

СОДЕРЖАНИЕ

Том 122, номер 11, 2021

Теория металлов

- Кластеры Pb на поверхности Al (001): равновесная структура и колебательные свойства
С. Д. Борисова, Г. Г. Русина 1103
- Модель распада сплава с двумя магнитными компонентами. Система ОЦК–FeCr
И. К. Разумов, Ю. Н. Горностырев 1111

Электрические и магнитные свойства

- О модифицированном законе ($T^{-1/4}$) Мотта в проводимости квазикристаллов
А. Ф. Прекул, Н. И. Щеголихина 1119
- Магнитокалорический эффект при фазовом переходе I рода в ферромагнетике с биквадратичным обменом
Е. Е. Кокорина, М. В. Медведев 1125
- Неоднородность магнитных характеристик аморфного сплава на основе кобальта в закаленном состоянии
Н. А. Скулкина, Е. С. Некрасов, Н. Д. Денисов, П. А. Кузнецов, А. К. Мазеева 1135
- Взаимодействие поверхности ленты с ацетоном и магнитные характеристики аморфного магнитомягкого сплава на основе кобальта
Н. А. Скулкина, Н. Д. Денисов, Е. С. Некрасов 1142
- Гибкие спиновые клапаны: межслойное взаимодействие и деформационная чувствительность
Л. И. Наумова, Т. А. Чернышова, Р. С. Заворницын, М. А. Миляев, И. К. Максимова, В. В. Проглядо, А. А. Захаров, В. В. Устинов 1149
- Температурная зависимость импеданса аморфных упругодеформированных лент CoFeSiB
Д. А. Букреев, М. С. Деревянко, А. А. Моисеев, Г. В. Курляндская, А. В. Семиров 1158

Структура, фазовые превращения и диффузия

- Диффузия димезуэлий в ОЦК-металлах Fe и V, подверженных внешним нагрузкам разных типов
Д. Н. Демидов, А. Б. Сивак, П. А. Сивак 1164
- Влияние золь-гель-метода герметизации на коррозионную стойкость плазменно напыленных покрытий WC–12% Co
М. А. Ашраф, А. Салман, М. У. Манзур, А. Фарук 1171
- Влияние железа и кремния на фазовый состав и микроструктуру деформируемого сплава Al–2% Cu–2% Mn (мас. %)
Н. А. Белов, С. О. Черкасов, Н. О. Короткова, А. О. Яковлева, К. А. Цыденов 1179
- Зернограничное проскальзывание по специальным асимметричным границам зерен в бикристаллах Al. Атомистическое молекулярно-динамическое моделирование
Л. Е. Карькина, И. Н. Карькин, Ю. Н. Горностырев 1187

Электронно-микроскопическое исследование метастабильных сплавов на основе
Cu–Al–Ni с эффектом памяти формы

В. Г. Пушин, Н. Н. Куранова, В. В. Макаров, А. Э. Свирид, А. Н. Уксусников

1196

Прочность и пластичность

Влияние параметров индукционной закалки сплава DIN 42CrMo₄ на его микротвердость,
коррозионную стойкость и микроструктуру

*Мухаммад Самитдин, Ли Цзинлон, Мухаммад Музамил, Мухаммад Али Сиддики,
Суфян Насеem, Сён Цзиантаo*

1205

Поправка

Поправка

1218

КЛАСТЕРЫ РЬ НА ПОВЕРХНОСТИ АІ (001): РАВНОВЕСНАЯ СТРУКТУРА И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

© 2021 г. С. Д. Борисова^а, *, Г. Г. Русина^а

^аИнститут физики прочности и материаловедения СО РАН, пр. Академический, 2/4, Томск, 634055 Россия

*e-mail: svbor@ispms.tsc.ru

Поступила в редакцию 23.03.2021 г.

После доработки 16.07.2021 г.

Принята к публикации 19.07.2021 г.

Исследовано влияние атомной конфигурации и размеров кластеров РЬ, адсорбированных на поверхность АІ (001), на их динамическую стабильность. Выявлена слабая степень гибридизации колебательных мод чистой поверхности подложки с дипольными колебательными модами адкластеров, что свидетельствует о метастабильном состоянии адсорбционной системы. Показано, что объемная атомная конфигурация кластеров является динамически наиболее стабильной. Расчеты структурной релаксации, энергии колебательных мод и локальной плотности колебательных состояний в системе РЬ/АІ (001) