-Max-50. Точность определения концентрации элементов в фазах составляла (отн. %): для Fe, Ni, Cr, Si, Nb, Mo, W, Ti — 3%; для C, N — 20%, для O — 10%.

Для окисления в контролируемой атмосфере использовали образцы сплава размером $10 \times 10 \times 15$ мм. Испытания проводили с использованием вакуумной камеры с водяным охлаждением и вольфрамовым нагревателем. Установка поддерживает вакуум на уровне 10^{-2} – 10^{-3} мм. рт. ст. Контроль температуры осуществляли термопарой типа ВР (W—Re), закрепленной к середине образца и выведенной через специальное вакуумное уплотнение. Точность измерения температуры образца составляла $\pm 2^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Окисление сплава HP40NbTi при 800°C

На рис. 1 показана структура поверхностного слоя сплава после кратковременного окисления 10 мин при 800°C в среднем вакууме и на воздухе. Содержание O_2 в оксидных пленках, на разных фазах сплава, существенно различается и после окисления в вакууме и на воздухе составляет соответственно (мас. %): γ -фаза — ~3 и 11%, карбид хрома ~6 и 5%, карбид ниобия ~4 и 42%, интерметаллид ~7 и 13%.

В вакууме характер окисления разных фаз в начальный период одинаковый, вероятно, вследствие недостатка кислорода в окружающей среде и малого времени окисления. При окислении на воздухе различие в поведении фаз выявляется уже при кратковременной выдержке (10 мин). В этих условиях стойкость к окислению карбида хрома выше, чем γ -фазы. Вероятно, при высокой концентрации (~80 мас. %) хрома в карбиде на нем образуется плотная оксидная пленка комплексных оксидов на основе хрома MO_2 . Пленка замедляет процесс окисления фазы до момента своего разрушения, которое возникает вследствие напряжений, возникающих в окалине из-за разной скорости ее роста на соседних зернах γ -фазы и на

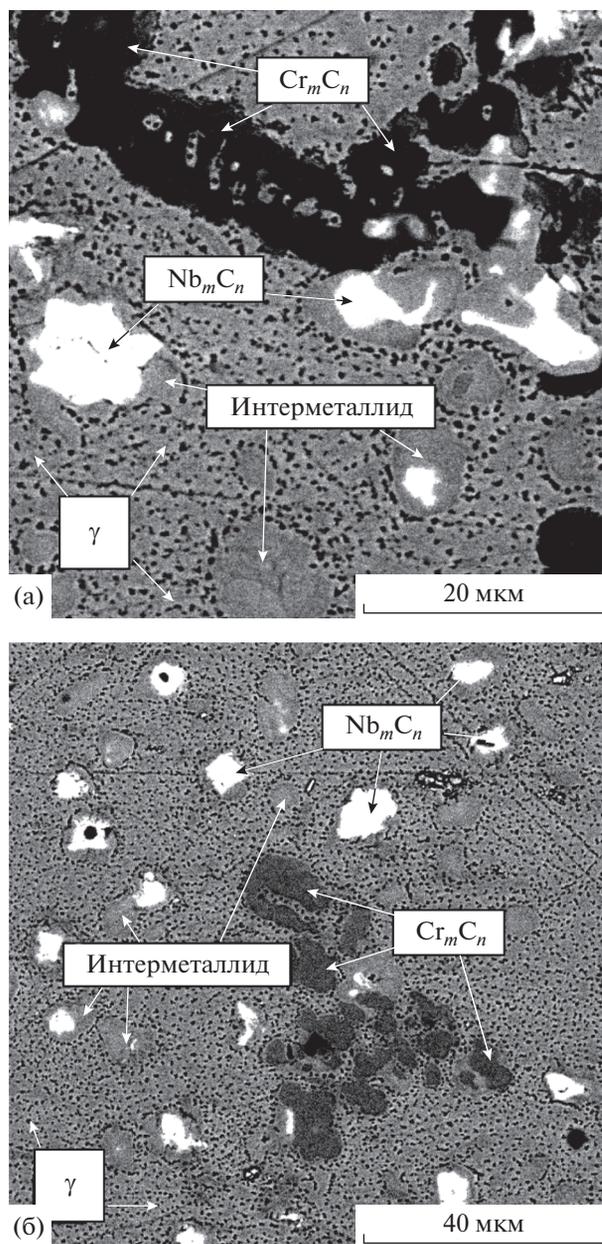


Рис. 1. Структура поверхностного слоя сплава HP40NbTi после окисления при 800°C , 10 мин в вакууме 10^{-2} – 10^{-3} мм рт. ст. (а) и на воздухе (б).

частицах карбидных фаз, образующих наноразмерный рельеф поверхности сплава (рис. 2).

Наименее устойчивым к окислению является карбид ниобия: после выдержки 10 мин при 800°C содержание O_2 в нем достигает 42% (мас.), а содержание Nb снижается с 88 до 29–46% (мас.). Этому может способствовать фрагментированная структура карбида ниобия [32], вследствие чего оксид, растущий на карбиде ниобия, также является фрагментированным и не образует сплошную окалину (рис. 3).

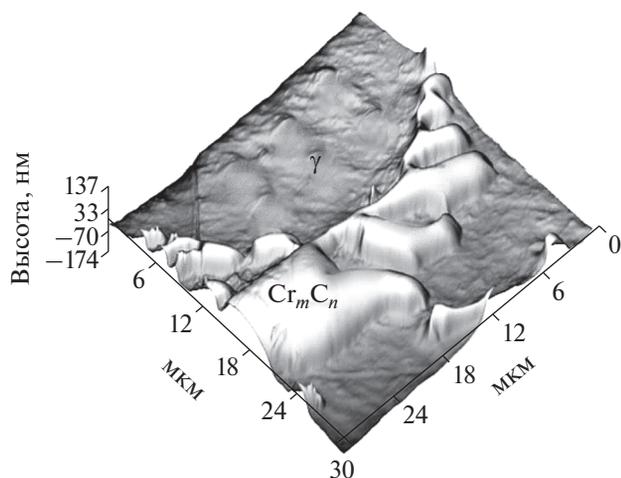


Рис. 2. Поверхностный рельеф на межфазной границе карбид хрома/аустенит в литом сплаве HP40NbTi (3D-изображение поверхности образца без химического травления). Наноиндентер Nysitron TI 750 UBI.

Увеличение длительности выдержки до 6 ч при 800°C на воздухе увеличивает различие в характере окисления фаз в структуре литого сплава. После окисления наименьшее количество кислорода (20–28 мас. %) содержит γ -фаза, причем кислород замещает в ней Fe и Ni и незначительно изменяет содержание Cr. Содержание кислорода в интерметаллидах, образующихся в структуре сплава при 800°C, несколько больше (24–32 мас. %), чем в γ -фазе. Карбид хрома имеет высокое содержание O_2 (33–39 мас. %), который замещает в нем Cr и Fe. Наибольшее количество O_2 содержит окисленный карбид ниобия (42–45 мас. %). В нем появляется значительное количество Cr (11–29 мас. %) и содержание Nb уменьшается до 20–40 (мас. %).

Формулы оксидов, образующихся при окислении сплава HP40NbTi, определены при сопоставлении экспериментальных результатов РСМА состава фаз после окисления со стандартными составами оксидов хрома [33]. Матричная γ -фаза окисляется с образованием оксидов M_2O_3 и MO_2 на основе Cr или MO на основе Cr–Fe–Ni, интерметаллиды образуют оксиды M_2O_3 на основе Cr, карбид хрома – оксиды CrO_2 . В результате одновременного окисления карбида ниобия и карбида хрома, вероятно, вначале образуются промежуточные оксиды Cr_2O_3 , CrO_2 , CrO_3 и NbO , Nb_2O_5 , а затем – комплексные оксиды $(CrNb)O_4$ или MO_2 на основе CrNb. Аналогичные результаты получены в [34] после 24 ч окисления сплава HP40NbTiZr на воздухе при 820 и 1000°C. В [34] наблюдали на начальной стадии окисления образование оксидов Cr_2O_3 и Nb_2O_5 с последующим переходом в комплексные оксиды $(CrNb)O_4$.

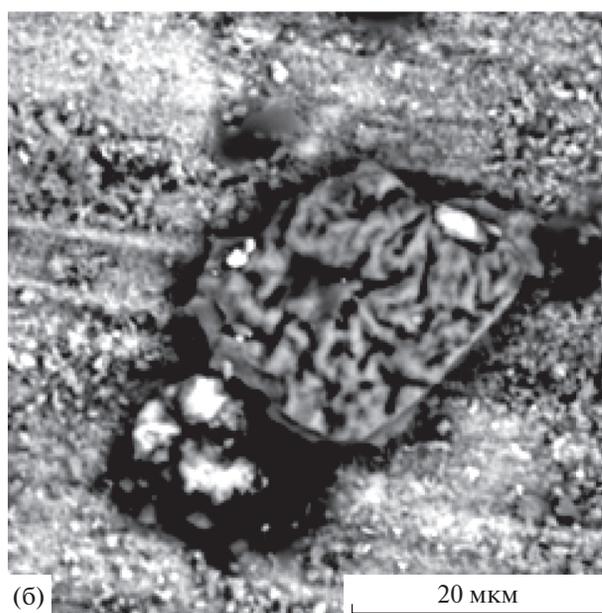
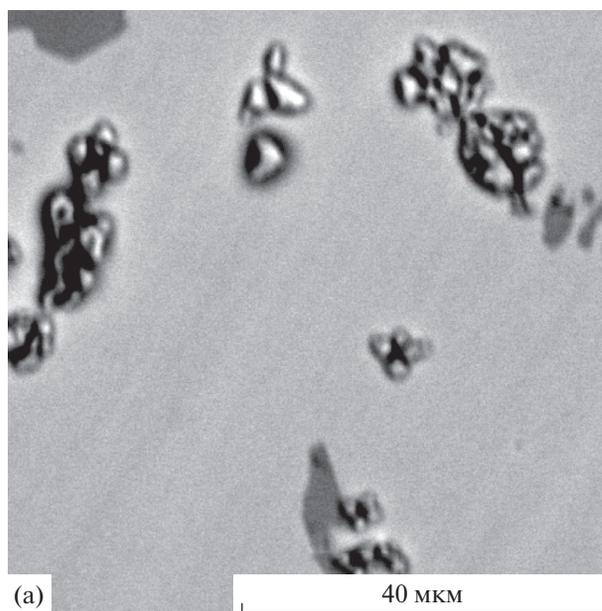
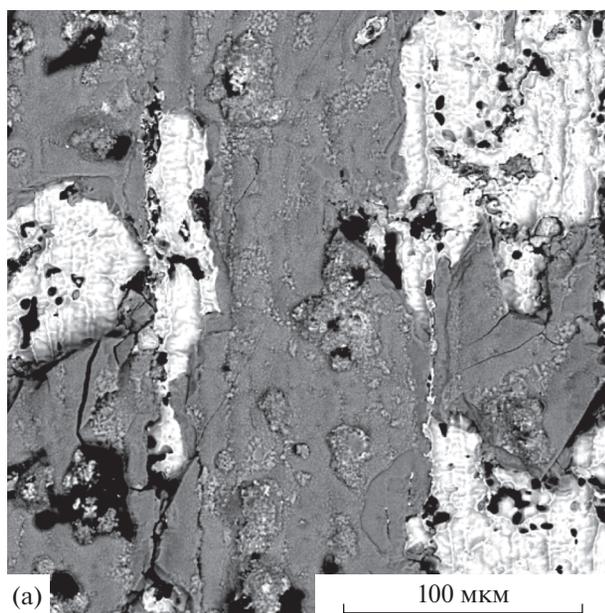


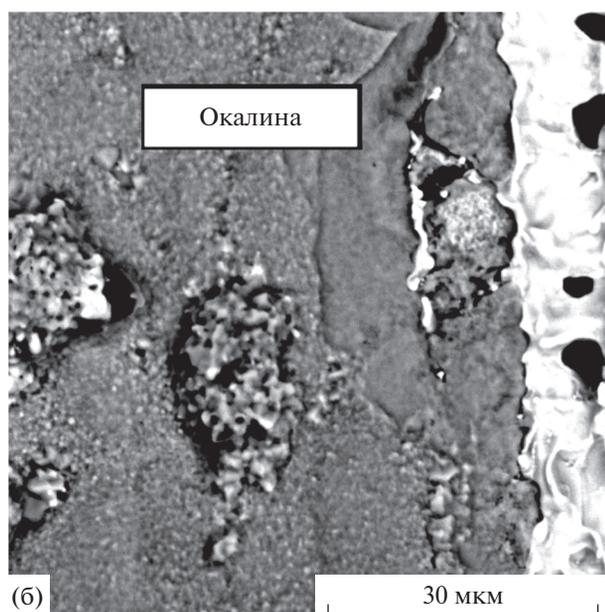
Рис. 3. Фрагментированные частицы карбида ниобия в структуре литого сплава HP40NbTi после окисления при 800°C, 10 мин (а) и 6 ч (б) на воздухе.

Окисление сплава HP40NbTi при 1150°C

На рис. 4 показана поверхность сплава HP40NbTi без окалины и поверхностный слой с окалиной после окисления в течение 2 ч при 1150°C на воздухе. Толщина окалины составляет ~60 мкм (рис. 4б). РСМА показал, что матричная γ -фаза в структуре сплава на границе с окалиной значительно обеднена хромом. Содержание Cr в матричном твердом растворе составляет (мас. %): в глубине от поверхности – 23–25%, на поверхности под окалиной – 12.6–12.9%. Это согласуется с



(a)



(b)

Рис. 4. Поверхность сплава HP40NbTi без окалины (a) и структура поверхностного слоя с окалиной (б) после окисления при 1150°C, 2 ч на воздухе.

результатами работы [35]. Основным элементом, образующим окалину, является хром. Кроме хрома в состав оксидов входят в небольшом количестве Mn, Si, Nb и другие элементы, активно взаимодействующие с кислородом. Химический состав оксидов на фазах соответствует MO_2 на основе хрома, кроме карбида ниобия, на котором образуется комплексный оксид $(\text{CrNb})_2\text{O}_5$.

Увеличение длительности выдержки при 1150°C изменяет кинетику окисления сплава и состав γ -фазы в структуре поверхностного слоя: обеднение

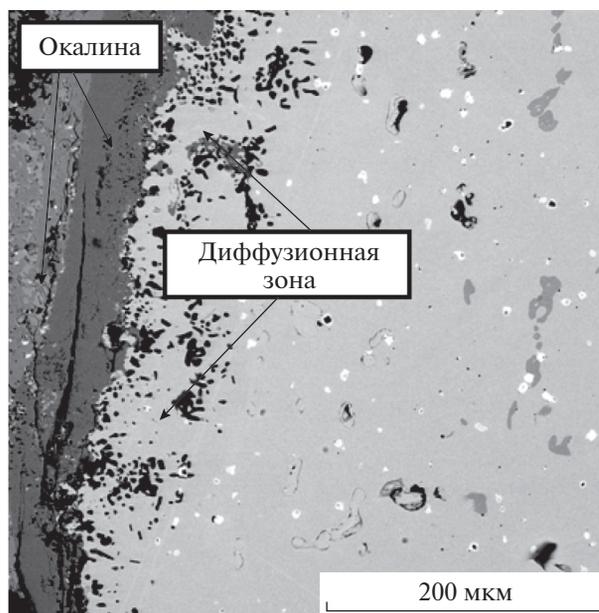


Рис. 5. Микроструктура окалины и поверхностного диффузионного слоя литого сплава HP40NbTi после окисления при температуре 1150°C, 500 ч на воздухе.

γ -фазы хромом до ~13 (мас. %) компенсируется обогащением ее железом до ~37 (мас. %) и никелем до 43–47 (мас. %).

Состав окалины на поверхности сплава также изменяется при увеличении длительности окисления. Образуется окалина из стабильных комплексных оксидов MO , MO_2 или M_3O_4 на основе Cr и Si. После 500 ч окисления при 1150°C на воздухе окалина состоит из двух слоев: внешний — сформирован оксидом хрома, внутренний — оксидом кремния (рис. 5, табл. 1). Подобное строение окалины при окислении HP сплавов наблюдали в [12]. В поверхностном слое глубиной до 300 мкм карбид хрома, выделившийся по границам дендритов γ -фазы, растворяется вследствие внутреннего окисления за счет диффузии кислорода (рис. 5).

Анализ характера и кинетики окисления фаз в сплаве HP40NbTi

В состав современных жаростойких жаропрочных сплавов HP-серии входит большое количество химических элементов. Диаграммы состояния таких многокомпонентных систем (даже для равновесных условий) отсутствуют. Одним из немногих эффективных методов изучения кинетики трансформации структуры многокомпонентных сплавов при высокотемпературном окислении является статистический анализ результатов РСМА изменяющегося химического состава фаз.

Статистический анализ базируется на соблюдении условия баланса содержания отдельных

Таблица 1. Химический состав окалины, образовавшейся на поверхности литого сплава HP40NbTi после окисления при 1150°C, 500 ч на воздухе

Формула оксида по химическому составу	Содержание химических элементов, % (мас.)					
	O	Si	Cr	Fe	Ni	Nb
CrO ₂	36.9	0.4	62.1	0.6	—	—
(CrSi) ₃ O ₄	32.1	12.5	55.4	—	—	—
MO ₂ (на основе Si)	44.5	22.6	3.0	8.4	8.2	13.3
MO (на основе Ni, Fe, Si)	24.2	10.3	8.9	24.5	27.2	4.9

элементов в фазах, которое контролируется по результатам определения среднего химического состава сплава и определения состава и средней доли каждой фазы в структуре сплава методами количественной металлографии [36].

Достоверно оценить изменение состава фаз в сплаве при окислении позволяют вероятностные показатели содержания химических компонентов в исходном литом состоянии и после различных режимов окисления. Вероятностными показателями являются: среднее значение содержания компонента μ (мас. %), стандартное отклонение s (мас. %) и коэффициент вариации $s/\mu \times 100$ (%) [37]. Их значения позволяют оценить устойчивость или изменчивость процессов взаимодействия элементов, входящих в состав разных фаз, и с элементами окружающей среды при разных условиях окисления.

Анализ вероятностного процесса обычно проводят для значения коэффициента вариации $s/\mu \leq 33\%$. В этом случае разброс значений параметра в интеграле вероятности равен $\Delta\mu = \pm 0.33$, а вероятность выборки данных в интервале значений $\pm\Delta\mu$ составляет:

$$P = \int_{-u}^u \left(-\frac{u^2}{2} du \right) = 0.2586 = 25.86\%.$$

Установленные нормативной документацией технические требования к интервалу содержания основных легирующих элементов сплава — Cr, Ni, Si и Nb обычно не превышают $\Delta\mu/\mu \leq 0.10 = 10\%$. Таким образом, для корректного статистического анализа необходимо уменьшить допустимый разброс параметра s/μ .

Авторы [38], исследовав результаты 906 экспериментов, заключили, что наиболее обоснованные результаты статистического анализа получаются при $s/\mu \leq 20\%$. Увеличение значения коэффициента вариации относительно этого значения является результатом преимущественного влияния на процесс какого-то одного слабо контролируемого фактора.

Кинетику окисления фаз в сплаве исследовали методом статистического РСМА. Результаты определения химического состава фаз в структуре

сплава в литом состоянии и после окисления по разным режимам приведены в табл. 2–5.

Матричная γ -фаза

В литом сплаве γ -фаза характеризуется малыми значениями коэффициентов вариации содержания легирующих элементов — $s/\mu < 20\%$ за исключением вольфрама с низкой исходной концентрацией 0.4 (мас. %) (табл. 2). Это свидетельствует, что структура сплава в литом состоянии является квазиравновесной, поскольку γ -фаза составляет в ней $>90\%$ (об.).

Процесс окисления γ -фазы также характеризуется умеренным коэффициентом вариации содержания кислорода и основных легирующих элементов в образующихся на ней оксидах: при 800–1150°C в среднем вакууме и на воздухе $s/\mu < 22\%$ (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что распределение легирующих элементов в γ -фазе при увеличении температуры и длительности окисления однородное, некоторым исключением являются Si и W. Это определяет высокую работоспособность сплавов HP40NbTi при длительном высокотемпературном окислении. Химический состав γ -фазы на поверхности сплава после окисления при 1150°C, 500 ч стремится к некоторому предельному (в соответствии с активностью окружающей среды) химическому составу (мас. %): 0.4 Si; 12.8 Cr; 39.4 Fe; 45.5 Ni; 1.1 W. Вдали от границы с окалиной состав γ -фазы соответствует исходному литому состоянию (мас. %): 2.1 Si; 21.3 Cr; 37.3 Fe; 37.3 Ni; 0.7 W. Характерно, что при образовании на поверхности сплава сплошной окалины γ -фаза практически не содержит O₂. Кислород накапливается в окалине в результате диффузионного стока Cr из γ -фазы (23.6 → 12.8 Cr), за счет чего происходит рост окалины по реакции $2O + Cr \rightarrow CrO_2$.

Активность Cr, образующего протекторный слой окалины сплава, повышается при переходе от вакуума к воздушной атмосфере и при увеличении температуры и длительности окисления. Однако при всех режимах окисления в окалине, образующейся на поверхности сплава вблизи γ -фазы, накапливается небольшое количество

Таблица 2. Вероятностные показатели химического состава γ -фазы в поверхностном диффузионном слое сплава HP40NbTi в литом состоянии и после окисления по разным режимам

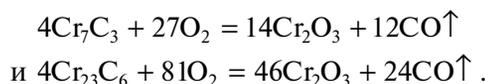
Фаза	Состояние сплава	Вероятностные показатели	Химические элементы состава					
			O	Si	Cr	Fe	Ni	W
γ -фаза	Литое	μ , (мас. %)	–	1.9	23.6	38.7	34.3	0.60
		s , (мас. %)	–	0.2	0.4	0.8	0.3	0.13
		s/μ , %	–	10.5	1.7	2.1	0.9	22.2
	800°C, 10 мин, вакуум (режим 1)	μ , (мас. %)	5.2	1.4	21.7	34.3	31.5	5.5
		s , (мас. %)	0.8	0.3	0.7	0.7	1.4	0.7
		s/μ , %	15.4	21.4	3.2	2.0	4.4	12.7
	800°C, 10 мин, воздух (режим 2)	μ , (мас. %)	8.4	1.8	22.3	33.2	32.1	1.5
		s , (мас. %)	1.4	0.2	1.3	3.0	2.0	0.3
		s/μ , %	16.7	11.1	5.8	9.0	6.2	20.0
	800°C, 6 ч, воздух (режим 3)	μ , (мас. %)	25.7	2.3	32.3	16.7	19.1	3.2
		s , (мас. %)	2.5	0.5	4.6	2.7	2.9	0.5
		s/μ , %	9.7	21.7	14.2	16.2	15.2	15.6
	1150°C, 2 ч, воздух (режим 4)	μ , (мас. %)	12.9	3.0	20.9	29.5	33.1	0.2
		s , (мас. %)	2.8	0.2	3.3	2.9	4.4	0.04
		s/μ , %	21.7	6.7	15.8	9.8	13.3	20.0
	1150°C, 500 ч, воздух (режим 5)	μ , (мас. %)	–	0.4	12.8	39.4	45.5	1.1
		s , (мас. %)	–	0.07	0.4	0.2	0.4	0.2
		s/μ , %	–	17.5	3.1	0.5	0.9	18.2

O_2 – <26 (мас. %) и незначительно изменяется содержание Ni, Cr и Fe. В объеме сплава, у границы с окалиной, O_2 в γ -фазе отсутствует. Кислород, диффундируя в сплав по границам дендритов, образует вблизи границы с окалиной оксиды типа MO_2 на основе Si и Cr и консолидированные включения оксидов кремния в виде барьеров на поверхности сплава по границам дендритных ячеек (рис. 5).

Карбид хрома

После кратковременной выдержки окисление карбида хрома меньше, чем γ -фазы (табл. 3). При увеличении длительности и повышении температуры окисления элементы, вошедшие в состав карбида хрома при первичной кристаллизации (Fe, Ni, W), практически полностью окисляются и удаляются из частиц карбидов, находящихся в зоне окисления – в поверхностном слое сплава. Коэффициент вариации содержания хрома в оксидах карбида умеренный – $s/\mu \leq 21\%$. Значительный коэффициент вариации для Fe, Ni и W – $s/\mu = 30$ –50%, вероятно, объясняется их малым (по сравнению с хромом) содержанием.

Окисление карбида хрома на поверхности сплава при 1150°C на воздухе достаточно быстро (~2 ч) приводит к достижению предельного состава окалины – Cr_2O_3 с удалением других элементов (Fe, Ni, Cr). На начальной стадии окисление может происходить по двум реакциям (в зависимости от типа карбида хрома) с образованием основного первичного оксида хрома Cr_2O_3 [39]:



После окисления при 800 и 1150°C соответственно 6 и 2 ч содержание O_2 в образующихся на карбиде хрома оксидах превышает 30 (мас. %), а Cr – составляет ~60 (мас. %). Такой оксид хрома по химическому составу соответствует формуле Cr_2O_3 и, вероятно, является продуктом окисления первичного оксида по реакции $2Cr_2O_3 + O_2 = 4Cr_2O_3 \uparrow$. При 1150°C в окалине и в поверхностном слое сплава образуется практически однородный оксид хрома Cr_2O_3 с небольшим содержанием основных легирующих элементов сплава – Fe и Ni (~1 мас. %). Этот оксид образуется за счет растворения эвтектического карбида (с выделением свободного хрома) по границам дендритов

Таблица 3. Вероятностные показатели химического состава карбида хрома (Cr_mC_n) в поверхностном слое сплава HP40NbTi в литом состоянии и после окисления по разным режимам

Фаза	Состояние сплава	Вероятностные показатели	Химические элементы состава					
			O	C	Cr	Fe	Ni	W
Cr_mC_n	Литое	μ , (мас. %)	—	9.2	78.8	8.5	1.6	1.5
		s , (мас. %)	—	0.2	0.4	0.8	0.3	0.2
		s/μ , %	—	2.2	0.5	9.4	18.8	13.3
	800°C, 10 мин, вакуум (режим 1)	μ , (мас. %)	4.0	—	76.7	10.9	3.3	4.7
		s , (мас. %)	0.9	—	4.7	3.2	1.6	1.2
		s/μ , %	22.5	—	6.1	29.4	48.5	25.5
	800°C, 10 мин, воздух (режим 2)	μ , (мас. %)	5.0	—	79.2	9.8	4.0	1.7
		s , (мас. %)	1.1	—	3.0	0.6	0.9	0.5
		s/μ , %	22.0	—	3.8	6.1	22.5	29.4
	800°C, 6 ч, воздух (режим 3)	μ , (мас. %)	30.3	—	50.9	5.9	4.2	8.2
		s , (мас. %)	10.1	—	10.8	2.9	1.8	1.4
		s/μ , %	33.3	—	21.2	49.2	42.9	17.1
	1150°C, 2 ч, воздух (режим 4)	μ , (мас. %)	35.3	—	63.1	0.5	0.4	—
		s , (мас. %)	2.1	—	2.7	0.2	0.2	—
		s/μ , %	6.0	—	4.3	40.0	50.0	—
	1150°C, 500 ч, воздух (режим 5)	μ , (мас. %)	38.3	—	53.7	0.6	0.4	—
		s , (мас. %)	1.9	—	2.3	0.1	0.1	—
		s/μ , %	5.0	—	4.3	16.7	25.0	—

на глубине до 300 мкм, а также образования в отдельных зернах γ -фазы градиента концентрации Cr ($\sim 13 \rightarrow 24$ мас. %) в поверхностной диффузионной зоне глубиной до 500 мкм (см. табл. 2). Толщина окислы на поверхности сплава при температуре 800°C (6 ч) составляет < 1 мкм, а при 1150°C (2 ч) увеличивается до ~ 30 мкм. На поздней стадии окисления (1150°C, 500 ч) в местах существования бывшего карбида хрома на расстоянии 15–20 мкм от поверхности сплава образуется азотированный оксид хрома, а на расстоянии 150–250 мкм – азотированный хром. В поверхностной зоне сплава толщиной до 100 мкм карбид хрома одновременно насыщается O₂ и N (38.3 мас. % O₂ и 5.7 мас. % N) за счет их диффузии по границам дендритов γ -фазы, а на глубине 150–250 мкм – теряет углерод и насыщается азотом (82 мас. % Cr и 8.5 мас. % N). Диффузионная зона проникновения в сплав азота $l \approx (D\tau)^{0.5} \approx 200$ мкм для коэффициента диффузии $D \approx 10^{-8}$ см²/с и времени $\tau = 500$ ч. Учитывая, что концентрация азота в воздухе в 4 раза больше, чем кислорода, насыщение сплава азотом существенно выше.

Коэффициент вариации содержания кислорода в продуктах окисления карбида хрома имеет значения $s/\mu = 22\text{--}33\%$. Это свидетельствует об

избирательности и неоднородности процесса окисления карбидных частиц. Режимы окисления 3, 4 и 5 приводят к образованию пористого слоя окислы на основе хрома (CrO₂).

Интерметаллид

В сплавах HP40NbTi при высокотемпературной выдержке образуются интерметаллиды. Состав их определяется особенностями состава сплавов, применяемых в разных странах. По этой причине исследователи обнаруживают и публикуют наличие в сплавах различных интерметаллидов. В сплавах HP40NbTi интерметаллид часто определяют как G-фазу (Ni₁₆Nb₆Si₇Ti₆) [23, 25, 40].

В наших исследованиях G-фаза не обнаружена, поскольку содержание титана в сплаве низкое (0.21 мас. %). В исследованном сплаве определена фаза с условной формулой Cr₇Ni₅Si₃N₃FeNb в соответствии с химическим составом, установленным РСМА с учетом статистической обработки результатов [41]. Она образуется в структуре литого сплава после кратковременного высокотемпературного нагрева и растворяется после ~ 100 ч выдержки.

Таблица 4. Вероятностные показатели химического состава интерметаллида ($\text{Cr}_7\text{Ni}_5\text{Si}_3\text{N}_3\text{FeNb}$) в поверхностном слое сплава HP40NbTi после окисления по разным режимам

Фаза	Состояние сплава	Вероятностные показатели	Химические элементы состава						
			O	Si	Cr	Fe	Ni	Nb	W
Интерметаллид $\text{Cr}_7\text{Ni}_5\text{Si}_3\text{N}_3\text{FeNb}$	800°C, 10 мин, вакуум (режим 1)	μ , (мас. %)	5.2	7.5	35.3	6.4	29.5	8.7	7.1
		s , (мас. %)	0.9	0.9	2.6	1.3	0.6	1.9	1.2
		s/μ , %	17.3	12.0	7.4	20.3	2.0	21.8	16.9
	800°C, 10 мин, воздух (режим 2)	μ , (мас. %)	28.3	5.3	24.6	5.6	13.9	7.0	14.9
		s , (мас. %)	4.3	1.0	2.4	0.7	2.4	0.9	1.5
		s/μ , %	15.2	18.9	9.8	12.5	17.2	12.9	10.1
	800°C, 6 ч, воздух (режим 3)	μ , (мас. %)	–	5.0	21.0	18.6	25.0	10.6	19.5
		s , (мас. %)	–	1.0	2.1	1.9	3.2	0.5	1.6
		s/μ , %	–	20.0	10.0	10.2	12.8	4.7	8.2
	1150°C, 2 ч, воздух (режим 4)	μ , (мас. %)	19.2	10.3	8.9	29.3	27.2	4.9	–
		s , (мас. %)	3.1	2.3	0.7	4.2	4.6	0.2	–
		s/μ , %	16.2	22.3	7.9	14.3	16.9	4.1	–

Этот интерметаллид окисляется при 800–1150°C подобно γ -фазе со значительным перераспределением основных легирующих элементов – Ni, Cr и Fe (табл. 4). При увеличении длительности и повышении температуры окисления сплава содержание Cr и Nb в окисленном интерметаллиде снижается в 2–3 раза, а содержание Fe и W повышается в 3–5 раз. При 1150°C W практически полностью удаляется из интерметаллида в окружающую среду, вероятно, из-за высокой летучести оксидов. Содержание Ni и Si изменяется значительно меньше и зависит от температуры окисления. В окислении интерметаллида участвуют все исходные элементы, при этом коэффициент вариации s/μ элементов химического состава относительно стабилен (<25%).

После выдержки сплава при 800°C, 6 ч (табл. 4, режим окисления 3) происходит также внутреннее окисление отдельных частиц интерметаллида, образовавшихся на глубине до 30 мкм от поверхности сплава на границах дендритов γ -фазы и карбидов ниобия. Этот процесс реализуется, в основном, за счет окисления хрома и никеля (их концентрация уменьшается с 35 до 21 мас. % и с 30 до 25 мас. % соответственно), образования ок-

сидов этих элементов и их испарения с поверхности сплава.

Интерметаллидная фаза, образующаяся в структуре сплавов HP40NbTi при эксплуатации, имеет устойчивое сопротивление окислению при температурах 800–1150°C.

Карбид ниобия

Карбид ниобия является наименее стойкой к окислению фазой в структуре сплава. Согласно [39] скорость окисления карбида ниобия имеет сложную зависимость от температуры. Полученные в нашей работе экспериментальные данные подтверждают неустойчивый характер окисления NbC в сплаве HP40NbTi (табл. 5). Содержание кислорода в оксиде, образующемся на карбиде ниобия после кратковременного окисления в вакууме и на воздухе при 800°C, различается в ~6 раз. При окислении на воздухе в карбиде происходит значительное “выгорание” ниобия, его концентрация в оксиде резко снижается по сравнению с исходным состоянием – 85.3 → 31.5 (мас. %). После длительного окисления сплава при 800°C коэффициент вариации s/μ содержания Nb в оксиде равен ~40%. После длительного (500 ч) окисле-

Таблица 5. Вероятностные показатели химического состава карбида ниобия (NbC) в поверхностном слое сплава HP40NbTi в литом состоянии и после окисления по разным режимам

Фаза	Состояние сплава	Вероятностные показатели	Химические элементы состава							
			O	C	Cr	Fe	Ni	Nb	Si	W
NbC	Литое	μ , (мас. %)	–	11.5	1.2	0.7	0.7	85.3	–	–
		s , (мас. %)	–	2.2	0.3	0.2	0.2	8.7	–	–
		s/μ , %	–	19.1	25.0	28.6	28.6	10.2	–	–
	800°C, 10 мин, вакуум (режим 1)	μ , (мас. %)	5.4	–	2.3	11.3	2.8	76.1	–	1.9
		s , (мас. %)	1.6	–	0.6	2.5	1.1	9.3	–	0.6
		s/μ , %	29.6	–	26.1	22.1	39.3	12.2	–	31.6
	800°C, 10 мин, воздух (режим 2)	μ , (мас. %)	33.9	–	9.7	8.7	7.2	31.5	–	8.2
		s , (мас. %)	5.8	–	2.7	4.2	4.2	8.8	–	0.8
		s/μ , %	17.1	–	27.8	48.3	58.3	27.9	–	9.8
	800°C, 6 ч, воздух (режим 3)	μ , (мас. %)	42.4	–	17.4	6.9	3.6	26.8	–	2.4
		s , (мас. %)	2.1	–	6.3	3.9	2.3	9.7	–	0.3
		s/μ , %	5.0	–	36.2	56.5	63.9	36.2	–	12.5
	1150 °C, 2 ч, воздух (режим 4)	μ , (мас. %)	34.7	–	34.4	0.5	0.4	29.4	–	–
		s , (мас. %)	2.4	–	8.3	0.1	0.1	8.2	–	–
		s/μ , %	6.9	–	24.1	20.0	25.0	27.9	–	–
	1150°C, 500 ч, воздух (режим 5)	μ , (мас. %)	44.5	–	3.0	8.4	7.9	13.3	22.5	–
		s , (мас. %)	2.7	–	0.7	4.7	4.3	5.5	3.6	–
		s/μ , %	6.1	–	23.3	56.0	54.4	41.4	16.0	–

ния сплава при 1150°C содержание Nb в карбиде снижается по сравнению с литым состоянием с 85 до 13% (мас.). “Выгорание” Nb в карбиде компенсируется увеличением содержания основных легирующих элементов сплава – Cr (1.2→34.4 (мас. %)), Ni и Fe (0.7 → 4–8 мас. % каждого), а также насыщением его Si (>20 мас. %). Состав окалина, образующейся на поверхности сплава на карбиде ниобия, составляет (ат. %): 68.4 O; 19.2 Si; 3.5 Nb; 1.5 Cr; 3.7 Fe; 3.7 Ni, что условно соответствует формуле оксида MO_2 на основе кремния.

Коэффициент вариации содержания элементов при окислении карбида ниобия очень большой ($s/\mu \approx 20$ –60%), в том числе кислорода. Содержание ниобия в продуктах окисления исходного карбида резко снижается в интервале температур окисления 800–1150°C. Это свидетельствует об очень высокой неустойчивости процесса окисления.

Особенностью процесса окисления карбида ниобия является интенсивное взаимодействие

ниобия с кислородом, в результате чего образуется летучий оксид Nb_2O_5 , который удаляется в окружающую среду. На начальной стадии окисления Nb в оксиде замещается основными легирующими элементами сплава (Cr, Fe, Ni и W) с образованием оксида $(CrNb)_O_4$, а на поздней стадии (500 ч) – в основном кремнием с образованием комплексного оксида MO_2 на основе Si (см. табл. 5). На поздней стадии окисления в местах существования бывшего карбида ниобия по границам дендритов γ -фазы в приповерхностном объеме сплава (глубиной до 300 мкм при окислении 1150°C, 500 ч) “in situ” образуется твердый раствор на основе Nb, содержащий до 93 (мас. %) Nb и по 1–2 (мас. %) Fe, Ni, Ti, Cr.

Результаты исследования показывают, что процессы, протекающие в сплавах HP40NbTi при высокотемпературном окислении, являются уникальными для каждой из фаз и определяются химическим составом фаз. При окислении сплава

ва химический состав фаз непрерывно изменяется по сложным законам в зависимости от окружающей среды, температуры и длительности выдержки. Происходит интенсивный обмен химическими элементами между различными фазами. После длительной высокотемпературной эксплуатации сплава процесс окисления фаз, вероятно, приходит к предельному состоянию. Образуются стабильные оксиды и высоко окисленные твердые растворы замещения: для карбида хрома Cr_mC_n – оксид MO_2 на основе Cr; для карбида ниобия NbC – оксид MO_2 на основе Si; для γ -фазы и интерметаллидов – высоко окисленные твердые растворы переменного состава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Высокотемпературное окисление фаз в сплаве HP40NbTi является неустойчивым процессом – содержание кислорода и металлических элементов в локальных объемах продуктов окисления, образующихся как на разных фазах, так и на разных частицах одинаковых фаз, может изменяться в широких пределах. Степень высокотемпературного окисления фаз, составляющих структуру сплава HP40NbTi, определяется активностью входящих в них металлических элементов по отношению к кислороду и уменьшается в ряду: карбид ниобия, карбид хрома, интерметаллические фазы, матричная γ -фаза.

Окисление фаз в сплаве HP40NbTi при температурах 800–1150°C характеризуется одновременным “участием” в процессе всех химических элементов, входящих в их состав. Конечными продуктами окисления фаз в сплаве HP40NbTi при 1150°C длительностью ~500 ч являются оксиды кремния (SiO_2) и оксиды на основе хрома (CrO_2), содержащие другие легирующие элементы сплава, а также комплексные оксиды $(\text{CrSi})_3\text{O}_4$.

На поздней стадии окисления сплава (1150°C, 500 ч) в местах существования бывшего карбида хрома по границам дендритов γ -фазы в приповерхностном объеме сплава образуются новые фазы: азотированный оксид хрома (мас. %: до 6 N, 38 O, 54 Cr) – на расстоянии до 100 мкм от поверхности, и азотированный хром (мас. %: 82 Cr; 8.5 N; 1 Fe и 1 Ni) – на расстоянии 150–250 мкм; а в местах существования бывшего карбида ниобия образуется твердый раствор на основе ниобия (мас. %: 93 Nb и по 1–2 Fe, Ni, Ti и Cr) – на расстоянии 150–300 мкм.

Кислород, диффундирующий в сплав, по-видимому, полностью расходуется на внутреннее окисление карбидов ниобия и хрома, а также на создание буферной зоны из оксида кремния (на

глубине до 100 мкм), препятствующей стоку хрома из объема сплава к поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tillack D.J., Guthrie J.E.* Wrought and Cast Heat-Resistant Stainless Steels and Nickel Alloys for the Refining and Petrochemical Industries/ In: Nickel Development Institute, Toronto, Technical Series. 1998. № 10. P. 71–85.
2. *Kaya A.A., Krauklis P., Young D.J.* Microstructure of HK40 alloy after high-temperature service in oxidizing/carburizing environment: I. Oxidation phenomena // Mater. Charact. 2002. V. 49. № 1. P. 11–21.
3. *Kaya A.A.* Microstructure of HK40 alloy after high-temperature service in oxidizing/carburizing environment: II. Carburization // Mater. Charact. 2002. V. 49. № 1. P. 23–34.
4. *Kenik E.A., Maziasz P.J., Swindeman R.W., Cervenka J., May D.* Structure and phase stability in cast modified-HP austenite after long-term ageing // Scr. Mater. 2003. V. 49. P. 117–122.
5. *De Almeida L.H., Ribeiro A.F., Le May I.* Microstructural characterization of modified 25Cr–35Ni centrifugally cast steel furnace tubes // Mater. Charact. 2003. V. 49. P. 219–229.
6. *Ul-Hamid A., Tawancy H.M., Mohammed A.-R.I., Abbas N.M.* Failure analysis of furnace radiant tubes exposed to excessive temperature // Eng. Fail. Anal. 2006. V. 13. P. 1005–1021.
7. *Tawancy H.M., Ul-Hamid A., Mohammed A.I., Abbas N.M.* Effect of materials selection and design on the performance of an engineering product – An example from petrochemical industry // Mater. Des. 2007. V. 28. P. 686–703.
8. *Nunes F.C., De Almeida L.H., Dille J., Delplancke J.-L., Le May I.* Microstructural changes caused by yttrium addition to NbTi-modified centrifugally cast HP-type stainless steels // Mater. Charact. 2007. V. 58. P. 132–142.
9. *Alvino A., Lega D., Giacobbe F., Mazzocchi V., Rinaldi A.* Damage characterization in two reformer heater tubes after 10 years of service at different operative and maintenance conditions // Eng. Fail. Anal. 2010. V. 17. P. 1526–1541.
10. *Garbiak M., Jasiński W., Piekarski B.* Materials for reformer furnace tubes. History of evolution // Arch. Foundry Eng. 2011. V. 11. P. 47–52.
11. *Jingbo Y., Yimin G., Fang Y., Caiying Y., Zhaozhong Y., Dawei Y., Shengqiang M.* Effect of tungsten on the microstructure evolution and mechanical properties of yttrium modified HP40Nb alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2011. V. 529A. P. 361–369.
12. *Zhu Z., Cheng C., Zhao J., Wang L.* High temperature corrosion and microstructure deterioration of KHR35H radiant tubes in continuous annealing furnace // Eng. Fail. Anal. 2012. V. 21. P. 59–66.
13. *Borjali S., Allahkaram S.R., Khosravi H.* Effects of working temperature on the microstructure of high pressure heat-resistant stainless steel tubes used in py-

- rolysis furnaces during service condition // Mater. Des. 2012. V. 34. P. 65–73.
14. Рудской А.И., Орыщенко А.С., Кондратьев С.Ю., Анастасиади Г.П., Фукс М.Д., Петров С.Н. Особенности структуры и длительная прочность литого сплава 45X26N33C2B2 // МиТОМ. 2013. № 4. С. 42–47. (Rudskoy A.I., Oryshchenko A.S., Kondrat'ev S.Yu., Anastasiadi G.P., Fuks M.D., Petrov S.N. Special features of structure and long-term strength of cast refractory alloy 45Kh26N33S2B2 // Met. Sci. Heat Treat. 2013. V. 55. № 3–4. P. 209–215.)
 15. Monobe L.S., Schön C.G. Microstructural and fractographic investigation of cast 20Cr32Ni + Nb alloy tube in the as cast and aged states // J. Mater. Res. Technol. 2013. V. 2. № 2. P. 195–201.
 16. Рудской А.И., Кондратьев С.Ю., Анастасиади Г.П., Орыщенко А.С., Фукс М.Д., Петров С.Н. Трансформация структуры жаропрочного сплава 0.45C–26Cr–33Ni–2Si–2Nb при высокотемпературной выдержке // МиТОМ. 2013. № 10. С. 7–14. (Rudskoy A.I., Kondrat'ev S.Yu., Anastasiadi G.P., Oryshchenko A.S., Fuks M.D., Petrov S.N. Transformation of the structure of refractory alloy 0.45C–26Cr–33Ni–2Si–2Nb during a long-term high-temperature hold // Met. Sci. Heat Treat. 2014. V. 55. № 9–10. P. 517–525.)
 17. Bonaccorsi L., Guglielmino E., Pino E., Servetto C., Sili A. Damage analysis in Fe–Cr–Ni centrifugally cast alloy tubes for reforming furnaces // Eng. Fail. Anal. 2014. V. 36. P. 65–74.
 18. Рудской А.И., Орыщенко А.С., Кондратьев С.Ю., Анастасиади Г.П., Фукс М.Д. Механизм и кинетика фазовых превращений в жаропрочном сплаве 45X26N33C2B2 при длительных высокотемпературных выдержках. Часть 1 // МиТОМ. 2014. № 1. С. 3–8. (Rudskoy A.I., Oryshchenko A.S., Kondrat'ev S.Yu., Anastasiadi G.P., Fuks M.D. Mechanisms and kinetics of phase transformations in refractory alloy 45Kh26N33S2B2 in long-term high-temperature holds. Part 1 // Met. Sci. Heat Treat. 2014. V. 56. № 1–2. P. 3–8.)
 19. Рудской А.И., Кондратьев С.Ю., Анастасиади Г.П., Орыщенко А.С., Фукс М.Д. Механизм и кинетика фазовых превращений в жаропрочном сплаве 45X26N33C2B2 при длительных высокотемпературных выдержках. Часть 2 // МиТОМ. 2014. № 3. С. 12–19. (Rudskoy A.I., Kondrat'ev S.Yu., Anastasiadi G.P., Oryshchenko A.S., Fuks M.D. Mechanism and kinetics of phase transformations in refractory alloy 45Kh26N33S2B2 under long-term high-temperature holds. Part 2 // Met. Sci. Heat Treat. 2014. V. 56. № 3–4. P. 124–130.)
 20. Buchanan K.G., Kral M.V. Crystallography and Morphology of Niobium Carbide in As-Cast HP-Niobium Reformer Tubes // Metall. Mater. Trans. 2012. V. 43A. № 6. P. 1760–1769.
 21. Buchanan K.G., Kral M.V., Bishop C.M. Crystallography and morphology of MC carbides in niobium-titanium modified as-cast HP alloys // Metall. Mater. Trans. 2014. V. 45A. № 8. P. 3373–3385.
 22. Рудской А.И., Анастасиади Г.П., Кондратьев С.Ю., Орыщенко А.С., Фукс М.Д. Влияние фактора числа электронных вакансий на кинетику образования, роста и растворения фаз при длительных высокотемпературных выдержках жаропрочного сплава 0.45C–26Cr–33Ni–2Si–2Nb // ФММ. 2014. Т. 115. № 1. С. 3–13. (Rudskoi A.I., Anastasiadi G.P., Kondrat'ev S.Yu., Oryshchenko A.S., Fuks M.D. Effect of electron factor (number of electron holes) on kinetics of nucleation, growth, and dissolution of phases during long-term high-temperature holdings of 0.45C–26Cr–33Ni–2Si–2Nb superalloy // Phys. Met. Metall. 2014. V. 115. № 1. P. 1–11.)
 23. Sourmail T. Precipitates in creep resistant austenitic stainless steels // Mater. Sci. Technol. 2001. V. 17. № 1. P. 1–14.
 24. Garbiak M., Chylińska R. Precipitation kinetics in austenitic 18Cr–30Ni–Nb cast steel // Arch. Foundry Eng. 2008. V. 8. № 3. P. 27–30.
 25. Vander Voort G.F., Lucas G.M., Manilova E.P. Metallography and microstructures of heat-resistant alloys/ In: Davis J.R., Davis & Associates, editors. ASM International ASM Handbook, 2004. V. 9: Metallography and Microstructures, P. 820–859.
 26. Ibanez R.A.P., De Almeida Soares G.D., De Almeida L.H., Le May I. Effects of Si content on the microstructure of modified-HP austenitic steels // Mater. Charact. 1993. V. 30. P. 243–249.
 27. Анастасиади Г.П., Кондратьев С.Ю., Рудской А.И. Избирательное высокотемпературное окисление фаз в литом жаропрочном сплаве системы 25Cr–35Ni–Si–Nb–C // МиТОМ. 2014. № 8. С. 3–8. (Anastasiadi G.P., Kondrat'ev S.Yu., Rudskoy A.I. Selective high-temperature oxidation of phases in a cast refractory alloy of the 25Cr–35Ni–Si–Nb–C system // Met. Sci. Heat Treat. 2014. V. 56. P. 403–408.)
 28. Кондратьев С.Ю., Анастасиади Г.П., Рудской А.И. Наноструктурный механизм образования оксидной пленки в жаростойких сплавах на основе Fe–25Cr–35Ni // МиТОМ. 2014. № 10. С. 15–20. (Kondrat'ev S.Yu., Anastasiadi G.P., Rudskoy A.I. Nanostructure mechanism of formation of oxide film in heat-resistant Fe–25Cr–35Ni superalloys // Met. Sci. Heat Treat. 2015. V. 56. № 9–10. P. 531–536.)
 29. McIntyre N., Chan N., Chen C. Characterization of oxide structures formed on nickel-chromium alloy during low pressure oxidation at 500–600°C // Oxid. Met. 1990. V. 33. № 5–6. P. 458–479.
 30. Ишлинский А.Ю. Новый политехнический словарь. М.: Большая Российская энциклопедия, 2000. 672 с.
 31. Бугров А.Н., Альмяшева О.В. Формирование наночастиц Cr₂O₃ в гидротермальных условиях // Наносистемы: физика, химия, математика. 2011. Т. 2. № 4. С. 126–132.
 32. Kondrat'ev S.Yu., Sviatysheva E.V., Anastasiadi G.P., Petrov S.N. Fragmented structure of niobium carbide particles in as-cast modified HP alloys // Acta Mater. 2017. V. 127. P. 267–276.
 33. Федоров И.П. Химическая энциклопедия. Т. 5. Хрома оксиды. Изд-во “Большая Российская энциклопедия”, 1999. С. 311–313.

34. *Zapała R., Kalandyk B.* Identification of scale formed on Cr–Ni cast steel // Arch. Foundry Eng. 2010. V. 10. № 4. P. 217–220.
35. *Voicu R., Andrieu E., Poquillon D., Furtado J., Lacaze J.* Microstructure evolution of HP40–Nb alloys during aging under air at 1000°C // Mater. Charact. 2009. V. 60. № 9. P. 1020–1027.
36. *Kondrat'ev S.Yu., Ptashnik A.V., Anastasiadi G.P., Petrov S.N.* Analysis of transformations of carbide phases in alloy 25Cr35Ni by the method of quantitative electron microscopy // Met. Sci. Heat Treat. 2015. V. 57. № 7–8. P. 402–409.
37. *Koopmans L.H., Owen D.B., Rosenblatt J.I.* Confidence intervals for the coefficient of variation for normal and log normal distributions // Biometrika. 1964. V. 51. P. 25–32.
38. *Patel J.K., Patel N.M., Shiyani R.L.* Coefficient of variation in field experiments and yardstick thereof – An empirical study // Curr. Sci. 2001. V. 81. № 9–10. P. 1163–1164.
39. *Voitovich R.F., Pugach É.A.* High-temperature oxidation characteristics of the carbides of the Group VI transition metals // Powder Metall. Met. Ceram. 1973. V. 12. P. 314–318.
40. *Babakr A.M., Al-Ahmari A., Al-Jumayiah K., Habiby F.* Sigma Phase Formation and Embrittlement of Cast Iron–Chromium–Nickel (Fe–Cr–Ni) Alloys // J. Miner. Mater. Char. Eng. 2008. V. 7. P. 127–145.
41. *Kondrat'ev S.Y., Anastasiadi G.P., Petrov S.N., Ptashnik A.V.* Kinetics of the Formation of Intermetallic Phases in HP-Type Heat-Resistant Alloys at Long-Term High-Temperature Exposure // Metall. Mater. Trans. 2017. V. 48A. P. 482–492.

**СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ**

УДК 669.292'26'71'784:548.73:537.311.3

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА
НА ОСНОВЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА (V,Cr)AlC**

© 2021 г. А. Е. Сычёв^а, *, В. А. Горшков^а, А. В. Карпов^а, Н. В. Сачкова^а,
И. Д. Ковалёв^а, А. Ф. Беликова^а

^аИнститут структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН,
ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, 142432 Россия

*e-mail: sytschev@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 17.07.2020 г.

После доработки 18.11.2020 г.

Принята к публикации 18.11.2020 г.

Впервые методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получен материал на основе твердого раствора $(V,Cr)_2AlC$ с использованием реакционной смеси порошков оксидов ванадия(V) и хрома(III) с алюминием и углеродом (графитом). Полученный материал исследован методами рентгенофазового и микроструктурного анализов. Показано, что в продукте присутствуют также карбидные, интерметаллидные соединения ванадия и хрома. Наличие этих фаз связано, по-видимому, с неравновесностью процесса синтеза из-за малого времени “жизни” расплава, быстрым его остыванием и кристаллизацией. Синтезированный материал является электрическим проводником, демонстрирующим металлический характер проводимости во всем измеренном диапазоне изменения температуры 300–1300 К. Удельное электросопротивление композиционного материала на основе твердого раствора $(Cr,V)_2AlC$ при комнатной температуре составляет $1.14 \text{ мОм} \times \text{м}$, что выше удельного электросопротивления материалов на основе МАХ-фаз Cr_2AlC и V_2AlC . Микро-твердость синтезированного материала равна 6.9 ГПа.

Ключевые слова: СВС, горение, давление газа, синтез, твердый раствор $(Cr,V)_2AlC$, МАХ-фаза, наноламинатная структура, электросопротивление, микротвердость

DOI: 10.31857/S0015323021030141

ВВЕДЕНИЕ

Многослойные тройные соединения $M_{n+1}AX_n$ (где М – это переходный металл; А – элемент подгруппы А, Х – С или N, а $n = 1-3$), также называемые МАХ-фазами, представляют собой слоистые карбиды или нитриды с кристаллической структурой гексагональной симметрии. Эти материалы сочетают достоинства металлов и керамики: имеют тепловую и электрическую проводимость, низкий удельный вес, высокий модуль упругости, низкий коэффициент теплового расширения, высокую теплостойкость и жаростойкость [1–5]. Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) были синтезированы композиционные материалы на основе МАХ-фазы Cr_2AlC из смесей порошков оксидов хрома с алюминием и углеродом [6] и на основе МАХ-фазы V_2AlC из смесей порошков оксидов ванадия(V) и (IV) с алюминием и углеродом (графитом) [7]. Структура и свойства МАХ-фаз могут быть изменены и соответствующим образом модифицированы введением дополнительных элементов. Принимая во внимание, что Cr

имеет на один валентный электрон больше, чем V, и то, что Cr и V имеют практически одинаковый атомный радиус, вызывает интерес получение твердых растворов $(Cr_xV_{1-x})_2AlC$. Упрочнение твердого раствора заменой V на Cr было предсказано в [8, 9]. Создание материалов на основе многокомпонентных соединений со структурой МАХ-фазы путем изоморфного замещения одного элемента другим может привести к изменению физико-механических и теплофизических свойств материала. Стабильность МАХ-фаз $(Cr_xV_{1-x})_2AlC$, представляющих интерес для различных магнитных и высокотемпературных применений, была изучена с использованием первопринципных расчетов на основе теории функционала плотности [10]. Впервые твердые растворы $(Cr_{0.75}V_{0.25})_2AlC$, $(Cr_{0.5}V_{0.5})_2AlC$ и $(Cr_{0.25}V_{0.75})_2AlC$ были получены методом отжига порошков Cr_2AlC и V_2AlC , смешанных в советующих пропорциях, при 1273К в течении 170 ч [11].

В работе [12] четырехкомпонентные соединения $(V_{0.5}Cr_{0.5})_3AlC_2$, $(V_{0.5}Cr_{0.5})_4AlC_3$ и $(V_{0.5}Cr_{0.5})_5Al_2C_3$ были синтезированы методом реакционного горячего

прессования из порошков V, Cr, Al и графита при температуре 1823К в течение 60 мин с приложенным давлением 30 МПа. Авторы считают, что $(V_{0.5}Cr_{0.5})_3AlC_2$ является доминирующей фазой с незначительным количеством $(V_{0.5}Cr_{0.5})_4AlC_3$. МАХ-фазы в системе $(Cr_x, V_{1-x})_{n+1}AlC_n$ были синтезированы методом реакционного спекания и горячего изостатического прессования элементарных порошков при температурах от 1673 до 1873 К [13]. Для $n = 1$ был найден полный диапазон ($0 \leq x \leq 1$) твердых растворов; для $n = 2$ и 3 диапазоны растворимости составляли $0.25 \leq x \leq 0.75$ и $0 \leq x \leq 0.5$ соответственно. Соединения $(Cr_{0.5}V_{0.5})_{n+1}AlC_n$ (где $n = 1, 2, 3$) были также синтезированы традиционным методом порошковой металлургии при температурах 1673 и 1773 К в течении 1–3 ч [14]. При $n = 1$ было обнаружено полное разупорядочение ванадия и хрома в металлических слоях. Преимущественно однофазные и практически плотные твердые растворы $(Cr_{1-x}V_x)_2AlC$ (где $x = 0, 0.1, 0.25$ и 0.5) синтезировали методом импульсно-разрядного спекания (PDS) с использованием порошков Cr, V, Al и C в качестве исходных материалов [15]. Соединения, содержащие ванадий, имеют размер около 9 мкм. Микроструктура состоит преимущественно из равноосных зерен Cr_2AlC , которые равномерно распределены по объему, что аналогично предыдущим результатам [6, 12]. С увеличением содержания V форма зерен Cr_2AlC меняется от равноосной к удлиненной. МАХ-твердый раствор $(Cr,V)_2AlC$ с добавлением Al_2O_3 был получен в процессе алюминотермического восстановления в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из смеси исходных реагентов $Cr_2O_3/V_2O_5/Al/Al_4C_3$ [16, 17]. Экзотермичность процесса горения в этом случае повышалась за счет увеличения количества V_2O_5 для более полного замещения хрома ванадием, что не только увеличивало температуру горения и скорость реакции, но и облегчало формирование твердых растворов. Образование $(Cr_{1-y}V_y)_2AlC/Al_2O_3$ было достигнуто при $y = 0.1-0.7$. Синтезированный $(Cr, V)_2AlC$ имеет слоистую микроструктуру, характерную для тройного МАХ-карбида.

В продолжение исследований синтеза МАХ-фаз Cr_2AlC [6] и V_2AlC [7] в настоящей работе проведено исследование особенностей структуро- и фазообразования и свойств композиционного материала в системе V–Cr–Al–C, синтезированного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с восстановительной стадией из порошков V_2O_5 , Cr_2O_3 , Al и графита.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В проведенных экспериментах использовали смеси порошков оксидов ванадия(V) и хрома(III) марки “ЧДА”, алюминия марки АСД-1 и углерод в виде графита марки ПГ. Расчет соотношений компонентов исходных смесей производили, используя следующие химические реакции:



а также их сочетание в расчете на конечный целевой продукт – твердый раствор $(Cr_{1-x}V_x)_2AlC$.

Расчет содержания каждого компонента (a_i) осуществляли по формуле: $a_i = m_i/M$, где m_i – молекулярный вес компонента, M – молекулярный вес всех компонентов смеси.

Перед проведением экспериментов все реагенты просушивали в сушильном шкафу марки СНОЛ в течение 3 ч при температуре 60°C. Исходные смеси массой 30 г готовили вручную в фарфоровой ступке. При изучении закономерностей синтеза и процессов формирования состава и микроструктуры целевых продуктов реакционные смеси сжигали в кварцевых тиглях диаметром 23–25 мм, высотой 55 мм.

Эксперименты проводили в СВС-реакторе объемом 3 л по методике, описанной в [6, 7]. Для проведения экспериментов СВС-реактор герметизировали, создавали избыточное давление ($P_H = 4$ МПа) инертного газа (Ar) и воспламеняли исходную смесь с помощью металлической спирали из молибденовой проволоки путем подачи на нее напряжения $U = 30$ В. Процесс горения изучали визуально, а также с помощью видеокамеры. Среднюю линейную скорость горения рассчитывали как H_{cm}/t_r , где H_{cm} – высота смеси, t_r – время сгорания всего образца. Выход целевого продукта в слиток (η^1) относительно массы смеси рассчитывали по формуле: $\eta^1 = M_{сл}/M_{см} \times 100\%$, выход целевого продукта в слиток (η^2) относительно расчетного значения – $\eta^2 = M_{сл}/M_{сл}^{расч} \times 100\%$, а потерю массы (диспергирование) при горении: $\eta^3 = (M_H - M_K)/M_H \times 100\%$, где $M_{сл}$ – масса целевого продукта; $M_{см}$ – масса исходной смеси, $M_{сл}^{расч}$ – масса слитка, рассчитанная из состава смеси; M_H – начальная масса; M_K – конечная масса.

Синтезированный материал исследовали методами рентгеновской дифрактометрии (на дифрактометре ДРОН-3М (излучение $CuK\alpha$) с шагом по углу 0.02° и временем экспозиции 1 с), электронной микроскопии (на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55). Измерения удельного электросопротивления

Таблица 1. Расчетные составы продуктов и параметры синтеза

№	Смесь	Расчетный состав целевой фазы	U_T , см/с	η^1 , вес. %	η^2 , вес. %	η^3 , вес. %
1	(I)	V_2AlC	4.5	30.2	83.2	7.8
2	(II)	Cr_2AlC	—	0	0	0
3	(III)*	$(Cr_{0.5}V_{0.5})_2AlC$	0.5	45.0	98.3	1.7

* Состав смеси (III) рассчитан на конечный продукт синтеза состава $(Cr_{0.5}V_{0.5})_2AlC$.

проводили на образцах прямоугольного сечения размером $1.5 \times 1.5 \times 15.0$ мм³ стандартным четырехконтактным методом на постоянном токе по методике, описанной в [6, 7].

Для снятия возможных остаточных напряжений исследуемые образцы перед измерениями подвергали термообработке в вакууме в течение 30 мин при температуре 1000 К. Следует отметить, что значения электросопротивления образцов, измеренные при комнатной температуре до и после термообработки, совпадали. Все измерения проводили в вакууме 2×10^{-3} Па, скорость изменения температуры в диапазоне 300–1300 К при цикле нагрев/охлаждение составляла 6 К/мин.

Измерения микротвердости проводили на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 50 г.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе горения исходной смеси со стехиометрическим соотношением реагентов, рассчитанным из формулы (1), было обнаружено, что она горит в нестационарном режиме с искривленным фронтом и сильным диспергированием (выбросом) конечных продуктов из реакционной формы. При горении исходной смеси со стехиометрическим соотношением реагентов, рассчитанным из формулы (2), было обнаружено, что после воспламенения смеси через 10–12 мм происходила остановка фронта горения.

Для синтеза целевого продукта в виде твердого раствора в экспериментах использовали смеси, соотношение реагентов в которых рассчитывали согласно уравнений (1) и (2) при различных их сочетаниях в расчете на твердый раствор $(Cr_xV_{1-x})_2AlC$. Такие составы горят с полной сепарацией целевой (Cr–V–Al–C) и оксидной фазы (Al_2O_3) при $x = 0.1–0.6$.

Оптимальным составом шихты по выходу целевого продукта в отдельный слиток является смесь с соотношением реагентов, рассчитанным на состав $(Cr_{0.5}V_{0.5})_2AlC$. Такая смесь горит в стационарном режиме с практически плоским фронтом

распространения волны горения. Расчетные составы продуктов и параметры синтеза для смесей различного состава приведены в табл. 1.

Проведенные эксперименты показали, что:

– реакционная смесь, состав которой рассчитывали из химической формулы (1), является высококалорийной. Горение протекает с высокой скоростью, резким приростом давления в реакторе и большим выбросом (диспергированием) конечных продуктов из формы. Из-за больших потерь массы конечных продуктов ($\eta^3 = 7.8\%$) выход целевого продукта относительно массы смеси ($\eta^1 = 30.2\%$) и относительно расчетного значения ($\eta^2 = 83.7\%$) сравнительно небольшой (см. табл. 1, № 1);

– реакционная смесь, состав которой рассчитывали из химической формулы (2), является низкокалорийной. После воспламенения через 10–12 мм происходит остановка (затухание) фронта горения (см. табл. 1, № 2);

– реакционная смесь, состав реагентов которой рассчитывали согласно сочетанию уравнений (1) и (2) в расчете на получение $(Cr_{0.5}V_{0.5})_2AlC$, горит в стационарном режиме с практически плоским фронтом распространения волны горения и небольшим диспергированием.

После прохождения фронта горения происходит разделение (сепарация) конечных продуктов на два слоя: нижний – металлоподобный (Cr–V–Al–C), верхний – оксидный (Al_2O_3). Типичный внешний вид слитков представлен в работе [7]. При этом потеря массы конечных продуктов ($\eta^3 = 1.7\%$) значительно ниже, чем для смеси № 1, а выход целевого продукта относительно массы смеси ($\eta^1 = 45.0\%$) и относительно расчетного значения ($\eta^2 = 98.3\%$) значительно выше (см. табл. 1, № 3).

По данным рентгенофазового анализа, в синтезируемом материале присутствуют 3 фазы – основная фаза $(Cr,V)_2AlC$, а также вторичные фазы – интерметаллид Al_8Cr_5 (PDF 71-140) и двойной карбид $Cr_{0.6}V_{0.4}C$ (PDF 89-7256) (рис. 1).

На рис. 2 представлены микроструктуры поверхности разрушения образца на основе твердого раствора $(Cr,V)_2AlC$. На изломе хорошо видны плоско-

сти спайности с типичными слоистыми наноламинатными структурами с толщиной слоев менее 20 нм (рис. 2б, 2в). Также наблюдаются внутризеренные и межзеренные трещины (рис. 2д, 2е), свидетельствующие о проявлении обоих режимов разрушения в материале на основе $(Cr,V)_2AlC$.

На поверхности излома наблюдаются характерные для МАХ-фаз полосы изгиба, ступенчатого расслоения и пластинчатой деформации (рис. 2д).

Процесс структуро- и фазообразования протекает в результате СВС-реакции с восстановлением V_2O_5 и Cr_2O_3 (формулы (1) и (2)) и созданием фазового равновесия интерметаллидов Al–Cr и V–Al с последующей реакцией с углеродом и образованием МАХ-фаз Cr_2AlC и V_2AlC [6, 7], которые в свою очередь взаимодействуют с образованием твердого раствора $(Cr,V)_2AlC$. Микроструктурные исследования показали, что зерна твердого раствора $(Cr,V)_2AlC$ имеют равноосную (дискообразную) (рис. 2г) и удлиненную (игольчатую) (рис. 2е) форму.

Интересно отметить, что распределение Cr и Al, приведенное на концентрационных профилях по сечению образца, изменяется противозапно по отношению к распределению V (рис. 3). Увеличение интенсивностей концентрационного профиля V на фоне уменьшения концентрации Cr и Al особенно заметно в зернах двойного карбида $Cr_{0.6}V_{0.4}C$.

На рис. 4 представлена характерная микроструктура поверхности синтезированного материала. Интерметаллидные зерна Al_8Cr_5 находятся в виде отдельных включений (фаза белого цвета) размером от 5 до 15 мкм, зерна двойного карбида $Cr_{0.6}V_{0.4}C$ имеют развитую форму и также находятся в виде отдельных включений размером до 20 мкм.

С учетом того, что при энерго-дисперсионном анализе (ЭДА) рабочей поверхности (рис. 5) анализируется тонкий поверхностный слой, а в ис-

Интенсивность, имп.

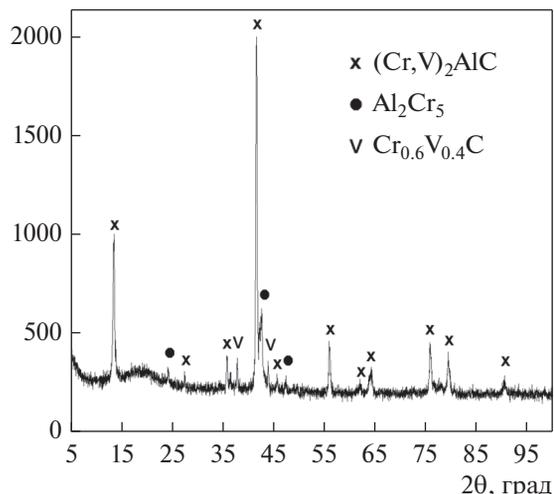


Рис. 1. Дифрактограмма синтезированного композиционного материала.

ходной реакционной смеси использовался графит, результаты ЭДА показывают повышенное содержание углерода, который находится на межфазных границах и в микропорах образца, которые могут достигать 5 мкм.

Данные по элементному составу также варьируются в разных точках (C 32.57–42.67; Al 19.02–22.30; Cr 11.49–13.86; V 31.36–31–42.02, ат. %), что скорее всего связано с малым размером наноламинатных составляющих, в первую очередь твердого раствора $(Cr,V)_2AlC$, который сравним или меньше области генерации рентгеновского излучения при энерго-дисперсионном анализе.

Результаты измерения микротвердости HV_μ синтезированного материала на основе твердого раствора $(Cr,V)_2AlC$ представлены в табл. 2. Не-

Таблица 2. Сравнение результатов измерения твердости HV с литературными данными

Состав	HV , ГПа	Ссылка
$(Cr_{0.9}V_{0.1})_2AlC$	3.7 ± 0.1	[15]
$(Cr_{0.75}V_{0.25})_2AlC$	4.0 ± 1.2	[15]
$(Cr_{0.5}V_{0.5})_2AlC$	4.3 ± 0.1	[15]
$(Cr_{0.75}V_{0.25})_2AlC$	4.6 ± 0.06	[20]
$(Cr_{0.5}V_{0.5})_2AlC$	5.18 ± 0.07	[20]
$(Cr,V)_2AlC/Al_8Cr_5/Cr_{0.6}V_{0.4}C$	$6.9 \pm 1.7^*$	Настоящая работа

* Данные измерения микротвердости при нагрузке на индентор 50 г.

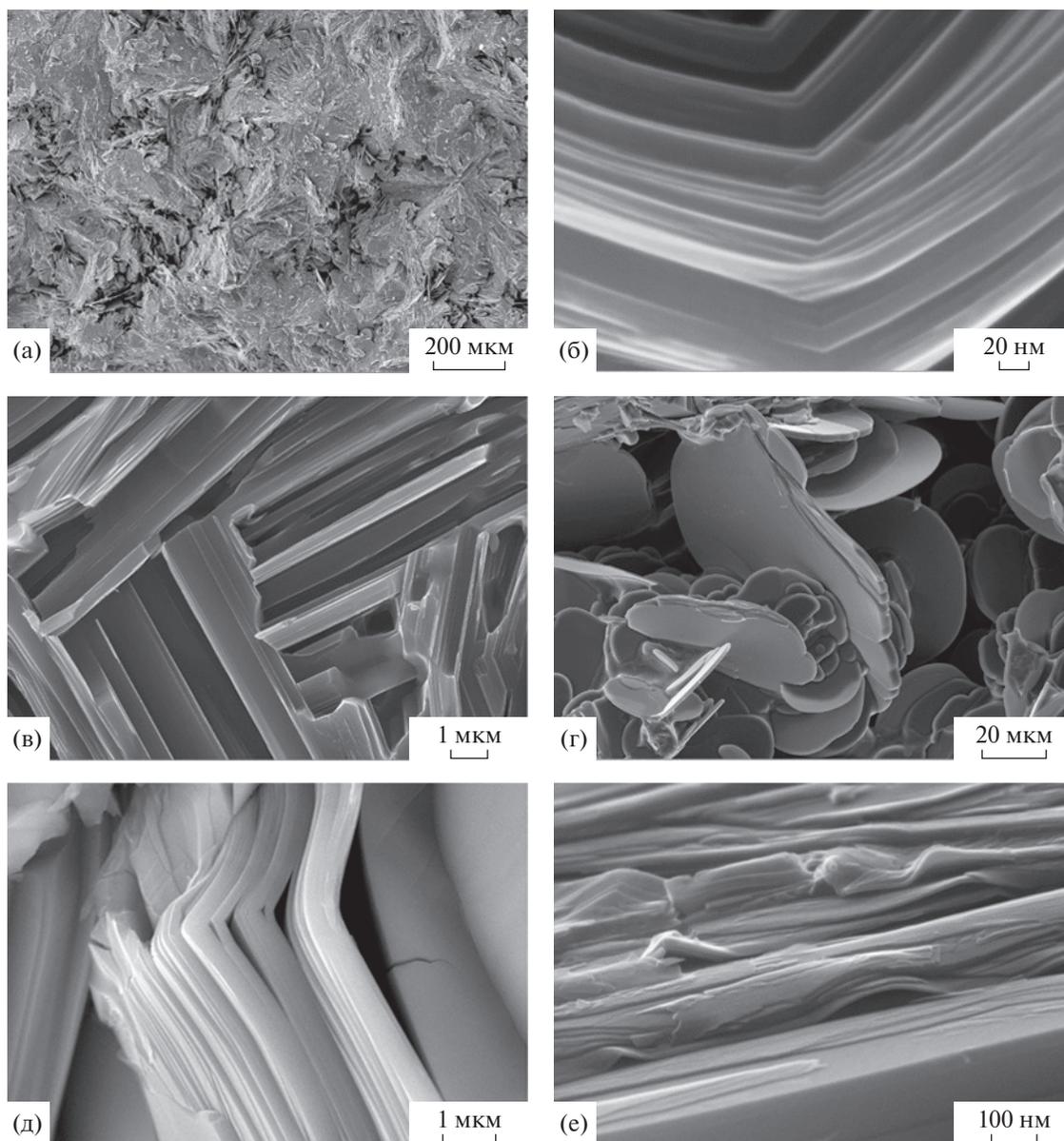


Рис. 2. Морфологическое разнообразие микроструктуры поверхности и излома композиционного материала на основе твердого раствора $(Cr,V)_2AlC$.

смотря на пластичность твердого раствора $(Cr,V)_2AlC$ (рис. 2б, 2д), высокое значение микротвердости HV_{μ} может быть связано с присутствием в синтезированном материале двойного карбида $Cr_{0.6}V_{0.4}C$.

Увеличение твердости раствора $(Cr_{1-x}V_x)_2AlC$ за счет твердорастворного упрочнения материала может быть связано с увеличением содержания V в результате частичного замещения Cr [15].

На рис. 6 представлена температурная зависимость удельного электросопротивления (ρ) про-

дукта синтеза. Синтезированный из исходной реакционной смеси композиционный материал обладает металлической проводимостью во всем измеренном диапазоне температур 300–1300 К.

Удельное электросопротивление композиционного материала на основе твердого раствора $(Cr,V)_2AlC$ при комнатной температуре составляет 1.14 мкОм м, что выше чем удельное электросопротивление материалов на основе МАХ-фаз Cr_2AlC [6] и V_2AlC [7]. Обнаружено, что с ростом температуры кривая электросопротивления твердого раствора $(Cr,V)_2AlC$ занимает промежуточ-

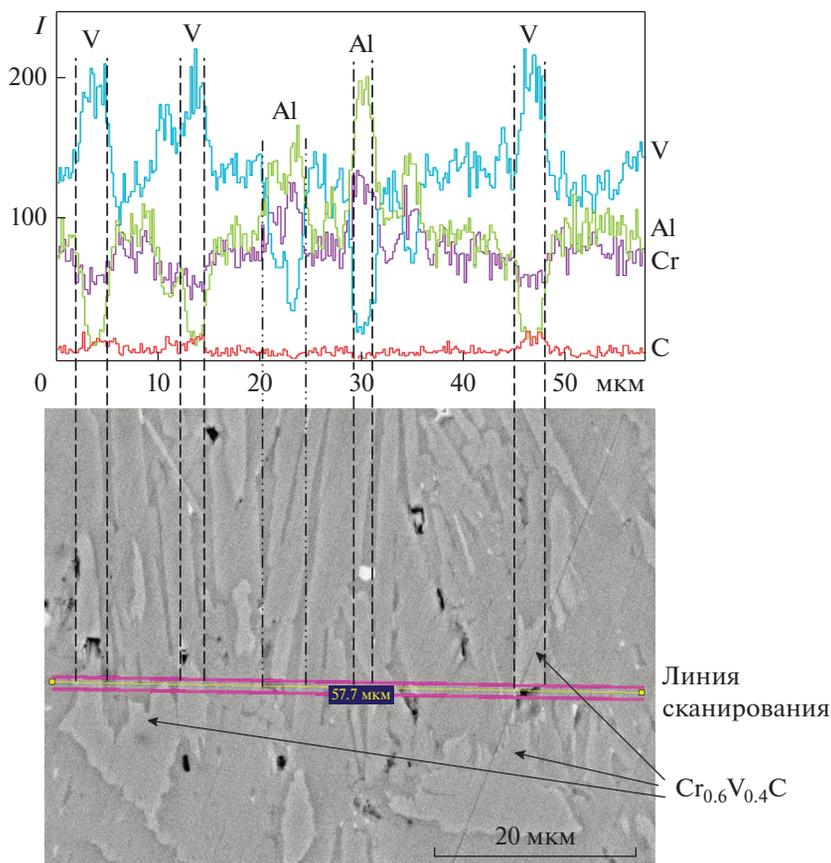


Рис. 3. Характерный концентрационный профиль элементов на поверхности образца (вдоль линии сканирования).

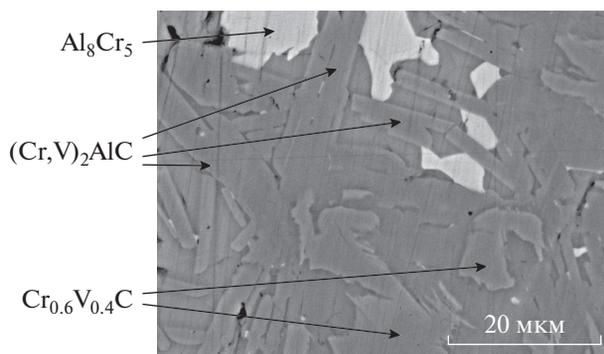


Рис. 4. Микроструктура поверхности синтезированного материала (стрелками указаны основные фазы).

ное положение между зависимостями для Cr_2AlC и V_2AlC . На температурной зависимости удельного электросопротивления в диапазоне 1050–1100 К обнаружена интересная особенность. Значение температурного коэффициента сопротивления (ТКС) исследуемого материала в области темпе-

ратур от комнатной до 1050 К постоянно и составляет $7.2 \times 10^{-4} K^{-1}$.

В диапазоне температур 1050–1100 К происходит изменение ТКС, при дальнейшем повышении температуры образца от 1100 К ТКС не меняется и составляет $4.2 \times 10^{-4} K^{-1}$. Значения ТКС и

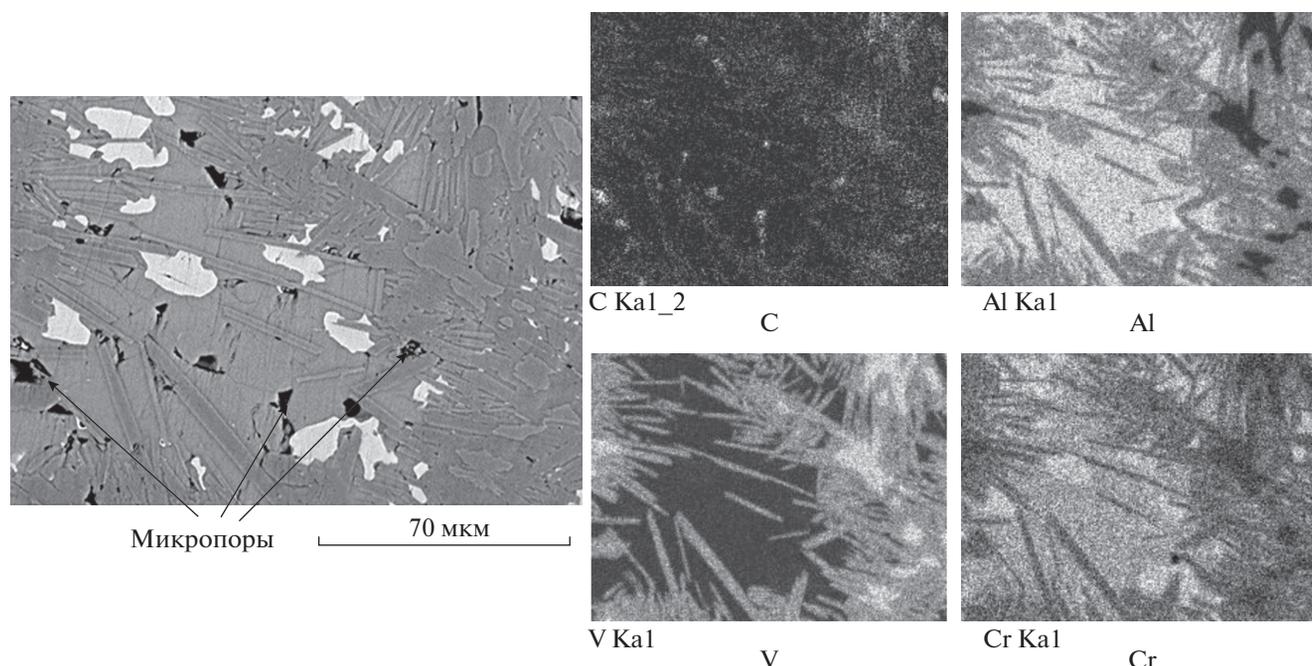


Рис. 5. Микроструктура и карта распределения элементов V, Cr, Al и C на поверхности образца (шлифа).

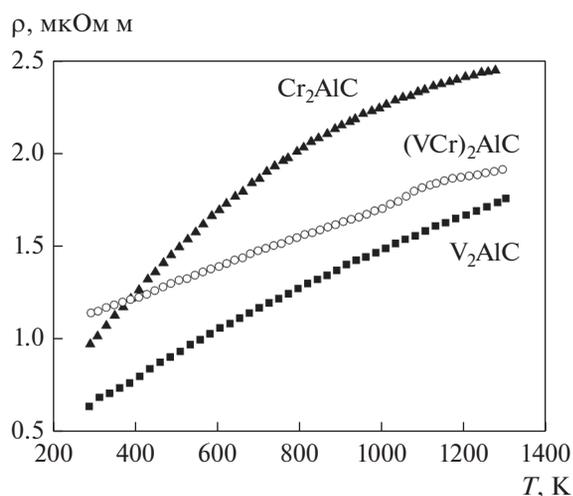


Рис. 6. Температурная зависимость удельного электросопротивления ρ синтезированного материала на основе $(CrV)_2AlC$, Cr_2AlC [6] и V_2AlC [7].

его поведение при изменениях температуры для материала на основе твердого раствора $(Cr,V)_2AlC$ заметно отличаются от характеристик для материалов на основе МАХ-фаз Cr_2AlC и V_2AlC .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые показано, что методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из смеси порошков оксидов ванадия(V) и хро-

ма(III) с алюминием и графитом получен материал на основе МАХ-твердого раствора $(V,Cr)_2AlC$, в котором присутствуют также вторичные карбидные, интерметаллидные соединения ванадия и хрома. Наличие вторичных фаз в конечном продукте синтеза связано, по-видимому, с неравновесностью процесса синтеза из-за малого времени “жизни” расплава и быстрой кристаллизацией при остывании. В результате этого вторичные фазы $Cr_{0,6}V_{0,4}C$ и Cr_5Al_8 не успевают полностью прореагировать с образованием твердого раствора $(Cr,V)_2AlC$. Зерна $(V,Cr)_2AlC$ имеют наноламинатную морфологию характерную для МАХ-фаз. Полученный материал является электрическим проводником, демонстрирующим металлический характер проводимости во всем измеренном диапазоне температур 300–1300 К. Удельное электросопротивление материала на основе твердого раствора $(Cr,V)_2AlC$ при комнатной температуре составляет 1.14 мкОм м, что выше чем данный параметр материалов на основе МАХ-фаз Cr_2AlC и V_2AlC . Однако с ростом температуры кривая электросопротивления твердого раствора $(Cr,V)_2AlC$ занимает промежуточное положение между зависимостями для Cr_2AlC и V_2AlC .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nowotny V.H. Strukturchemie einiger Verbindungen der Übergangsmetalle mit den elementen C, Si, Ge, Sn // Prog Solid State Chem. 1971. V. 5. P. 27–70.

2. *Jeitschko W., Nowotny H., Benesovsky F.* Kohlenstoffhaltige ternäre Verbindungen (H-phase) // *Monatsh Chem.* 1963. V. 94. P. 672–678.
3. *Barsoum M.W., Yoo H.I., Polushina I.K., Rud' V.Yu., Rud' Yu.V., El-Raghy T.* Electrical conductivity, thermopower, and hall effect of Ti_3AlC_2 , Ti_4AlN_3 , and Ti_3SiC_2 // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 62. P. 10194–10198.
4. *El-Raghy T., Zavaliangos A., Barsoum M.W., Kalidindi S.R.* Damage mechanisms around hardness indentations in Ti_3SiC_2 // *J. Am. Ceram. Soc.* 1997. V. 80. P. 513–516.
5. *Hu Chunfeng, Zhang Haibin, Li Fangzhi, Huang Qing, Bao Yiwang.* New phases' discovery in MAX family // *Int. J. Refractory Metals and Hard Materials.* 2013. V. 36. P. 300–312.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.10.011>
6. *Горшков В.А., Милосердов П.А., Карнов А.В., Щукин А.С., Сычев А.Е.* Исследование состава и свойств материала на основе МАХ-фазы Cr_2AlC , полученного методом СВС-металлургии // *ФММ.* 2019. Т. 120. № 5. С. 512–517.
<https://doi.org/10.1134/S0015323019050048>
7. *Горшков В.А., Карнов А.В., Ковалев Д.Ю., Сычев А.Е.* Синтез, структура и свойства материала на основе МАХ-фазы V_2AlC // *ФММ.* 2020. Т. 121. № 8. С. 842–848.
<https://doi.org/10.31857/S0015323020080033>
8. *Wang J.Y., Zhou Y.C.* Dependence of elastic stiffness on electronic band structure of nano-laminate M_2AlC (M_5Ti, V, Nb and Cr) ceramics. // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 69. article no.: 21411.
9. *Sun Z.M., Music D., Ahujia R., Schneider J.M.* Electronic origin of shearing in M_2AlC (M_5Ti, V, Cr, A_5Al, Ga) // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2005. V. 17. P. 7169–7176.
10. *Grossi J., Shah S.H., Artacho E., Bristowe P.D.* Effect of magnetism and temperature on the stability of $(Cr_xV_{1-x})_2AlC$ phases // *Phys. Rev. Materials.* 2018. V. 2. P. 123603.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.123603>
11. *Schuster J.C., Nowotny H., Vaccaro C.* The ternary systems: $Cr-Al-C$, $V-Al-C$, and $Ti-Al-C$ and the behavior of H-Phases (M_2AlC) // *J. Solid State Chem.* 1980. V. 32 № 2. P. 213–219.
12. *Zhou Y.C., Meng F.L., Zhang J.* New MAX-phase compounds in the $V-Cr-Al-C$ system // *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. V. 91. P. 1357–1360.
13. *Halim J., Chartier P., Basyuk T., Prikhna T., Caspie E.N., Barsoum M.W., Cabioc'h T.* Structure and thermal expansion of $(Cr_xV_{1-x})_{n+1}AlC_n$ phases measured by X-ray diffraction // *J. European Ceramic Society.* 2017. V. 37. P. 15–21.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.07.022>
14. *Caspi E.N., Chartier P., Porcher F., Damay F., Cabioc'h T.* Ordering of (Cr,V) layers in nanolamellar $(Cr_{0.5}V_{0.5})_{n+1}AlC_n$ compounds // *Materials Research Letters.* 2015. V. 32. P. 100–106.
<https://doi.org/10.1080/21663831.2014.975294>
15. *Wu Bian Tian, Zheng Ming Sun, Hitoshi Hashimoto, Yu Lei Du.* Synthesis, microstructure and properties of $(Cr_{1-x}V_x)_2AlC$ solid solutions // *J. Alloys and Compounds.* 2009. V. 484. P. 130–133.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.04.111>
16. *Chun Liang Yeh, Wen Jung Yang.* Combustion Synthesis of $(Ti,V)_2AlC$ Solid Solutions // *Advanced Materials Research.* 2014. V. 909. P. 19–23.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.909.19>
17. *Yeh C.L., Yang W.J.* Formation of MAX solid solutions $(Ti,V)_2AlC$ and $(Cr,V)_2AlC$ with Al_2O_3 addition by SHS involving aluminothermic reduction // *Ceramics International.* 2013. V. 39. P. 7537–7544.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.03.005>
18. *Jianfeng Zhu, Hao Jiang, Fen Wang, Qi Ma.* Synthesis, microstructure evolution, and mechanical properties of $(Cr_{1-x}V_x)_2AlC$ ceramics by in situ hot-pressing method // *J. Mater. Res.* 2014. V. 29. № 10. P. 1168–1174.

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.1'3:54-165.2

СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ СИСТЕМЫ Fe–Cu МЕТОДОМ
ГАЗОВОЙ КОНДЕНСАЦИИ, ИХ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

© 2021 г. М. А. Уймин^{a, b, c}, С. П. Наумов^{a, b}, А. С. Конев^{a, b}, С. И. Новиков^a,
В. С. Гавико^{a, b}, А. С. Минин^{a, b}, Н. М. Клейнерман^a, А. Е. Ермаков^{a, b},
А. М. Мурзакаев^{b, d}, Е. А. Сизова^{c, e}, Д. В. Привалова^a

^aИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

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

^cФедеральный научный центр биологических систем и агротехнологий РАН, ул. 9 Января, 29, Оренбург, 460000 Россия

^dИнститут электрофизики УрО РАН, ул. Амундсена, 106, Екатеринбург, 620016 Россия

^eОренбургский государственный университет, пр. Победы, 13, Оренбург, 460000 Россия

*e-mail: mich.uym@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.11.2020 г.

После доработки 19.11.2020 г.

Принята к публикации 19.11.2020 г.

Осуществлен синтез нанопорошков бинарной системы несмешиваемых компонент Fe–Cu методом конденсации паров металла в газе. Исследованы структура и магнитные свойства нанопорошков различного состава, проанализированы мёссбауэровские спектры. Показано, что данный метод позволяет получить неравновесные твердые растворы Fe(Cu) и Cu(Fe), причем концентрация растворенных элементов зависит от режимов синтеза.

Ключевые слова: сплав FeCu, мёссбауэровская спектроскопия, магнитные свойства

DOI: 10.31857/S0015323021030153

ВВЕДЕНИЕ

Нанопорошки металлов находят применение в различных областях — как катализаторы [1], в биомедицинских исследованиях при разработке новых методов терапии [2]. Делаются попытки использования наночастиц некоторых металлов как альтернативы ионным формам этих металлов при разработке оптимальных минеральных добавок в кормовой рацион животных и птиц [3]. Особый интерес как в прикладном, так и в фундаментальном аспекте могут представлять нанопорошки сплавов, находящиеся в неравновесных структурных состояниях. Одним из таких примеров являются сплавы на основе несмешиваемых компонент Fe–Cu. Выбор нами этой системы частично был связан с уже упомянутыми исследованиями в области разработки новой нанопорошковой формы кормовых микродобавок, в число которых входят и железо, и медь. С другой стороны, нанопорошки системы железо–медь представляют интерес и в научном отношении с точки зрения образования неравновесных растворов. Методы синтеза неравновесных фаз в системе Fe–Cu, описанные в литературе, можно разбить на 3 группы. К первой группе можно отнести плен-

ки, получаемые магнетронным распылением мишенной железа и меди. Свойства таких пленок описаны в работах [4, 5]. Основные выводы заключаются в том, что в пленках можно получить твердые растворы меди в железе (ОЦК-фаза) и железа в меди (ГЦК-фаза). Магнитный момент железа практически не изменяется, пока концентрация меди в ОЦК-фазе не достигнет 50–60%. Ферромагнитное упорядочение в фазе на основе меди, по утверждению авторов [4], не наблюдали при концентрации менее 10%, однако в работе [5] ферромагнитное упорядочение наблюдали даже при концентрации железа 5%. Возможно, пленки, исследованные в этой работе, содержали участки с локально более высокой концентрацией железа, чем средняя. Существенно большее количество работ (2 группа) было сделано с использованием механосинтеза [6–11]. Возможность формирования твердых растворов на основе ГЦК и ОЦК-фаз была также показана и для этого метода.

К 3 группе относятся работы, в которых исследуют аэрозольные порошки [12, 13], полученные методом, в котором пары металла конденсируются еще в газе и затем осаждаются на стенках камеры, либо на тканевом фильтре. Описание струк-

туры полученных порошков состава, близкого к эквиатому, в работе [12] противоречиво. В начале авторы описывают структуру как железное ядро, покрытое частично медью, а также оксидами меди и железа, что объясняется распадом пересыщенного раствора при конденсации и охлаждении. Но в той же работе ниже приводятся доводы в пользу наличия меди в железном ядре, причем предполагается, что атомы меди диффундируют в железное ядро в процессе охлаждения. Последнее предположение кажется маловероятным с учетом диаграммы состояний. В более поздней работе [13] эти же авторы утверждают, что синтезированные ими порошки представляют собой частицы железа (ОЦК), причем на поверхности железных частиц имеется медная оболочка, а в промежуточном слое между оболочкой и ядром расположены еще более мелкие частички железа со структурой ГЦК. Предложенная модель структуры, в которой не предполагается растворения меди в железе и железа в меди, основана на рентгеноструктурных данных и результатах анализа мессбауэровских спектров. Нужно отметить, что набор параметров решетки ОЦК и ГЦК-фаз разных образцов в работе [13] не выявляет какой-то концентрационной зависимости, хотя параметр решетки ОЦК-фазы для всех образцов больше, чем параметр решетки массивного ОЦК-железа. Качество мессбауэровских спектров (соотношение сигнал/шум) недостаточно высоко, чтобы позволить решить задачу по определению концентрации меди в железе, поэтому авторы ограничиваются модельным подходом с использованием 2 секстетов, один из которых принадлежит обычному ОЦК-железу (ядро), а второй – гамма фазе железа в магнитоупорядоченном состоянии при комнатной температуре. Таким образом, мессбауэровские данные, по мнению авторов, также не дают оснований говорить о получении раствора меди в железе в аэрозольных порошках (Fe–Cu). Более того, подвергаются сомнению трактовки результатов других работ с использованием представлений о реализации твердых растворов Fe(Cu). Растворение железа в меди также не предполагается.

Отметим другое важное утверждение – о наличии ферромагнитной гамма-фазы. Указания на появление магнитоупорядоченной гамма-фазы в метастабильных состояниях в системе Fe–Cu в данной работе [13] и в работах P. Gorgia с соавторами [7, 8] являются наиболее интригующими. Стабилизация гамма-фазы железа при низких температурах обычно обеспечивается либо соответствующей подложкой в пленочных образцах, либо матрицей ГЦК–Cu в массивных образцах при выделении железа из раствора Cu(Fe) в процессе его распада. Однако, как правило, эта гамма-фаза при комнатной температуре не обладает магнитным порядком и испытывает переход в антиферромагнитное состояние при температуре

около 60–70 К. В упомянутых выше работах [7, 8, 13] предполагается, что в системе Fe–Cu может существовать гамма-фаза, магнитоупорядоченная при комнатной температуре. Авторы [8] полагают, что она характеризуется увеличенным объемом, приходящимся на атом Fe. Магнитный момент на атом железа предполагается равным не менее 2.5 магнетонов Бора, что на 13% больше момента железа в ОЦК-фазе. Эта экзотическая фаза появляется, по мнению авторов [8], в результате нагрева до 300–600°C порошков Fe–Cu, находящихся в метастабильном состоянии после механообработки.

В отличие от метода синтеза неравновесных растворов Fe(Cu) и Cu(Fe) с помощью механообработки, аэрозольные порошки уже непосредственно при синтезе проходят через высокотемпературные состояния. С учетом относительно высокой скорости охлаждения можно ожидать, что, если бы такая гамма-фаза возникала в процессе конденсации и охлаждения частиц, она могла бы сохраняться, по крайней мере, частично и при комнатной температуре, как предполагается в [13].

Итак, целью нашей работы было выяснение возможности получения неравновесных фаз в аэрозольных (или газофазных) нанопорошках системы Fe–Cu при различных технологических условиях их синтеза. Учитывая взаимную растворимость этих металлов в расплавах, было необходимо выяснить, обеспечивают ли экспериментальные условия газовой конденсации хотя бы частичное сохранение растворов на основе железа или на основе меди при охлаждении частиц порошка. Можно полагать, что в условиях, близких к равновесным (высокое давление газа-носителя и низкая скорость), или напротив, при создании неравновесных условий (в случае высоких скоростей потока газа и низких давлений газа, т.е. высоких скоростей охлаждения и меньшего размера частиц), будут формироваться разные структурные состояния в системе Fe–Cu. Общий подход к построению неравновесных диаграмм состояния с учетом внешних условий был развит нами в работе [14].

Другим аспектом мотивации нашей работы было то, что конденсация паров металла в газе в используемой нами установке позволяет получить слабо связанные частицы порошка, причем в значительном количестве (граммы) в отличие от конденсации на твердой подложке (первая группа), когда получаются пленки, непригодные для таких применений как, например, медико-биологические. Механосинтезированные порошки также не подходят для этих целей, поскольку частицы в этом методе получаются довольно крупными (доли мм).

Таблица 1. Содержание меди в мас. %, давление (P), скорость газа (V), средний размер частиц

Образец	Cu, %	P , торр	V , л/ч	d , нм
S1	37	600	80	76
S2	35	300	80	46
S3	35	150	130	34
S4	31	70	170	24
S5	16	600	80	57
S6	15	300	80	34
S7	10.5	150	130	29
S8	11.5	70	170	22

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез нанопорошков. Газофазный метод синтеза нанопорошков заключается в следующем. В индукторе специальной конструкции с двумя секциями витков создается высокочастотное электромагнитное поле. Это поле обеспечивает одновременно удержание во взвешенном состоянии (левитацию) металлического образца, который служит затравкой, и разогрев этого образца до температур, существенно превышающих температуру плавления. Образующиеся при такой температуре пары металла уносятся в более холодную зону потоком газа-носителя (аргона). Охлаждение приводит к образованию наночастиц металла (конденсации) и их кристаллизации. Эти частички отделяются от газа-носителя на специальном тканевом фильтре. Регулируя давление газа-носителя и его скорость, можно изменять размер частиц. Расплавленная затравка непрерывно подпитывается порошком того же металла с регулируемой скоростью, что позволяет стабилизировать температуру капли и получать сравнительно однородный по размеру порошок в достаточных количествах. В качестве порошка-прекурсора использована механическая смесь субмиллиметровых порошков железа и меди в массовом соотношении 70 : 30 и 90 : 10.

Предварительно такую смесь компактировали и спекали при 700°C в вакууме, затем измельчали для получения фракции размером 0.4–0.6 мм. Особенность синтеза порошков системы Fe–Cu связана с тем, что медь испаряется существенно быстрее, чем железо. Если брать затравку того же состава, что и порошок-прекурсор, первые порции нанопорошка будут сильно обогащены медью. Чтобы исключить влияние этого фактора, использована затравка, состоящая только из железа. Как только температура капли достигала величины, при которой начинается испарение железа (2100 К), начинали подачу порошка в каплю. Температуру увеличивали до 2300 К и поддерживали на этом уровне в течение всего процесса. Таким образом, состав получаемого порошка становился очень близок к составу прекурсора. Оценки

скорости охлаждения можно провести в предположении, что частицы остывают от 2300 К до температуры, не повреждающей тканевый фильтр, т.е. не выше 500 К за время полета, определяемое скоростью прокачки газа-носителя. В использованных режимах синтеза это время составляло от 0.12 до 2.3 с, и скорость охлаждения таким образом была не меньше 760–14000 К/с. Отметим, что нижняя оценка скорости охлаждения в нашей установке несколько меньше, чем скорости, приводимые авторами [12]: 10^4 – 10^5 К/с. Скорость охлаждения влияет также и на размер частиц, как будет видно ниже. Итак, условия синтеза порошков Fe–Cu были выбраны таким образом, чтобы либо усилить термодинамический фактор (более равновесные условия синтеза, большой размер наночастиц), либо, напротив, создать неравновесные условия синтеза в системе Fe–Cu, когда можно ожидать появления метастабильного твердого раствора.

Было приготовлено 2 группы порошков – с содержанием меди около 30% (S1–S4, табл. 1) и около 10–15% (S5–S8). Условия синтеза и фактический состав порошков приведены в табл. 1.

Структурные исследования. Рентгеновские исследования проводили с помощью дифрактометра PANalytical Empyrean Series 2 в медном излучении. Для обработки результатов использовали программное обеспечение HighScore. Электронно-микроскопические исследования проводили на микроскопе JEM 2100 (JEOL). Средний размер частиц определяли с помощью измерений удельной поверхности методом БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера) с использованием прибора Sorbi-M.

Для исследования особенностей структуры высокодисперсных систем, содержащих железо, эффективным методом является мессбауэровская спектроскопия [15, 16]. Мессбауэровские спектры несут информацию о локальной структуре таких сплавов на уровне 1–2 межатомных расстояний. Измерения проводили при комнатной температуре на мессбауэровском спектрометре SM1101M с использованием источника ^{57}Co в матрице Rh. Образцы готовили путем введения исследуемых порошков в раствор полистирола в толуоле с последующим испарением толуола. Калибровку шкалы скоростей осуществляли по α -Fe. Обработку полученных спектров проводили в программе Spectr-Relax. Магнитные измерения проводили на лабораторном вибромагнитометре в полях до 27.5 кЭ.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Средний размер частиц уменьшается при уменьшении давления и увеличении скорости протекания газа-носителя (см. табл. 1), что характерно для метода конденсации в газе и обусловлено более быстрым выносом частиц из горячей зо-

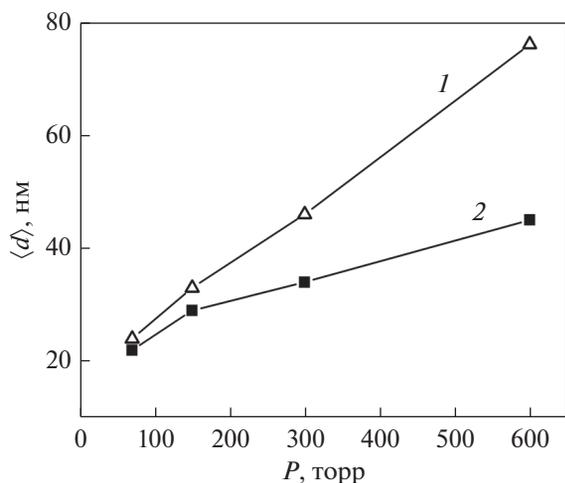


Рис. 1. Средний размер частиц в зависимости от давления в камере синтеза. 1 – группа образцов (S1–S4), 2 – группа (S5–S8).

ны вблизи испаряемой затравки. Надо учесть, однако, что для неоднородных систем, как в нашем случае, было бы некорректно приписывать средний размер частицам той или иной фазы. Чтобы упорядочить экспериментальные данные, мы в дальнейшем будем соотносить те или иные структурные или магнитные параметры с давлением газа, при котором они были получены, как это сделано на рис. 1.

На электронно-микроскопических снимках видны частицы сферической формы (рис. 2а). Иногда наблюдается предположительно аморфный оксидный слой на поверхности (рис. 2б).

Дифрактограммы нанопорошков (S1–S4) приведены на рис. 3. Наблюдается 2 основных системы линий, соответствующих ОЦК и ГЦК-фазам. Для образцов S2, S3 и S4 видна линия, соответствующая магнетиту или смешанному ферриту. Линии ГЦК-фазы гораздо более широкие, размер ОКР для нее составил (10–20) нм для всех режимов синтеза, в то время как размер ОКР ОЦК-фазы при уменьшении давления закономерно уменьшается от 70 нм (S1) до 10 нм (S4). Дифрактограммы образцов группы (S5–S8) выглядят похожим образом с тем отличием, что интенсивность рефлексов ГЦК меньше.

Для рассмотрения вопроса о наличии растворенных атомов меди в частицах на основе железа или атомов железа в частицах на основе меди важно проанализировать изменение параметров решеток обеих фаз. Эти параметры представлены на рис. 4 в зависимости от давления, при котором эти порошки были синтезированы.

Как видно из рис. 4, для большинства образцов наблюдается небольшое увеличение параметра ОЦК-фазы по сравнению с параметром мас-

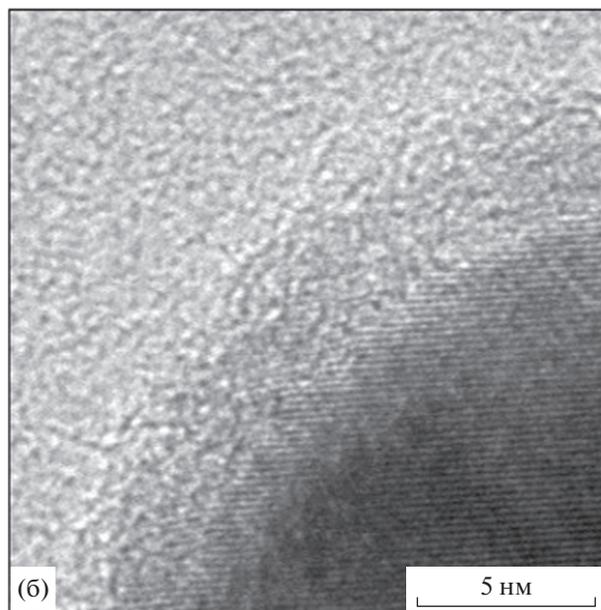
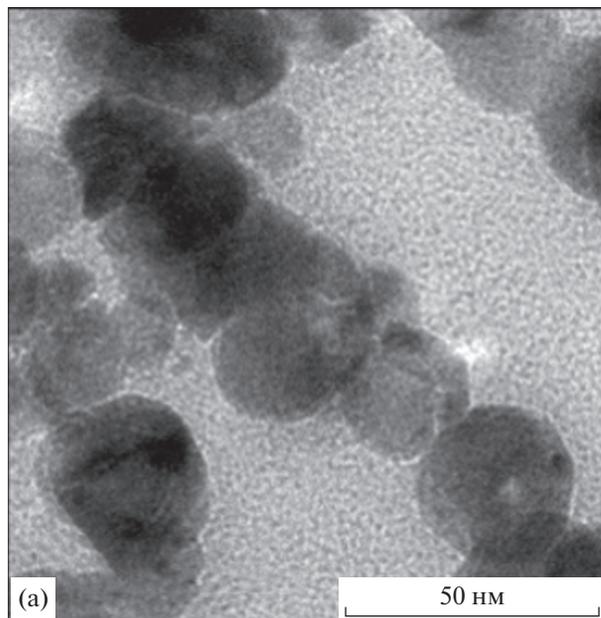


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок частиц порошка S2 (а) и S6 (б).

сивного ОЦК-железа 0.2866 нм. Сильнее всего увеличился параметр решетки для образца S2. Для ГЦК-фазы образцов S1, S2 и S3 также имеет место увеличение параметра решетки. Параметр решетки ГЦК-фазы для образца S4 близок к параметру ГЦК-Cu в массивном состоянии. Возможно, это связано с частичным окислением наиболее дисперсных порошков в процессе синтеза, что могло привести к оттоку атомов железа в оксидную фазу. Параметр ГЦК-решетки для образцов группы (S5–S8) не рассчитывали из-за низкой интенсивности линий ГЦК-фазы.

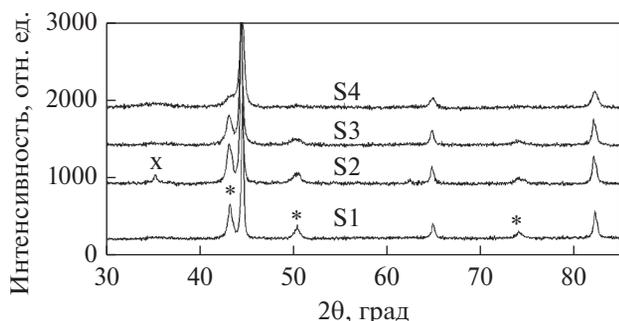


Рис. 3. Дифрактограммы нанопорошков (S1–S4) (*I*). Символом (*) отмечены рефлексы ГЦК-фазы, символом (x) – оксидная фаза со структурой шпинели, остальные рефлексы принадлежат ОЦК-фазе.

Анализ мёссбауэровских спектров. ^{57}Fe мессбауэровские спектры двух из 8 исследованных образцов приведены на рис. 5.

При обработке спектров было выяснено, что каждый спектр удовлетворительно описывается суперпозицией четырех зеемановских секстетов (с шириной внешней линии секстета 0.26–0.27 мм/с) и уширенного парамагнитного пика (ширина 0.37–0.50 мм/с). Параметры сверхтонкого взаимодействия, а также относительные интенсивности подспектров, полученные при обработке, приведены в табл. 2. В спектрах образцов S2 и S4 наблюдается присутствие вкладов от оксидов железа: Fe_3O_4 (менее 5%) в S2 и FeO (порядка 3%) в S4. Данные вклады вычтены из спектров при нормировке относительных интенсивностей и не приводятся в табл. 2. Также в табл. 2 не приведены значения квадрупольных сдвигов, поскольку для всех обнаруженных подспектров в пределах погрешности обработки их значения мало отличаются от нуля.

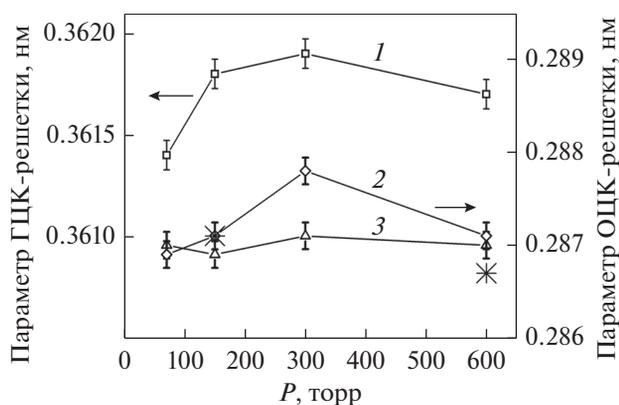


Рис. 4. Параметры решеток ГЦК (*1*) и ОЦК (*2*) фаз образцов группы (S1–S4) фаз и ОЦК фазы образцов (S5–S8) (*3*). Звездочками показаны параметры решетки ОЦК-Fe для нанопорошков, синтезированных без добавления меди.

Близость сверхтонких полей расщепленных подспектров к значению, характерному для $\alpha\text{-Fe}$, позволяет отнести эти вклады к атомам Fe, находящимся в различных локальных окружениях в ОЦК-решетке. Следует отметить, что параметры сверхтонкого взаимодействия атомов Fe, описываемых выявленными при обработке подспектрами, мало изменяются от образца к образцу, а изменяется лишь их относительная интенсивность.

Как видно из табл. 2, параметры сверхтонкого взаимодействия для первого секстета полностью совпадают с параметрами чистого $\alpha\text{-Fe}$. Поэтому он нами отнесен к атомам железа, не испытывающим влияние атомов меди в ближних координационных сферах. Сверхтонкое поле второго секстета отличается от первого на ~ 6 кЭ, в то время как сверхтонкое поле третьего и четвертого секстетов отличаются от первого приблизительно на 18 и 34 кЭ соответственно. Изомерный сдвиг второго подспектра мал и близок к нулю (как и у первого), а у второго и третьего – уже на порядок больше. Поскольку наиболее сильное влияние на параметры сверхтонкого взаимодействия оказывают атомы, находящиеся в первой координационной сфере резонансного атома, то исходя из вышеизложенного, можно сделать следующие за-

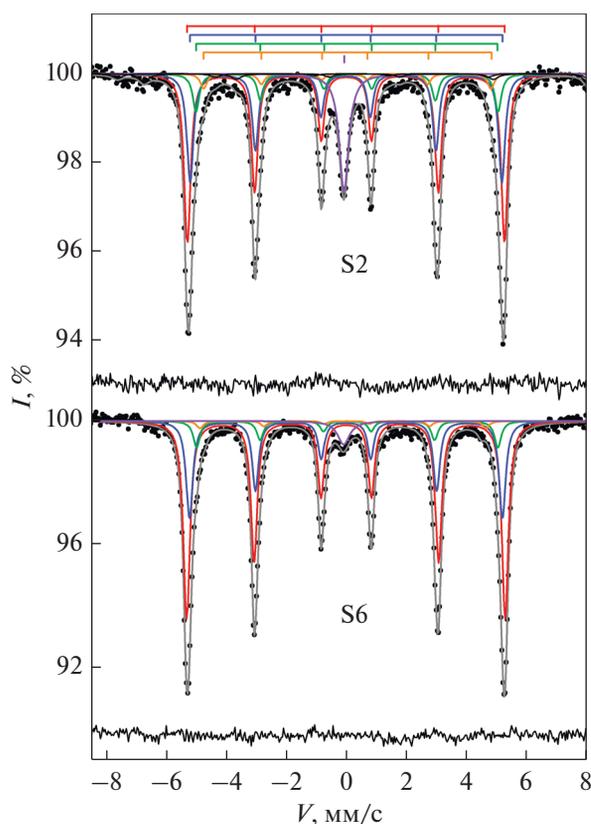


Рис. 5. Мёссбауэровские спектры образцов S2 и S6 и их разложение на подспектры.

Таблица 2. Параметры сверхтонкого взаимодействия и относительные интенсивности подспектров. *H* – сверхтонкое поле, *I* – относительная интегральная интенсивность

	S1		S2		S3		S4	
	<i>H</i> , кЭ	<i>I</i> , %						
1 секстет	329.3	55 ± 9	327.4	45 ± 9	329.5	64 ± 10	330.0	32 ± 9
2 секстет	323.1	31 ± 8	321.8	29 ± 8	323	24 ± 10	325.0	44 ± 9
3 секстет	310	9 ± 1	311.8	11 ± 1	313	8 ± 1	313.7	12 ± 1
4 секстет	295	2.6 ± 0.8	296	3.9 ± 0.5	295	0.3 ± 0.3	295	1.6 ± 0.6
Синглет	–	2.4 ± 0.4	–	11 ± 0.3	–	3.2 ± 0.4	–	10.4 ± 0.6
	S5		S6		S7		S8	
	<i>H</i> , кЭ	<i>I</i> , %						
1 секстет	329.5	61 ± 7	328.8	58 ± 7	329.5	73 ± 11	331.5	76 ± 3
2 секстет	323.1	29 ± 7	323.0	29 ± 7	323	19 ± 10	323.9	21 ± 3
3 секстет	311	7 ± 1	310.9	7.9 ± 0.9	315	6.5 ± 0.9	310.9	1.8 ± 0.9
4 секстет	294	1.3 ± 0.5	290	2.1 ± 0.3	295	0.1 ± 0.5	295	0.0 ± 0.5
Синглет	–	1.5 ± 0.2	–	3.1 ± 0.3	–	1.5 ± 0.4	–	1.3 ± 0.4

ключения. (i) Второй подспектр относится к атомам железа, которые не имеют в первой координационной сфере атомов меди, но их сверхтонкое поле снижено влиянием атомов меди во второй, третьей и более дальних координационных сферах. (ii) Третий и четвертый подспектры относятся к атомам Fe, имеющим в ближайшем окружении один и два атома меди, соответственно. Данная модель была предложена ранее [10] для расшифровки спектров системы сплавов Fe–Bi.

Соотношение интенсивностей второго, третьего и четвертого секстетов для всех исследуемых образцов говорит о том, что порядка 3–5% меди внедряются в ОЦК-решетку, замещая атомы железа в ее узлах. Однако полученное нами соотношение интенсивностей отличается от того, что следовало бы ожидать в случае статистического распределения атомов меди в ОЦК-решетке железа. Это указывает на упорядочение атомов меди и формирование неоднородного твердого раствора.

Парамагнитный синглет с отрицательным значением изомерного сдвига, наблюдаемый в спектрах всех образцов, отнесен нами к атомам железа в ГЦК решетке меди. Данный пик соответствует атомами железа, находящимися в окружении не менее 6 атомов железа. В противном случае в соответствии с результатами работ [17, 18] в спектре наблюдались бы дублеты со значительным квадрупольным расщеплением, описывающие атомы железа с (1–5) соседними атомами железа в ближайшем окружении, либо синглет с изомерным сдвигом +0.22 мм/с, характеризующий изолированные атомы железа в решетке меди. Кластеризация атомов железа в меди и динамика этого процесса были изучены еще в 70-х годах прошлого

века [19, 20]. Поскольку в спектрах всех образцов парамагнитный пик значительно уширен, то данный подспектр описывает набор состояний атомов железа в ГЦК-решетке с различным числом атомов меди в ближайшем окружении, а не чистую фазу γ-Fe. Средняя концентрация железа в фазе Cu(Fe) была оценена, исходя из общей концентрации меди и железа в каждом образце и интенсивности синглетной линии, что дает относительную долю парамагнитных атомов железа. Мы учли частичный переход атомов меди в фазу Fe(Cu), приняв его равным 4% для всех образцов. Полученные значения концентрации железа в фазе Cu(Fe) составили от 4 до 21%. Учитывая значительную погрешность в определении этой концентрации, мы рассматриваем ее только как весьма приближенную оценку.

Таким образом, по данным ⁵⁷Fe мёссбауэровской спектроскопии можно сделать вывод, что образцы содержат:

области с атомами железа в ОЦК-решетке, не испытывающими влияние атомов меди. Доля таких областей в образцах (S5–S8) при прочих равных условиях больше, чем у образцов (S1–S4), что вполне закономерно, учитывая различие концентрации меди в этих группах);

области неоднородного твердого раствора меди в ОЦК железе со средним содержанием меди 3–5%;

кластеры атомов железа в ГЦК-решетке меди.

Изолированные атомы железа в фазе Cu(Fe) в нашем эксперименте не обнаружены.

Магнитные измерения. Кривые перемагничивания образцов S1 и S4 представлены на рис. 6. Они показывают насыщение в полях до 10 кЭ, что

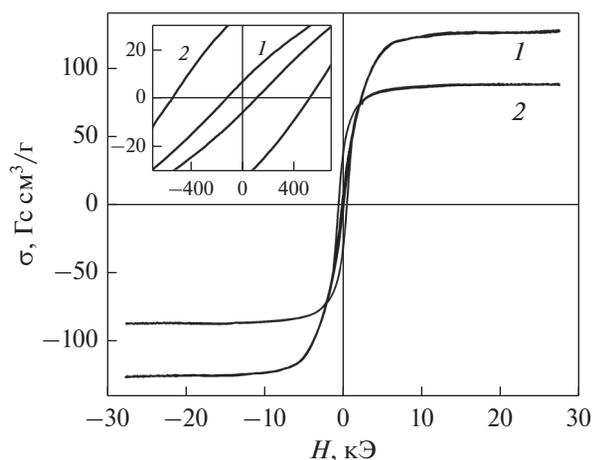


Рис. 6. Кривые перемагничивания образцов S1 (1) и S4 (2). На вставке масштаб по полю указан в эрстедах.

типично для ферромагнетиков с низкой анизотропией. Коэрцитивная сила растет от 117 Э для образца S1 до 535 Э для образца S4. Такая же тенденция имеет место в группе образцов (S5–S8), и она очевидно связана с уменьшением размера частиц на основе Fe (приближение к однодоменному состоянию). На рис. 7 приведены значения намагниченности насыщения каждого образца из групп (S1–S4) и (S5–S8), отнесенные к намагниченности, которой должна была бы обладать механическая смесь меди и железа с массовым соотношением, равным определенному для каждого образца (S1–S8). Отличия между экспериментальными значениями намагниченности насыщения и расчетными для смесей увеличиваются для образцов, полученных при меньших давлениях.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изменения параметра решетки ОЦК-фазы в группе образцов (S1–S4) относительно параметра ОЦК-Fe в массивном состоянии (см. рис. 3) составляют $(2–11) \times 10^{-4}$ нм. Примерно в этом же диапазоне происходят изменения параметра решетки фазы на основе ОЦК-Fe в образцах с концентрацией до 20% Cu, полученных распылением [3] и механосплавлением [4]. Отсутствие надежной концентрационной зависимости параметра ОЦК-Fe(Cu), а также отмеченный выше факт изменения параметра ОЦК-решетки и без добавления меди не позволяют использовать полученные нами параметры решетки для оценки концентрации меди в фазе ОЦК-Fe(Cu) наших образцов. Более уверенно говорить о наличии 3–5% меди в фазе Fe(Cu) можно на основании мёссбауровских данных. Таким образом, хотя возможность получения твердых растворов на основе железа в газофазных или аэрозольных нанопорошках системы Fe–Cu мы считаем подтвержденной, но да-

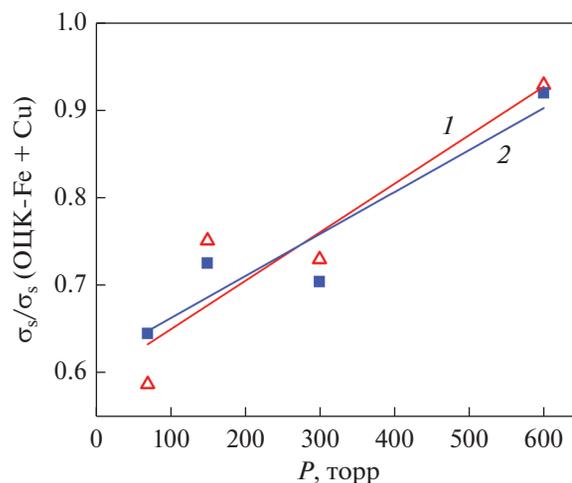


Рис. 7. Зависимость относительной намагниченности насыщения от давления газа в камере синтеза: 1 – для группы образцов (S1–S4), 2 – для группы образцов (S5–S8).

же при самых больших использованных нами скоростях охлаждения медь успевает в основном выйти из ОЦК-фазы.

Из рентгеновских данных следует, что в ГЦК фазе на основе меди растворено некоторое количество железа, так как наблюдается заметное увеличение параметра решетки (за исключением образца S4). Определить концентрацию численно не удастся, так как нет надежных зависимостей параметра ГЦК-фазы Cu(Fe) от концентрации железа. Как отмечено выше, концентрация железа в растворе Cu(Fe) согласно мёссбауровским данным может составлять до 20%. Разумеется, эти атомы железа не дают вклада в намагниченность насыщения образца, что снижает ее по сравнению с расчетом для механической смеси (см. рис. 7). Наименьшие отличия имеют место для образцов, полученных при давлении в камере синтеза 600 торр. Мы полагаем, что это говорит о меньшем количестве оставшегося железа в ГЦК-фазе при таких давлениях, то есть о движении системы к термодинамическому равновесию при уменьшении скорости охлаждения и увеличении размера частиц. Для давлений меньше 600 торр дефицит намагниченности составляет до 20–35% (см. рис. 7). Намагниченность частично снижется вследствие окисления, но для образцов, полученных при давлениях 150–600 торр, согласно рентгеновским данным, объем оксидов составил от 13% для образца S6 до единиц процентов или следовых количеств для остальных. Поэтому мы полагаем, что второй существенной причиной снижения намагниченности служит локализация атомов железа в областях на основе меди. Вероятно, это обусловлено существенно более низкой температурой кристаллизации меди по сравне-

нию с железом (1084 и 1539°C соответственно). После кристаллизации выделений на основе меди диффузионные процессы в ней идут уже не так быстро, как в фазе на основе железа сразу после ее кристаллизации, что позволяет сохранить более высокую концентрацию растворенного железа.

Ни рентгеноструктурные, ни мессбауэровские данные не свидетельствуют о наличии гамма-фазы чистого железа в синтезированных нанопорошках. По-видимому, можно предполагать только наличие пространственных флуктуаций концентрации железа в фазе Cu(Fe), которые могут приводить к появлению локальных окружений с 12 атомами железа в первой координационной сфере резонансного атома.

Принимая во внимание возможные биологические варианты применения нанопорошков Fe–Cu, мы сравнили реакционную способность этих порошков и нанопорошков железа без добавления меди. Для этого мы определили скорость растворения железа в 0,001 М растворе HCl. Измерения проводили *in situ* с помощью магнитных весов Фарадея. Намагниченность порошка в поле 10 кЭ прямо пропорциональна количеству ОЦК-Fe или ОЦК-Fe(Cu). Оказалось, что за 1 ч выдержки в таком растворе количество сохранившейся ОЦК фазы в порошках (S5–S6–S7–S8) уменьшилось на 35, 26, 29 и 36% соответственно. Для нанопорошка железа без меди, близкого по размеру частиц к S7, такое уменьшение составило только 12%. Можно полагать, что более высокая реакционная способность порошков Fe–Cu обусловлена именно бинарным составом частиц, либо оксидный слой на поверхности медных частиц, находящихся рядом с железными частицами, выступает в качестве окислителя железа, как отмечали в работе [5].

ВЫВОДЫ

При образовании частиц в процессе газофазного синтеза сплавов FeCu формируются области неоднородного твердого раствора Fe(Cu) с содержанием меди 3–5% и области Cu(Fe) с содержанием железа до 20%.

В соответствии с мессбауэровскими данными атомы железа в ГЦК-фазе Cu(Fe) образуют кластеры с более чем пятью атомами железа в первой координационной сфере.

Концентрация железа в фазе Cu(Fe) зависит от технологических параметров синтеза (давление и скорость прокачки буферного газа), по-видимому, через влияние скорости охлаждения – чем ниже давление и выше скорость потока, тем выше скорость охлаждения и выше концентрация железа.

Гамма-фаза железа при использованных режимах синтеза не образуется.

Работа была выполнена в рамках проекта РНФ № 20-16-00078 (синтез, рентгеноструктурный, электронно-микроскопический анализ, мессбауэровская спектроскопия, сравнение реакционной способности), а также в рамках госзадания Минобрнауки РФ по темам “Магнит” № АААА-А18-118020290129-5 и “Сплавы” № АААА-А19-119070890020-3 (подготовка прекурсоров, химанализ и измерение магнитных свойств). Рентгеноструктурный анализ выполнен с использованием оборудования ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Herves P., Pérez-Lorenzo M., Liz-Marzán L.M., Dzubbiella J., Lu Y., Ballauff M.* Catalysis by metallic nanoparticles in aqueous solution: Model reactions // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. № 17. P. 5577–5587.
2. *Evans E.R., Bugga P., Asthana V., Drezek R.* Metallic nanoparticles for cancer immunotherapy // *Mater. Today.* Elsevier Ltd, 2018. V. 21. № 6. P. 673–685.
3. *Fisinin V.I., Miroshnikov S.A., Sizova E.A., Ushakov A.S., Miroshnikova E.P.* Metal particles as trace-element sources: Current state and future prospects // *Worlds. Poult. Sci. J.* 2018. V. 74. № 3. P. 523–540.
4. *Sumiyama K., Yoshitake T., Nakamura Y.* Magnetic Properties of Metastable bcc and fcc Fe–Cu Alloys Produced by Vapor Quenching // *J. Physical Society of Japan.* 1984. V. 53. № 9. P. 3160–3165.
5. *Chien C.L., Liou S., Kofalt D., Yu W., Egami T., Watson T.J., McGuire T.R.* Magnetic properties of Fe_xCu_{100-x} solid solutions // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 33. № 5. P. 3247–3250.
6. *Yavari A.R., Desré P.J., Benamer T.* Mechanically driven alloying of immiscible elements // *Phys. Rev. Lett.* 1992. V. 68. № 14. P. 2235–2238.
7. *Gorria P., Martínez-Blanco D., Blanco J.A., Hernando A., Garitaonandia J.S., Barquín L.F., Smith R.I.* Invar effect in fcc-FeCu solid solutions // *Phys. Rev. B—Condens. Matter Mater. Phys.* 2004. V. 69. № 21. P. 1–5.
8. *Gorria P., Martínez-Blanco D., Blanco J.A., Pérez M.J., Hernando A., Barquín L.F., Smith R.I.* High-temperature induced ferromagnetism on γ -Fe precipitates in FeCu solid solutions // *Phys. Rev. B—Condens. Matter Mater. Phys.* 2005. V. 72. № 1. P. 1–7.
9. *Ma E., Atzmon M., Pinkerton F.E.* Thermodynamic and magnetic properties of metastable Fe_xCu_{100-x} solid solutions formed by mechanical alloying // *J. Appl. Phys.* 1993. V. 74. № 2. P. 955–962.
10. *Теплов В.А., Пилюгин В.П., Чернышов Е.Г., Гавико В.С., Клейнерман Н.М., Сериков В.В.* Образование неравновесных твердых растворов Fe–Cu и Fe–Bi при сильной пластической деформации и последующем нагреве // *ФММ.* 1997. Т. 84. № 3. P. 82–94.
11. *Teplov V.A., Pilugin V.P., Gaviko V.S., Chernyshov E.G.* Non-equilibrium solid solution and nanocrystal structure of Fe–Cu alloy after plastic deformation under pressure // *Philos. Mag. B Phys. Condens. Matter;*

- Stat. Mech. Electron. Opt. Magn. Prop. 1993. V. 68. № 6. P. 877–881.
12. *Shafranovsky E.A., Petrov Y.I., Casas L., Molins E.* Structure and composition of aerosol particles obtained on evaporation of a homogeneous FeCu(50.4 at %) alloy // *Dokl. Phys. Chem.* 2009. V. 429. № 2. P. 246–251.
 13. *Shafranovsky E.A., Petrov Y.I., Casas L., Molins E.* Structural and Mössbauer studies of aerosol FeCu nanoparticles in a wide composition range // *J. Nanoparticle Res.* 2011. V. 13. № 10. P. 4913–4928.
 14. *Разумов И.К., Ермаков А.Е., Горностырев Ю.Н., Страумал Б.Б.* Неравновесные фазовые превращения в сплавах при интенсивной пластической деформации // *Успехи физических наук.* 2020. Т. 190. № 8. P. 785–810.
 15. *Larionova N.S., Nikonova R.M., Ul'yanov A.L., Mokrushina M.I., Lad'yanov V.I.* Deformation-Induced Structural-Phase Transformations during Mechano-synthesis of Fe–Fullerite in Toluene // *Phys. Met. Metallogr.* 2019. V. 120. № 9. P. 858–866.
 16. *Porsev V.E., Ul'yanov A.L., Dorofeev G.A.* Short-Range Order Evolution in Nanocrystalline Mechanically Activated Fe–Cr Alloys in the Process of Annealing // *Phys. Met. Metallogr.* 2020. V. 121. № 8. P. 783–790.
 17. *Sumiyama K., Yoshitake T., Nakamura Y.* Moessbauer effect of metastable bcc and fcc Fe–Cu alloys produced by vapor quenching. // *Trans. Japan Inst. Met.* 1985. V. 26. № 4. P. 217–224.
 18. *Campbell S.J., Clark P.E., Liddell P.R.* Distribution of nearest neighbour atoms in CuFe alloys. (Mossbauer spectra study) // *J. Phys. F Met. Phys.* 1972. V. 2. № 5. P. 113.
 19. *Campbell S.J., Hicks T.J.* Atomic short range order in CuFe alloys // *J. Phys. F Met. Phys.* 1975. V. 5. № 1. P. 27–35.
 20. *Clark P.E., Cadogan J.M., Yazxhi M.J., Campbell S.J.* Mossbauer studies of aging and precipitation in CuFe // *J. Phys. F Met. Phys.* 1979. V. 9. № 2. P. 379–391.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 621.791:539.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛАЗЕРНОЙ СВАРКИ ПОРИСТЫХ МЕТАЛЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПАКТНЫХ ВСТАВОК И НАНОПОРОШКОВ

© 2021 г. А. Н. Черепанов^а, *, В. О. Дроздов^а, В. И. Мали^б, А. Г. Маликова^а, А. М. Оришич^а

^аИнститут теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН,
ул. Институтская, 4/1, Новосибирск, 630090 Россия

^бИнститут гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН,
просп. акад. Лаврентьева, 15, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: cherepanov.anatolyi@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.06.2020 г.

После доработки 02.11.2020 г.

Принята к публикации 03.11.2020 г.

Экспериментально исследовано влияние тепловых режимов и некоторых технологических приемов (применение промежуточных вставок из компактного металла, наномодифицирующих добавок) на качество получаемых лазерной сваркой неразъемных соединений пористых пластин титана или нержавеющей стали. Установлено, что для получения качественного бездефектного шва необходимо использование промежуточной вставки из компактного (не пористого) металла, размещаемой встык между торцами свариваемых пластин. При этом положение фокального пятна следует устанавливать на глубине, равной толщине пластины, т.е. на ее нижней поверхности. Для получения шва с валиком либо заподлицо со свариваемыми пластинами высота вставки должна превышать толщину пластин. Применение наномодифицирующих добавок на основе нитрида титана повышает дисперсность и однородность структуры шва, что положительно сказывается на механических характеристиках сварного соединения.

Ключевые слова: пористые металлы, лазерная сварка, промежуточная вставка, наномодифицирование, структура, механические характеристики

DOI: 10.31857/S0015323021030037

ВВЕДЕНИЕ

Пористые материалы, в том числе пеноматериалы, называют материалами будущего. Это связано с их уникальными физико-механическими свойствами: тепло- шумо- и ударозащитными характеристиками, а также легкостью и высокой удельной прочностью. Они способны поглощать большое количество энергии при сохранении низкого уровня напряжения. Применение легких пористых материалов весьма эффективно в аэрокосмических исследованиях и производстве оборудования в химической, радиотехнической, кораблестроительной и других отраслях [1–6]. Существенным фактором, который препятствует широкому применению пористых металлов, является проблема получения качественных, надежных неразъемных соединений. Наиболее перспективным способом соединения изделий из пористых металлов с глубоким проплавлением является лазерная сварка. Однако особенности физических процессов, лежащих в основе этого метода, недостаточно изучены, что является причиной сравнительно редкого использования лазерной сварки пористых материалов [2, 3].

Целью настоящей работы являлось изучение влияния режимов лазерной сварки и технологических приемов (наномодифицирование, использование промежуточных вставок) на морфологию, структуру и качество сварного соединения пористых пластин из титана или нержавеющей стали.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И МАТЕРИАЛЫ

Для проведения экспериментальных работ были использованы пористые пластины из титана марки ВТ 1-0 и нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т толщиной 2 мм со средним значением пористости 33, 35% соответственно. Пластины были изготовлены в промышленных условиях методом спекания порошковых материалов. Лазерную сварку (ЛС) в стык опытных образцов размером 50 × 20 × 2 мм осуществляли на автоматизированном лазерном технологическом комплексе “Сибирь-1”, разработанным в ИТПМ СО РАН. Лазерное излучение фокусировалось на образцах с помощью ZnSe-линзы с фокусным расстоянием 254 мм и длиной волны 10.6 мкм. Для защиты сварного шва использовали инертный газ (ге-

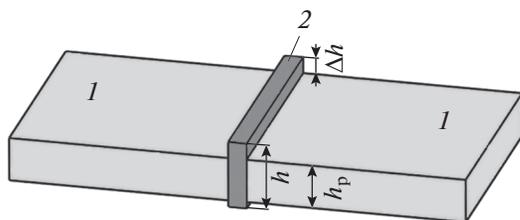


Рис. 1. Схема сборки свариваемых пористых пластин. 1 – пластины, 2 – вставка.

лий). Непосредственно перед сваркой кромки образцов зачищали с помощью металлического шпателя, а затем обрабатывали ацетоном.

Прочность сварных соединений измеряли на машине Zwick/Roell Z100 по результатам испытания 6 образцов. Твердость определяли по методу Виккерса на микротвердомере Wilson Hardness Group Tuken 1102. Макро- и микроструктуру сварных швов исследовали на оптическом микроскопе Olympus LEXT OLS3000. Термообработку проводили в камерной печи Carbolite. Подготовку шлифов осуществляли на автоматических отрезных и полировальных машинах пробоподготовки (Presi).

Сварку образцов проводили при различных значениях мощности излучения (W) (0.7–1.2) кВт и скоростях сварки (v) (0.8–1.5) м/мин. Для компенсации металла в сварном шве вследствие пористости и инфильтрации расплава в прилегающие области пористых пластин применяли вставки из соответствующего компактного металла. Для этого нарезались полоски длиной 20 мм, равной ширине свариваемых пластин, высотой немного больше их толщины (2.0–2.9) мм и шириной (0.6–0.8) мм. Титановые – для сварки титановых пластин, стальные – для сварки стали (рис. 1).

При сварке пористых металлов для предотвращения проваливания шва на верхней поверхности (лицевой стороне) необходимо в сварочную ванну водить присадочный материал. Это может быть осуществлено за счет подачи присадочной проволоки, а также путем применения накладок или промежуточной вставки. Применение наплавочной проволоки при лазерной сварке тонколистовых материалов вследствие малых размеров сварочной ванны весьма затруднительно. Применение накладки закрывает стык пластин. Это затрудняет совмещение лазерного луча с границей стыка. Кроме того, требуется зачистка поверхности после сварки для удаления остатков накладки. Поэтому предпочтение было отдано использованию промежуточной вставки. Экспериментально было показано, что в этом случае при правильно выбранных ее параметрах и режимах сварки возможно получение качественного неразъемного соединения пористых металлов.

Были подготовлены вставки различной высоты $h = h_p + \Delta h$, где h_p – толщина свариваемых пластин, Δh – “прибыль” (превышение высоты вставок над поверхностью пластин). Для удобства работы вставку приклеивали к торцам свариваемых стык пластин клеем БФ-6, после чего проводили сушку в течении 10–20 мин.

Для модифицирования сварного шва использовали порошковую композицию, содержащую наночастицы TiN, плакированные титаном [7]. Наномодификатор в виде клеевой суспензии наносился на верхнюю поверхность вставки в области свариваемых торцов в количестве 0.1–0.3% по массе проплавляемого металла.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На рис. 2 представлены фотографии сварных соединений без применения нанопорошка, полученных с использованием промежуточной вставки высотой $h = 2$ мм (равной толщине пластин, $\Delta h = 0$). Соединение на рис. 2а получено при проплавлении лишь с лицевой стороны (верхней поверхности). Мощность лазерного излучения составляла 0.9 кВт, скорость сварки – 1.2 м/мин. Лазерный луч был направлен на середину вставки под прямым углом к ее поверхности, фокусное пятно располагалось на нижней поверхности вставки (заглубление пятна $\Delta f = 2$ мм).

Видно, что соединение в этом случае (рис. 2а) имеет сквозное, практически бездефектное проплавление, однако с заметной (0.4 мм) впадиной в верхней области шва, образовавшейся вследствие не скомпенсированного оттока жидкости в пористую среду. В связи с непроплавлением нижней кромки вставки было выполнено ее обработка с нижней поверхности. В этом случае (рис. 2б) сварной шов характеризуется впадинами в области соединения, как с верхней, так и нижней поверхностей пластин. При этом ширина проплавленных периферийных областей более чем в 2 раза превышает ширину самой вставки в связи с плавлением пластин и инфильтрацией расплава.

Рисунок 2 (в, г) иллюстрирует морфологию сварных швов при двойном проплавлении промежуточных вставок (сверху и снизу) при $v = 1.2$ м/мин, $W = 0.9$ кВт, $\Delta f = 2$ мм и различных значениях их высоты: а – $h = 2.9$ мм, б – $h = 2.7$ мм, т.е. превышение высоты вставок Δh над поверхностью пластин составляло $\Delta h/h_p = 0.45$ и $\Delta h/h_p = 0.35$ соответственно. Не трудно видеть, что в этом случае над сварным швом формируется валик, высота которого находится в прямой зависимости от Δh . При этом поверхность корня соединений практически находится в одной плоскости с нижней поверхностью соединяемых пластин. Не симметрия валика на рис. 2в, очевидно, связана с отклонением лазерного луча от средней линии вставки. На-

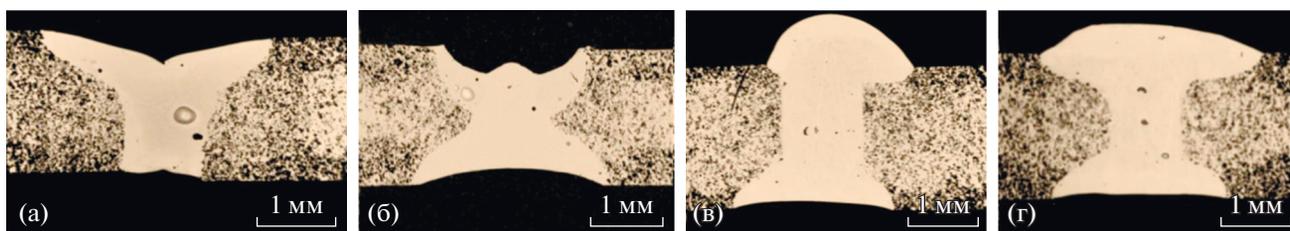


Рис. 2. Морфология сварных швов пористого титана с использованием компактной вставки при режимах сварки: $v = 1.2$ м/мин, $W = 0.9$ кВт, $\Delta f = 2$ мм, (а) при $\Delta h = 0$ и одностороннем проплавлении с лицевой стороны; (б) при $\Delta h = 0$ и двойном проплавлении – с лицевой (верхней) и нижней поверхностей; (в) при $\Delta h/h_p = 0.45$ и двойном проплавлении – с лицевой (верхней) и нижней поверхностей; (г) при $\Delta h/h_p = 0.35$ и двойном проплавлении – с лицевой (верхней) и нижней поверхностей.

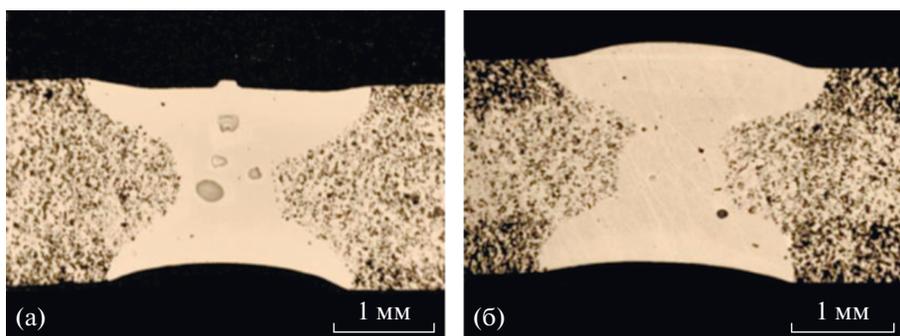


Рис. 3. Морфология сварных швов пористого титана с использованием компактной вставки при режимах сварки: $v = 0.8$ м/мин, $W = 0.9$ кВт, $\Delta f = 2$ мм и двойном проплавлении – с верхней и нижней поверхностей; (а) при $\Delta h/h_p = 0.30$, (б) при $\Delta h/h_p = 0.25$.

личие валика над швом является упрочняющим фактором, но он может быть не желателен по техническим или иным соображениям.

На рис. 3 представлены результаты экспериментального определения значений величины Δh , при которой высота валика незначительна или близка к нулю. Было установлено, что при мощности излучения $W = 0.9$ кВт, скорости сварки $v = 0.8$ м/мин и заглуплении лазерного луча $\Delta f = 2$ мм эта величина составляет 0.4–0.5 мм т.е. $\Delta h/h_p \sim 0.20$ –0.25.

Указанные параметры относятся к сварке рассматриваемых здесь титановых пластин, имеющих среднюю пористость $\sim 33\%$. При увеличении (уменьшении) пористости, очевидно, потребуются увеличение (уменьшение) “прибыли” Δh .

Аналогичные исследования проведены для процесса сварки пористых пластин из нержавеющей стали 12ХН10Т с пористостью $\sim 35\%$ и размером $2 \times 20 \times 50$ мм с применением промежуточных вставок из компактной стали того же состава. На рис. 4 представлены фотографии, характеризующие морфологию шва при различных значениях Δh .

Как и в случае сварки титановых пластин, большое значение для формирования качествен-

ного соединения имеют геометрические параметры вставок, выбирая значения которых можно получать швы с валиком (рис. 4а, 4б), либо заподлицо с основным металлом (рис. 4в, 4г). Установлено, что для формирования шва заподлицо со свариваемыми пластинами толщиной 2 мм и пористостью $\sim 35\%$ высота прибыльной части вставки должна быть равна 0.6 мм ($\Delta h/h_p \sim 0.3$).

Исследовали влияние на свойства сварного шва нанопорошковых модифицирующих добавок, ранее показавших положительное влияние на структуру и механические характеристики отливок [8], сварных соединений и покрытий при лазерной обработке компактных сплавов [9–11].

Как видно из рис. 5 при сварке титановых образцов структура шва имеет пластинчатое строение типа корзиночного плетения, представленное α -фазой. Пластины ее разориентированы относительно друг друга. Такая структура характерна для титановых сплавов, в которых произошло полиморфное превращение из β - в α -титан (при охлаждении). Границы макрозерен являются границами первичных β -зерен, а их внутренняя структура образовалась при последующем охлаждении. На шлифах рис. 5а, 5б видна неравномерная граница между пористым металлом и переплавленным металлом шва. Применение наномодифици-

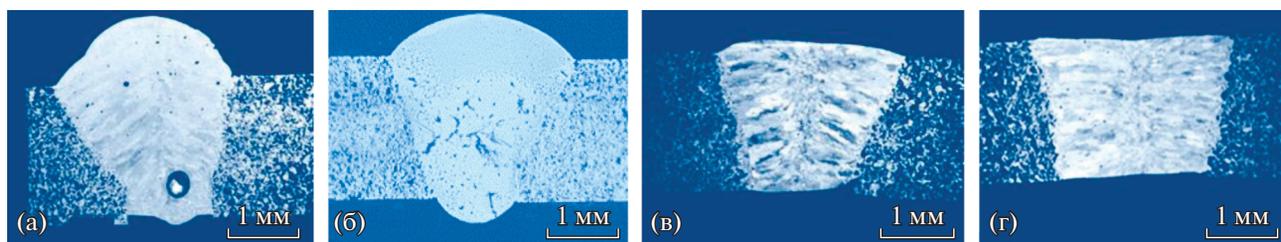


Рис. 4. Морфология сварных швов пористой стали с использованием компактной вставки при режимах сварки: $v = 1.5$ м/мин, $W = 1.2$ кВт, $\Delta f = 2$ мм; а – при $\Delta h/h_p = 0.43$ и одностороннем проплавлении с лицевой стороны; б – при $\Delta h/h_p = 0.35$ и одностороннем проплавлении с лицевой стороны; в – при $\Delta h/h_p = 0.33$ и двойном проплавлении – с лицевой (верхней) и нижней поверхностями; г – при $\Delta h/h_p = 0.28$ и двойном проплавлении – с лицевой (верхней) и нижней поверхностями.

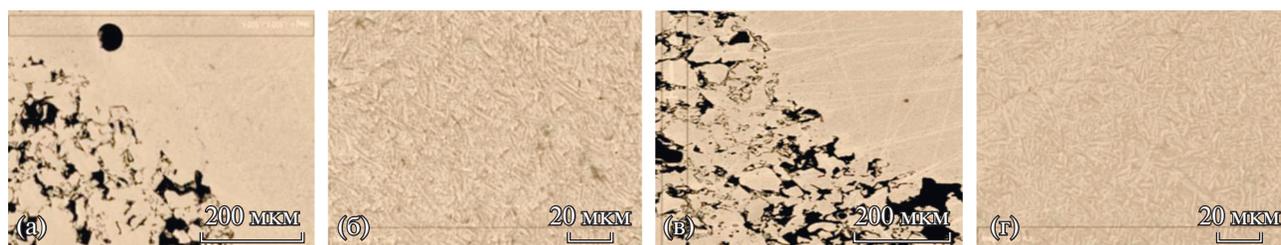


Рис. 5. Микрофотографии сварного соединения титана: (а, в) переходная зона; (б), (г) центральная зона шва. (а, б) Соединение без наномодификатора; (в, г) с наномодифицирующей добавкой (TiN + Ti).

рующей добавки привело к повышению дисперсности структуры и уменьшению размера пластин (рис. 5г).

Из микрофотографий шлифов (рис. 4а, 4б, 4в, 4г) видно, что структура не модифицированного сварного соединения стали имеет грубое столбчатое строение от периферии вплоть до центра шва. Наномодифицирующие добавки уменьшают размер столбчатых дендритов и формируют в центральной зоне шва структуру из равноосных зерен (рис. 4в, 4г, 4бв, 4бг), что положительно сказывается на механических свойствах сварочного шва.

Следует заметить, что внутренняя структура и морфология сварных соединений влияют на прочность неразъемного соединения, которая должна быть не ниже прочности основного материала. В

связи с этим проводились исследования прочности полученных опытных образцов на разрыв и изгиб. В табл. 1 приведены результаты испытаний модифицированных неразъемных соединений пористых титановых или стальных образцов на разрыв.

Приведенные в таблице данные характеризуют временную прочность сварных соединений. Во всех образцах (как титана, так и стали) разрушение произошло по основному металлу. Это указывает на более высокие значения временного сопротивления разрыву области сварного соединения для не модифицированных и модифицированных образцов из титана (а) или стали (б).

Видно, что микротвердость сварных швов модифицированных образцов несколько выше, чем

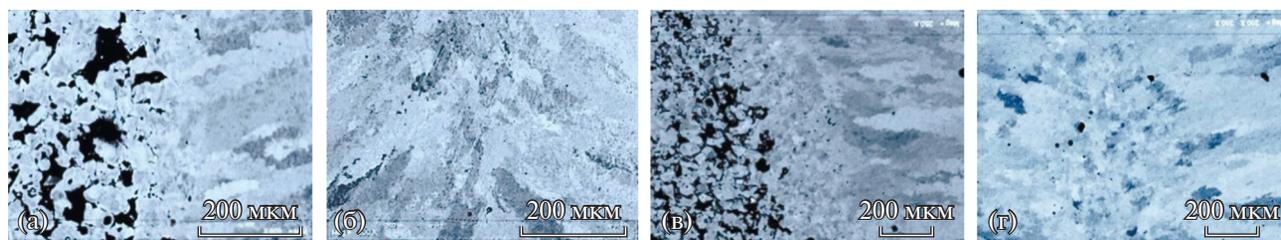


Рис. 6. Микрофотографии сварного соединения стали: (а, в) переходная зона; (б), (г) центральная зона шва. (а, б) Соединение без наномодификатора; (в, г) с наномодифицирующей добавкой (TiN + Ti).

Таблица 1. Временная прочность на разрыв соединений пористых образцов титана и стали

Номер образца титана	Временная прочность на разрыв σ_B , МПа	Номер образца стали	Временная прочность на разрыв σ_B , МПа
1	59.64	1	87.54
2	60.98	2	98.68
3	71.22	3	74.00
4	71.03	4	76.03
5	77.79	5	78.06
6	62.29	6	80.75
Среднее значение	65.17	Среднее значение	82.51

не модифицированных, и характеризуется более однородным по ширине шва распределением. Учитывая прямую связь прочности с твердостью, это означает, что модифицированные швы имеют более высокие значения прочности по сравнению с не модифицированными.

На рис. 8 представлены результаты испытаний прочности на изгиб сварных соединений титана или стали. Образцы предварительно были подвергнуты термообработке в вакуумной печи при температуре 700°C с целью снятия остаточных сварочных напряжений и стабилизации структуры.

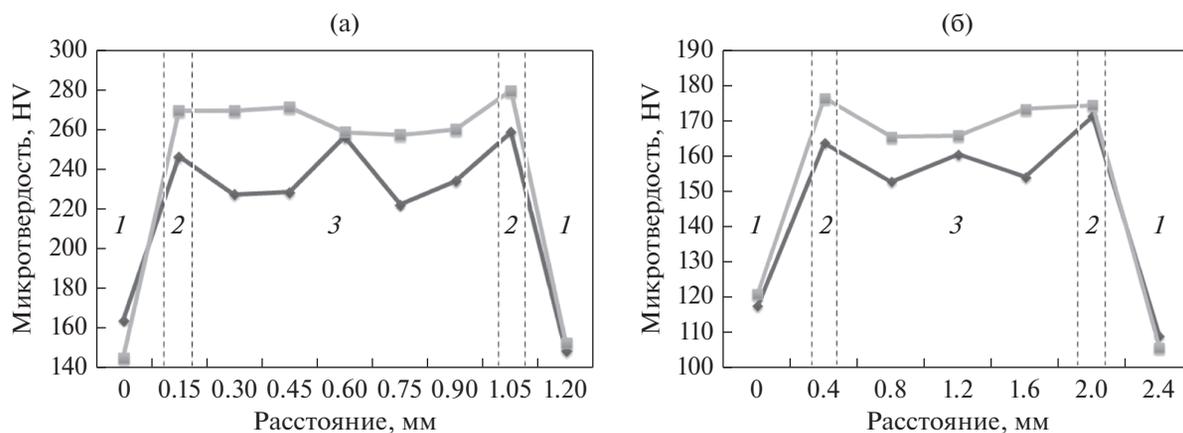


Рис. 7. Распределение микротвердости поперек области соединения пористых пластин: а – титана, б – стали; 1 – основной металл, 2 – зона инфильтрации, 3 – сварочный шов. Черная линия – без модификатора, серая – с наномодифицирующей добавкой (TiN + Ti).

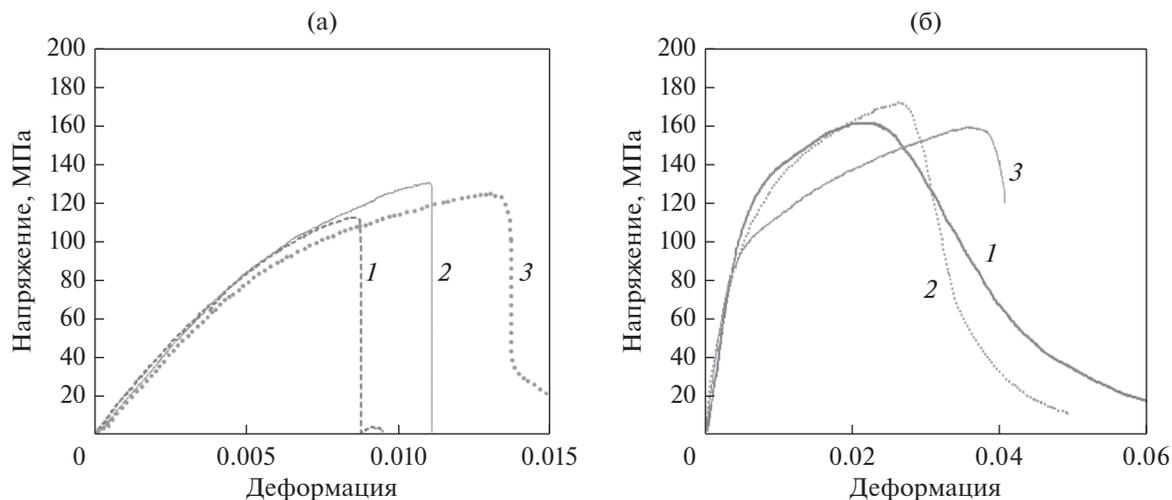


Рис. 8. Диаграммы прочности на изгиб сварных соединений: а – титана, б – стали. 1 – без модификатора; 2 – с наномодифицирующей добавкой (TiN + Ti); 3 – основной металл.

Как видно из графиков, сварные соединения допускают значительный изгиб по линии сварки. При этом прочность на изгиб сварных соединений как титана, так и стали с использованием модификатора несколько выше ~4–7%, чем без модифицирующей добавки.

ВЫВОДЫ

Для получения качественного бездефектного сварного шва необходимо использование промежуточной вставки из компактного металла с избыточной частью $\Delta h/h_p \sim 0.25–0.30$ при исследованном диапазоне пористости. При этом положение фокального пятна следует устанавливать на глубине, равной толщине пластин, а лазерный луч направлять на середину вставки. Применение модифицирующих добавок повышает дисперсность и однородность структуры, что положительно сказывается на механических характеристиках металла. Твердость металла в зоне сварного соединения модифицированных образцов характеризуется более однородным по ширине шва распределением. Испытания прочности на разрыв показали разрушение сварных образцов только по основному металлу. Наномодифицирование повышает прочность сварных соединений титана (стали) на изгиб.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 08-18-00571а, частично, программ фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы: проекта АААА-А17-117030610122-6 и проекта АААА-А17-117030610136-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Еськов Б.Б., Лагунов Д.В., Лагунов В.С. Пористые материалы. Воронеж: Наука, 1995. 362 с.
2. Крушенко Г.Г. Технологии и механизм формирования пенометаллов и их применение в летательных аппаратах // Вестник СибГАУ. 2014. № 1(53). С. 154–161.
3. *Shapovalov V.* Prospective Applications of Gas-Eutectic Porous Materials (Gasars) in USA // Materials Science Forum. 2007. V. 539–543. P. 1183–1187.
4. *Bunker R.S.* Gas turbine cooling. Moving from macro to micro cooling // Proceedings of the ASME Turbo Expo. 2013. P. 3. <https://doi.org/10.1115/GT2013-94277>
5. *Hammel E., Ighodaro O.L.-R., Okoli O.I.* Processing and properties of advanced porous ceramics: an application based review // Ceram. Int. 2014. V. 40. № 10. P. 15351–15370.
6. Fabrication of Lotus-type Porous Metals and Physical Properties, *H. Nakajima, T. Ikeda and S.K. Hyun*: Cellular Metals: Manufacture, Properties and Applications, Ed. J. Banhart, N. Fleck and A. Mortensen, Verlag MIT Publ. (2003), 191–202.
7. *Drozдов V.O., Chesnokov A.E., Cherepanov A.N. and Smirnov A.V.* Study of the formation process of nanostructured composite powders in a plasma jet // Thermophysics and Aeromechanics. 2019. V. 26. № 5. P. 789–794.
8. *Cherepanov A.N., Ovcharenko V.T.* Effect of nanostructured composite powders on the structure and strength properties of the high-temperature inconel 718 alloy // Physics of Metals and Metallography. 2015. V. 116. P. 1279–1284.
9. *Пугачева Н.Б., Сенаева Е.И., Волкова Е.Г., Макаров А.В., Горулева Л.С.* Микроструктура выполненного лазерной сваркой соединения хромоникелевой стали и титанового сплава с медной вставкой // Физика металлов и металловедение. 2019. Т. 120. № 8. С. 845–852. <https://doi.org/10.1134/S0015323019080126>
10. *Черепанов А.Н., Оришич А.М., Овчаренко В.Е., Маликов А.Г., Дроздов В.О., Пшеничников А.П.* Влияние наномодифицирующих добавок на свойства многослойного композиционного покрытия, получаемого при лазерной наплавке // ФММ. 2019. Т. 120. № 1. С. 107–112. <https://doi.org/10.1134/S0015323019010029>
11. *Оришич А.М., Черепанов А.Н., Шанеев В.П., Пугачева Н.Б.* Наномодифицирование сварных соединений при лазерной сварке металлов и сплавов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2014. 252 с.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 539.12.043:621.039.531:669.15-194.56

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ АРГОНА СРЕДНИХ ЭНЕРГИЙ НА СТРУКТУРУ АУСТЕНИТНОЙ ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ СТАЛИ

© 2021 г. Н. В. Гущина^{а, *}, Ф. Ф. Махинько^а, В. В. Овчинников^а, Н. В. Катаева^б,
В. И. Воронин^б, В. И. Бобровский^б, В. В. Сагарадзе^б

^аИнститут электрофизики УрО РАН, ул. Амундсена, 106, Екатеринбург, 620016 Россия

^бИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: guscha@rambler.ru

Поступила в редакцию 29.07.2020 г.

После доработки 17.09.2020 г.

Принята к публикации 01.11.2020 г.

Исследовано воздействие ионов Ar^+ с энергией 15 кэВ в диапазоне флюенсов $3.1 \times 10^{17} - 7.5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (25–60 сна) на структуру аустенитной хромоникелевой стали. Данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о немонотонном изменении параметра решетки и уровня микронапряжений в отдельных кристаллографических направлениях с увеличением флюенса, при постепенном уменьшении анизотропии этих напряжений и понижении степени остроты текстуры. Указанные процессы связаны с возникновением радиационных дефектов на начальной стадии облучения и их радиационно-стимулированным отжигом по мере увеличения флюенса. Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что, начиная с флюенса $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (40 сна), в исследованной стали наблюдаются процессы атомного расслоения твердого раствора и уменьшения плотности дислокаций. Аналогичные данные получены при воздействии высокоэнергетических ионов на близкую по составу сталь. Порообразование при использованных режимах облучения не обнаружено, так как не был достигнут порог распухания (в соответствии с известными оценками, составляющий ~ 70 сна).

Ключевые слова: аустенитная сталь, ионное облучение, параметр кристаллической решетки, микронапряжения, структурно-фазовые превращения

DOI: 10.31857/S0015323021030074

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время развитие атомной энергетики преимущественно связывается с использованием реакторов на быстрых нейтронах. В то же время требуется существенное улучшение экономических показателей реакторов, в значительной степени за счет повышения коэффициента выгорания ядерного топлива. Это, в свою очередь, требует применения материалов для оболочек ТВЭЛов, выдерживающих радиационные нагрузки не менее 150 сна. На сегодняшний день для изготовления оболочек топливных элементов энергетических ядерных реакторов на быстрых нейтронах используется аустенитная хромоникелевая сталь ЧС 68, которая демонстрирует достаточно высокие эксплуатационные характеристики, но, к сожалению, склонна к интенсивному вакансионному распуханию (до 1% на сна) при радиационных нагрузках, превышающих 60–70 сна.

Для продвижения в разработке новых радиационно-стойких реакторных материалов необходимо детальное изучение и прогнозирование развивающихся в них радиационно-индуцированных процессов [1–11]. С этой целью помимо

развития теоретических представлений и методов компьютерного моделирования используются имитационные эксперименты. В них воздействие нейтронов заменяют воздействием ускоренных ионов, не активирующих исследуемый материал [4–11]. С использованием ионных ускорителей высокие значения повреждающих доз, составляющие десятки и сотни сна, могут быть получены за несколько часов и даже минут взамен многолетних натуральных испытаний.

Актуально изучение возможности имитации нейтронного облучения ионами относительно низких энергий (< 100 кэВ). Эти ионы порождают атомы отдачи с энергиями, соответствующими таковым при нейтронном облучении. В рассматриваемом случае вместо дорогостоящих и энергозатратных высокоэнергетических ускорителей можно использовать гораздо более дешевые компактные технологические ускорители мощностью всего лишь несколько десятков кВт.

Целью работы являлись имитационные исследования воздействия ионов аргона с энергией 15 кэВ на структурно-фазовые превращения в аустенитной стали ЧС 68.

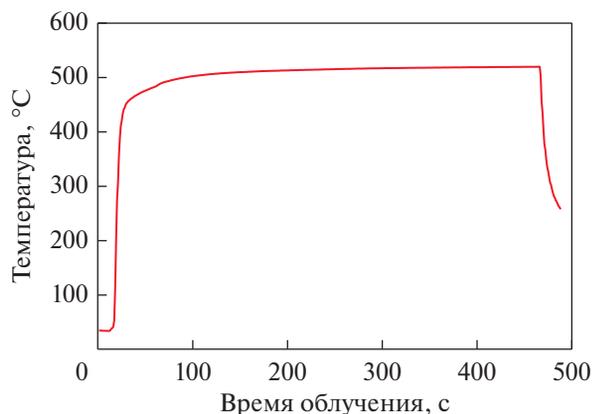


Рис. 1. Кривая нагрева исследуемых фольг стали ЧС 68 в ходе облучения ионами Ag^+ при $E = 15$ кэВ, $j = 100$ мкА/см².

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для проведения экспериментов были вырезаны образцы стали ЧС 68 из фрагмента оболочки ТВЭЛа, прошедшего полный технологический цикл промышленного производства. Оболочки ТВЭЛов из стали ЧС 68 подвергали закалке от 1190°C и последующей холодной деформации на 20%. Химический состав стали представлен в табл. 1.

Фольги для облучения и последующего исследования методом ПЭМ были приготовлены путем механического утонения до толщины ~100 мкм с

Таблица 1. Химический состав стали ЧС 68 (мас. %)

Fe	Основа
Cr	15.5–17.0
Ni	14.0–15.5
Mn	1.3–2.0
Si	0.3–0.6
Ti	0.2–0.5
V	0.1–0.3
Mo	1.9–2.5
B	0.005
C	0.05–0.08

Таблица 2. Параметры облучения ионами аргона фольг стали ЧС 68

№	Энергия ионов, кэВ	Плотность тока пучка, мкА/см ²	Суммарное время облучения, с	Суммарный флюенс ионов, см ⁻²	Доза облучения, сна
1			500	3.1×10^{17}	25
2	15	100	800	5.0×10^{17}	40
3			1200	7.5×10^{17}	60

последующей электрополировкой в ортофосфорной кислоте с добавками хромового ангидрида до толщины, пригодной для просвечивания пучком электронов (~100–200 нм). Подготовленные фольги в дальнейшем подвергали ионному облучению, а затем исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Такая схема облучения позволяет изучать структуру стали непосредственно в зоне проникновения ионов и формирования плотных каскадов атомных смещений. Согласно расчету методом TRIM [12], средний проективный пробег ионов аргона с энергией 15 кэВ составляет ~10 нм, с учетом температуры разогрева мишени и радиационно-усиленной диффузии глубина проникновения ионов будет составлять ~100 нм.

Облучение фольг стали ЧС 68 проводили на ионном имплантере ИЛМ-1, оснащенный технологическим ионным источником “ПУЛЬСАР-1М” на основе тлеющего разряда низкого давления с холодным полым катодом [13]. Сечение ионного пучка ~100 см². Параметры облучения приведены в табл. 2. Флюенс ионов набирался последовательно на одном и том же образце. Для контроля температуры в ходе ионного облучения использовали тонкие хромель-алюмелевые термодпары, опрашиваемые цифровой системой многоканальных температурных измерений фирмы Advantech “Adam 4000”.

Выбор энергии ионов и плотности ионного тока был обусловлен необходимостью нагрева мишени до определенной температуры ~520°C (рис. 1). При аналогичной температуре происходит облучение нейтронами в реакторе БН-600 дозами ~60–80 сна, результаты которого в дальнейшем мы планируем детально сопоставить с результатами ионного облучения.

В табл. 2 приведены также значения числа смещений на атом (сна), соответствующие указанному флюенсу ионов. Расчеты сна при нейтронном и ионном облучении стали ЧС 68 были выполнены с использованием NRT стандарта [14], в отношении учета доли электронных потерь энергии при торможении ионов и атомов отдачи, а также с учетом вида энергетического спектра нейтронов.

Средняя энергия атомов отдачи на всех типах реакторов составляет 8–12 кэВ, что сопоставимо с используемой энергией ионов Ag^+ (15 кэВ).

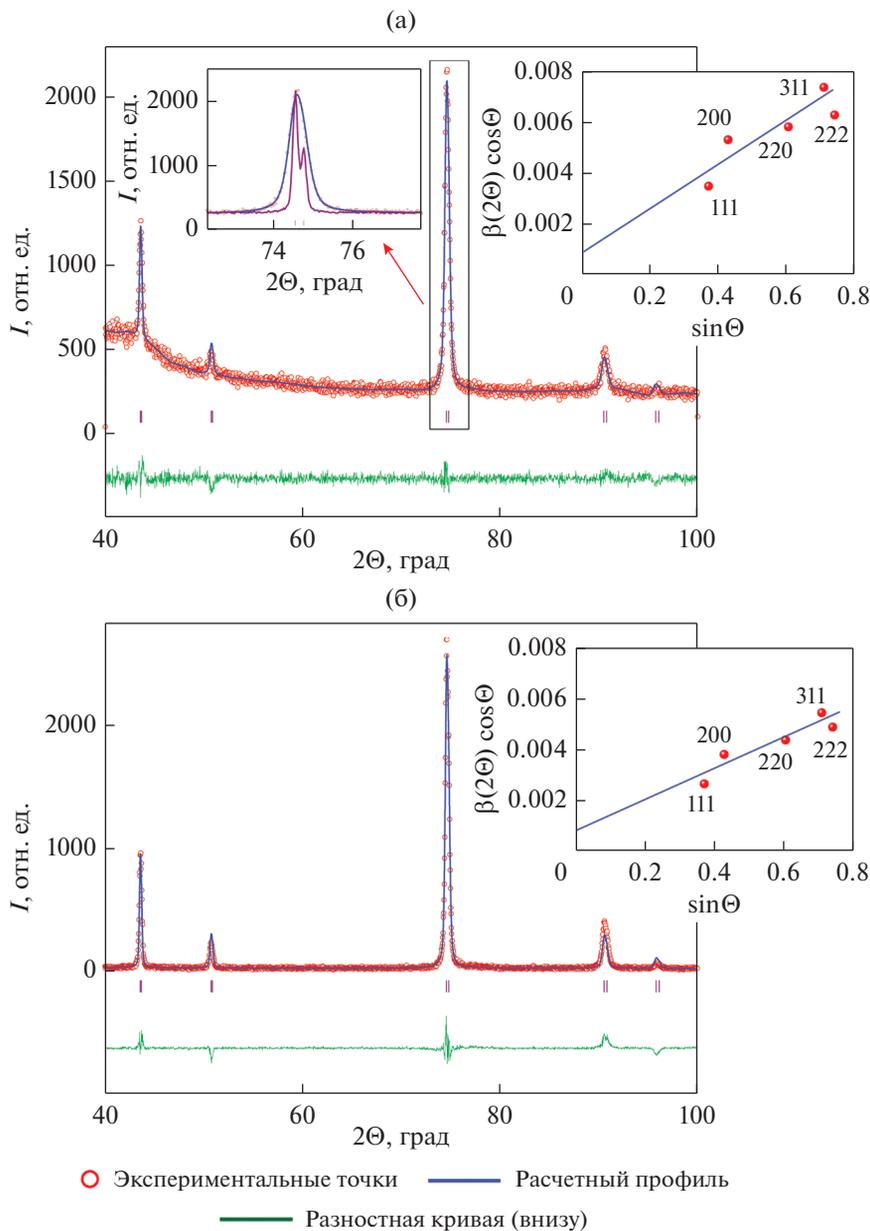


Рис. 2. Экспериментальные дифрактограммы фольги стали ЧС 68 в исходном состоянии (а) и после облучения ионами аргона флюенсом $7.5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (б). На вставке слева к рис. а – экспериментальный и эталонный рефлекс (220); на вставках к рис. а, б справа – экспериментальная зависимость величины $\beta(2\theta) \times \cos\theta$ от $\sin\theta$.

С целью анализа фазового состава и уровня микронапряжений проведено рентгеноструктурное исследование фольг стали ЧС 68 в исходном состоянии и после ионно-лучевой обработки. Съёмку рентгеновских дифрактограмм осуществляли на дифрактометре ДРОН-4 в медном излучении ($\text{CuK}_{\alpha 1,2}$). Обработку экспериментальных дифрактограмм проводили методом Ритвелда с помощью программы FullProf [15].

Облученные и исходные образцы стали ЧС 68 были исследованы также с использованием просвечивающего электронного микроскопа

JEM-200СХ при ускоряющем напряжении 160 кВ. Исследования проводили на приготовленных фольгах с получением светлопольных изображений, картин микродифракции и темных полей в различных рефлексах с целью идентификации фаз.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 2 в качестве примера представлены дифрактограммы с результатами их обработки, снятые с фольги из стали ЧС 68 в исходном состоянии, а также после облучения в одном из использованных режимов.

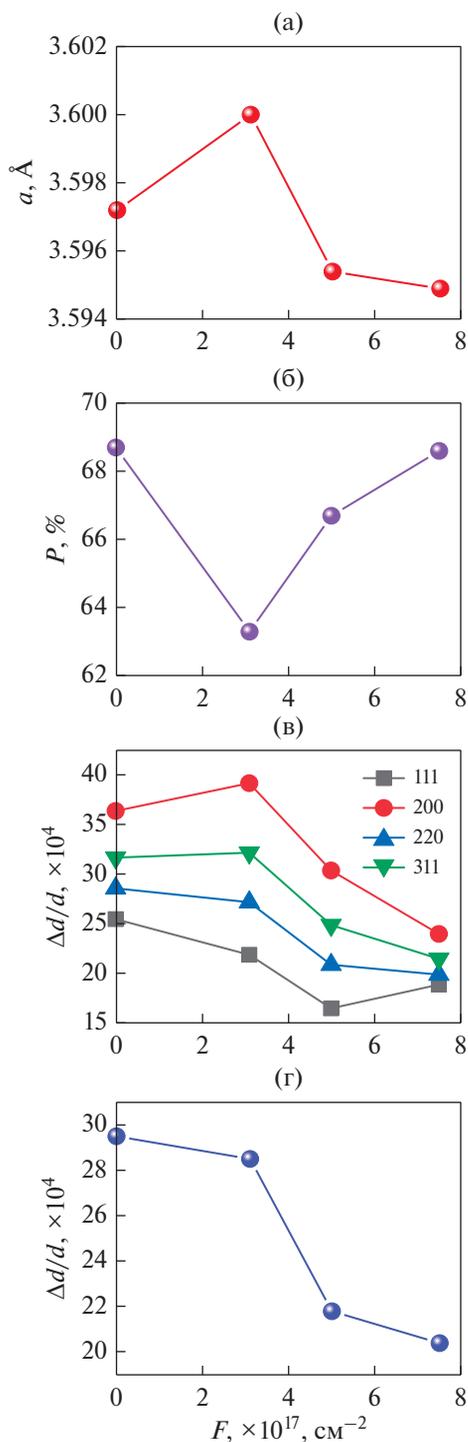


Рис. 3. Зависимость параметра решетки (а), степени остроты текстуры (б), микронапряжений вдоль различных кристаллографических направлений (в) и усредненных микронапряжений (г) стали ЧС 68 от флюенса ионов аргона ($E = 15$ кэВ, $j = 100$ мкА/см², $T = 520^\circ\text{C}$).

Установлено, что рефлексы на всех дифрактограммах отвечают ГЦК-структуре. Сопоставление интенсивностей рефлексов на дифрактограмме

исходного образца с расчетными для порошка с изотропной разориентацией кристаллитов свидетельствует о существенной текстурованности образца стали ЧС 68 после холодной деформации. На левой вставке (рис. 2а) проведено сравнение формы и ширины рефлекса (220) для эталонного и исследуемого образца — форма и ширина соответствующих линий значительно различаются. В связи с этим был выполнен расчет ширины рефлексов, для разделения вкладов от размера зерна и от напряжений построена зависимость величины $\beta(2\Theta) \times \cos\Theta$ от $\sin\Theta$, согласно уравнению Williamson–Hall [16–18] (вставка на рис. 2а справа). Эта зависимость показывает, что области когерентного рассеяния (ОКР) имеют большой размер ($\cong 1000$ Å) и, следовательно, вклад в уширение рефлексов связан, в основном, с наличием микронапряжений 2 рода.

Отклонение зависимости от прямой линии указывает на наличие анизотропии в уширении линий, и значит и анизотропии микронапряжений вдоль различных направлений в решетке. Анализ экспериментальных данных был проведен в модели структуры с анизотропией уширения рефлексов с учетом поправки на наличие преимущественной ориентации (220). Результат расчета показан на рис. 2а, на котором разностная кривая свидетельствует о правильности модели.

Дифрактограмма, представленная на рис. 2б, также показывает хорошее согласие расчета с экспериментом. График на вставке рис. 2б демонстрирует уменьшение наклона прямой по сравнению с прямой на вставке к рис. 2а. Это указывает на уменьшение величин микронапряжений в образце при облучении ионами аргона. Несколько уменьшается также отклонение экспериментальных точек от прямой, что соответствует снижению уровня анизотропии микронапряжений.

На рис. 3 приведены структурные параметры исходной и облученной в различных режимах фольги из стали ЧС 68. Анализ результатов рентгеноструктурного анализа (см. рис. 3) показывает, что поведение структурных параметров зависит от флюенса ионов. На первом этапе облучения до уровня 25 сна ($F = 3.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) наблюдается рост параметра решетки и микронапряжений (вдоль отдельных кристаллографических направлений) с одновременным понижением степени остроты текстуры. Это вполне согласуется с результатами ранее выполненных работ по изучению влияния облучения быстрыми нейтронами на структуру чистого никеля, модельных специально предварительно деформированных образцов аустенитной стали и образцов ТВЭЛов, отработавших реальный срок в составе сборки реактора на быстрых нейтронах БН-600 [19–21]. Так, в работах [19, 21] наблюдали увеличение параметра решетки при небольших флюенсах быстрых нейтронов

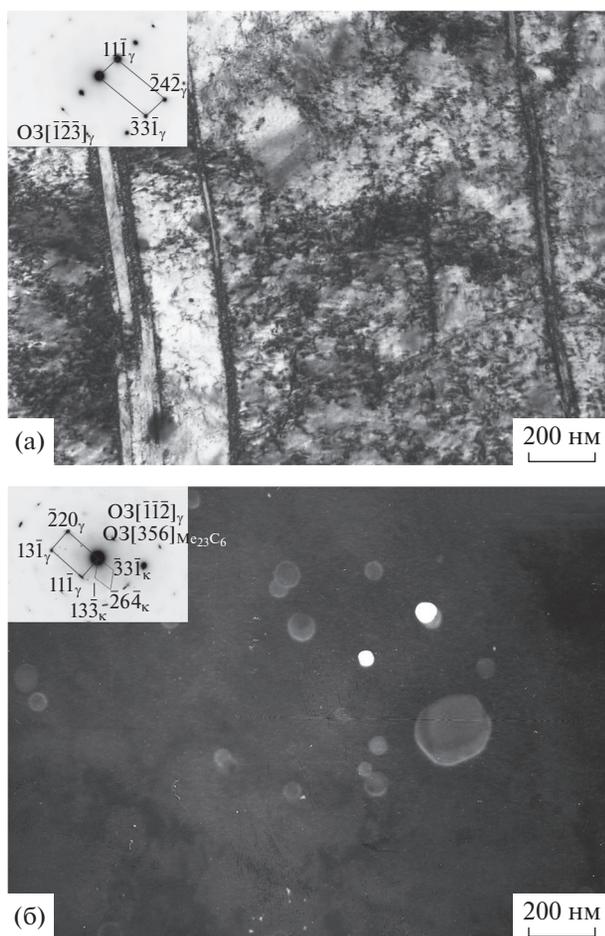


Рис. 4. Структура стали ЧС 68 в исходном состоянии: а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение в рефлексе $(\bar{3}3\bar{1})_{\text{Me}_{23}\text{C}_6}$.

(до 5×10^{19} н/см²), как это происходит и при облучении ионами аргона стали ЧС 68 до дозы 25 сна. Вызвано это, в основном, радиационными дефектами, главным образом, внедрением атомов в межузельные позиции. Далее при увеличении флюенса быстрых нейтронов параметр решетки

уменьшался благодаря возникновению комплексов вакансий или межузельных атомов в ГЦК-никеле [21], либо выпадению мелкодисперсной фазы в стали ЧС 68 [20]. Подобное падение параметра решетки наблюдаем и в исследуемом образце ЧС 68 при высоких флюенсах ионов аргона. Падение величины микронапряжений при облучении нейтронами деформированных образцов аустенитной стали 16Cr–15Ni–3Mo–1Ti [19] согласуется с нашими результатами (рис. 3в, 3г).

Более того, установлено уменьшение анизотропии микронапряжений (см. рис. 3в) с ростом дозы, т.е. происходит радиационно-стимулированный отжиг дефектов. В ходе такого отжига протекают процессы релаксации микронапряжений за счет ускоренной диффузии атомов и аннигиляции дислокаций, аналогичные процессам диффузионного отжига при термическом воздействии.

На рис. 4 показана структура стали ЧС 68 в исходном необлученном состоянии после холодной деформации. В структуре стали встречаются участки с ячеистой структурой (рис. 4а). В матрице наблюдается повышенная плотность дислокаций. Видны двойники деформации, имеющие разную толщину. Наблюдаются частицы карбидов типа Me_{23}C_6 , размером 20–200 нм (см. темнопольное изображение на рис. 4б).

Рисунки 5–7 демонстрируют структуру стали ЧС 68 после облучения в различных режимах.

На рис. 5 показана структура стали ЧС 68 после облучения ионами Ar^+ флюенсом $F = 3.1 \times 10^{17}$ см⁻². Плотность дислокаций несколько снижается по сравнению с таковой в исходном состоянии. В структуре стали наблюдаются светлые участки, свободные от дислокаций.

Повышение флюенса до $F = 5 \times 10^{17}$ см⁻² приводит к кардинальным структурным изменениям. Вероятно, при таком флюенсе имеет место начальная стадия атомного расслоения. На светлопольном изображении (рис. 6а) общий контраст изображения имеет чередующиеся темные и светлые участки, свидетельствующие о локальном из-

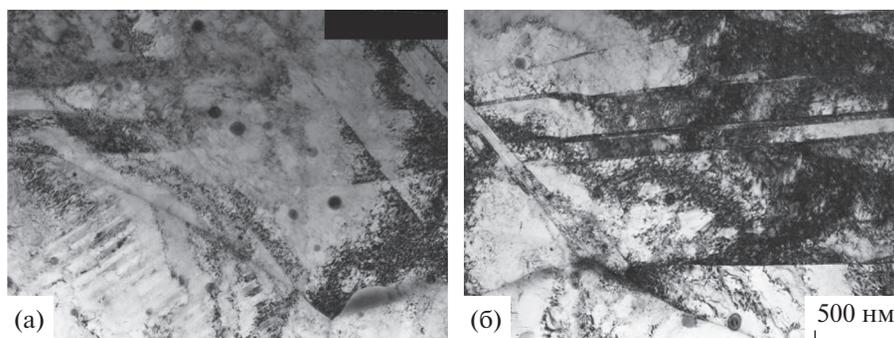
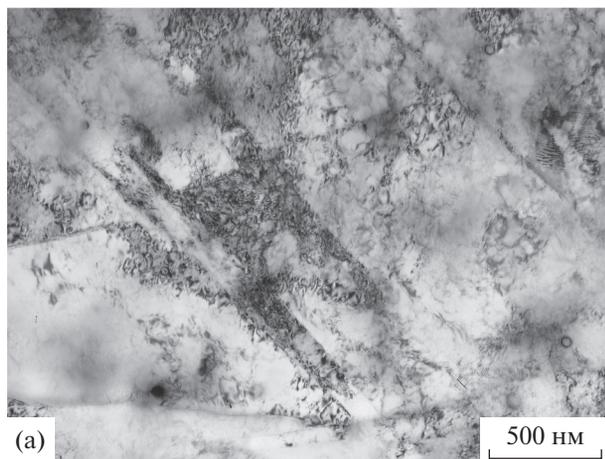
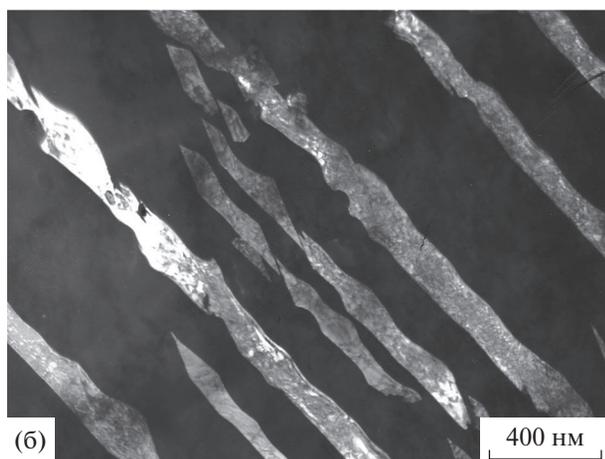


Рис. 5. Структура стали ЧС 68 после облучения ионами Ar^+ , $F = 3.1 \times 10^{17}$ см⁻².

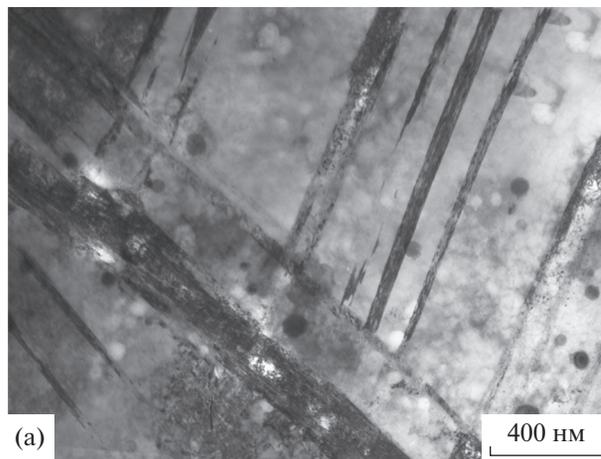


(a)

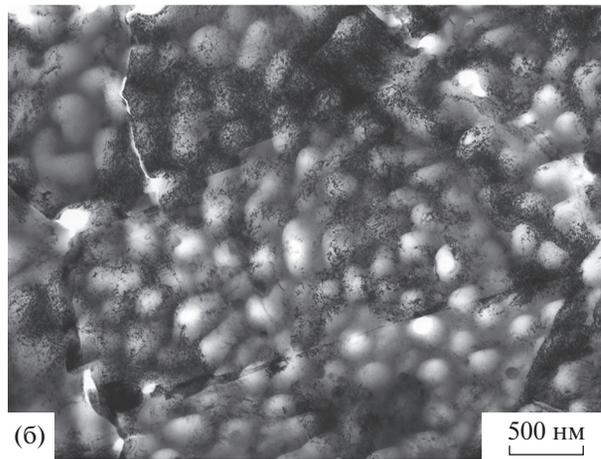


(б)

Рис. 6. Структура стали ЧС 68 после облучения ионами Ag^+ , $F = 5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$: а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение в рефлексе (111) $_{\gamma}$.



(a)



(б)

Рис. 7. Структура стали ЧС 68 после облучения ионами Ag^+ , $F = 7.5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$; а, б – светлопольные изображения.

менении состава. Возможно, это расслоение по хрому, которое наблюдалось в образцах подобной стали после облучения ионами криптона с энергией 1.5 МэВ [10]. На темнопольном изображении (рис. 6б) видны границы двойников, которые становятся неровными, что свидетельствует о начальной стадии их миграции. При облучении дислокации перестраиваются, частично аннигилируют, и их плотность уменьшается.

Увеличение флюенса ионов до $F = 7.5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ приводит к дальнейшему снижению плотности дислокаций в матрице и расслоению твердого раствора. Это хорошо видно по возникновению мозаичного темно-светлого контраста (рис. 7а, 7б). Как считают авторы [10], это связано с формированием ячеистой дислокационной структуры. Скопления дислокаций по границам ячеек являются эффективными стоками точечных дефектов и, согласно [10], обедняются по хрому. Имеются участки, в которых сохранилась двойниковая структура.

Порообразования при использованных режимах облучения не обнаружено. Скорее всего, в соответствии с приведенными значениями сна (табл. 2), в ходе выполненных исследований еще не был достигнут порог распухания.

Ранее значительное вакансионное распухание стали аналогичного состава (16Cr–15Ni–3Mo–1Ti) в состоянии после закалки от 1050°C, а также в состоянии после длительной выдержки в течение 8000 ч при 650°C, наблюдалось в работе [8] в результате облучения ионами K^+ с энергией 1.5 МэВ до 200 сна при 650°C. В случае же облучения этой стали ионами K^+ при 700°C до 200 сна в состоянии после холодной деформации прокаткой на 20% вакансионные поры не наблюдались, несмотря на высокую дозу облучения. Авторы связывают это с тем, что в последнем случае в процессе облучения сохранялась достаточно высокая плотность дислокаций, закрепленных частицами γ' -фазы, являющихся стоками для образующихся

вакансий, а также высокая плотность деформационных двойников.

Возможно для достижения эффекта порообразования в холоднодеформированной стали ЧС 68, аналогичного наблюдаемому при нейтронном облучении, необходимо провести имитационные исследования при более высоких температурах ~650–700°C. Это представляет интерес для выработки фундаментальных критериев подобия в отношении натуральных и имитационных испытаний радиационно-стойких материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведены исследования воздействия ионов Ar^+ с энергией 15 кэВ на структуру аустенитной стали ЧС 68.

Установлено, что в ходе облучения ионами Ar^+ с указанной выше энергией в диапазоне флюенсов 3.1×10^{17} – 7.5×10^{17} см⁻² (25–60 сна) в образцах стали ЧС 68 происходят существенные структурные изменения. Согласно данным рентгеноструктурного анализа на начальной стадии облучения (флюенсом 3.1×10^{17} см⁻²) имеет место небольшое увеличение параметра решетки и рост микронапряжений (вдоль отдельных кристаллографических направлений) при некотором понижении степени остроты текстуры. В ходе дальнейшего увеличения флюенса наблюдается уменьшение параметра решетки, падение уровня микронапряжений и снижение степени их анизотропии. Эти данные, включая немонотонное изменение структурных характеристик, свидетельствуют о возникновении радиационных дефектов на начальной стадии облучения и их радиационно-стимулированном ожиге по мере увеличения флюенса.

Полученные в работе данные полностью согласуются с результатами работ по облучению образцов никеля и аустенитной стали ЧС 68 быстрыми нейтронами.

Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что, начиная с флюенса 5×10^{17} см⁻² (40 сна), в структуре стали ЧС 68 наблюдаются процессы атомного расслоения твердого раствора и уменьшения плотности дислокаций, что аналогично имеющимся данным по воздействию на близкую по составу сталь высокоэнергетических ионов (Kr^+ , 1.5 МэВ). Наблюдаемые процессы атомного расслоения твердого раствора и уменьшения плотности дислокаций усиливаются по мере увеличения флюенса ионов.

Порообразования при использованных режимах облучения не обнаружено.

Электронно-микроскопические исследования проведены в отделе электронной микроскопии Испытательного центра нанотехнологий и перспективных материалов ФТИК ИФМ УрО РАН.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-79-20173).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Воронин В.И., Валиев Э.З., Гощицкий Б.Н., Бергер И.Ф., Проскурина Н.В.* Структурное состояние оболочек ТВЭЛов реактора БН-600, изготовленных из холоднодеформированной стали 16Cr–15Ni–2Mo–2Mn–Ti–V–W (исследование методом нейтронной дифракции и высокого разрешения) // ФММ. 2017. Т. 118. № 2. С. 209–216.
2. *Арбузов В.Л., Гощицкий Б.Н., Данилов С.Е., Козлов А.В., Сагардзе В.В., Чернов В.М.* Влияние нейтронного и электронного облучений на структурно-фазовые превращения в стали Fe–12Cr–2W–V–Ta–B с различными исходными термообработками // ФММ. 2019. Т. 120. № 4. С. 395–399.
3. *Данилов С.Е., Арбузов В.Л.* Структурные изменения при термических и радиационных воздействиях в нержавеющей стали, легированной титаном // ФММ. 2019. Т. 120. № 11. С. 1200–1203.
4. *Вас Гэри С.* Основы радиационного материаловедения. Металлы и сплавы. М.: Техносфера, 2014. 992 с.
5. *Was G.S., Allen T.R.* Radiation damage from different particle types // NATO Science Series II: Mathematics, physics and chemistry. Radiation Effects in Solids. 2007. V. 235. P. 65–98.
6. *Зеленский В.Ф., Неклюдов И.М., Черняева Т.П.* Радиационные дефекты и набухание металлов. Киев: Наук. думка, 1988. 296 с.
7. *Garner F.A.* Impact of the injected interstitial on the correlation of charged particle and neutron-induced radiation damage // J. Nuclear Materials. 1983. V. 117. P. 177–197.
8. *Sagaradze V.V., Lapin S.S., Kirk M.A., Goshchitskii B.N.* Influence of high-dose Kr^+ irradiation on structural evolution and swelling of 16Cr–15Ni–3Mo–1Ti aging steel // J. Nuclear Materials. 1999. V. 274. P. 287–298.
9. *Sagaradze V.V., Lapin S.S., Goshchitskii B.N., Kirk M.A.* The structural evolution of new low-activation and chromium-nickel stainless steels under high-dose irradiation up to 200 dpa // J. Nuclear Materials. 1998. V. 258–263. P. 1675–1680.
10. *Sagaradze V.V., Lapin S.S., Kirk M.A.* Non-equilibrium intragrain concentration redistribution of the alloying elements in austenitic steels under irradiation // J. Nuclear Materials. 2000. V. 280. P. 345–352.
11. *Стальцов М.С., Чернов И.И., Калинин Б.А., Беляев А.А., Гордеев А.В., Шестакова В.М., Болат-оол А.А., Кузнецова Т.В., Лебедев В.В.* Газовая пористость вдоль пробега ионов в ванадии и его сплавах при последовательном облучении ионами гелия и водорода / Труды XXVIII Международной конференции “Радиационная физика твердого тела”. 9–14 июля. 2018. Севастополь. М.: ФГБНУ “НИИ ПМТ”, 2018. С. 40–49.
12. *Biersack J.P., Haggmark L.G.* A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amor-

- phous targets // Nucl. Instrum. And Methods. 1980. V. 174. P. 257–269.
13. *Gavrilov N.V., Mesyats G.A., Nikulin S.P., Radkovskii G.V., Eklind A., Perry A. J., Treglio J.R.* A New Broad Beam Gas Ion Source for Industrial Applications // J. Vac. Sci. Technol. 1996. V. A14. P. 1050–1055.
 14. *Norgett M.J., Robinson M.T., Tjrrrens I.M.* Proposed Method of calculating Displacement Dose Rates // Nuclear Engineering and Design. 1975. V. 33. P. 50–54.
 15. *Rietveld H.M.* A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // J. Appl. Crystallogr. 1969. V. 2. № 2. P. 65–71.
 16. *Hall W.H.* X-Ray line broadening in metals // Proceedings of the Physical Society. Section A. 1949. V. 62. № 11. P. 741–743.
 17. *Hall W.H., Williamson G.K.* The diffraction pattern of cold worked metals: I the nature of extinction // Proceedings of the Physical Society. Section B. 1951. V. 64. № 11. P. 937–946.
 18. *Williamson G.K., Hall W.H.* X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. L'elargissement des raies de rayons x obtenues des limailles d'aluminium et de tungsten. Die verbreiterung der roentgeninterferenzlinien von aluminium- und wolframspaenen // Acta Metallurgica. 1953. V. 1. № 1. P. 22–31.
 19. *Voronin V.I., Valiev E.Z., Berger I.F., Goschitskii B.N., Proskurnina N.V., Sagardze V.V., Kataeva N.V.* Neutron diffraction analysis of Cr–Ni–Mo–Ti austenitic steel after cold plastic deformation and fast neutrons irradiation // J. Nuclear Materials. 2015. V. 459. P. 97–102.
 20. *Voronin V.I., Berger I.F., Proskurnina N.V., Goschitskii B.N.* Neutron diffraction study of structure and phase composition of fuel claddings made of cold-deformed steel ChS68 after normal operation in BN-600 reactor // J. Nuclear Materials. 2018. V. 509. P. 218–224.
 21. *Воронин В.И., Бергер И.Ф., Проскурнина Н.В., Гощицкий Б.Н.* Дефекты кристаллической решетки чистого никеля после облучения быстрыми нейтронами и последующих температурных отжигов (нейтронографическое исследование) // ФММ. 2016. Т. 117. № 4. С. 362–368.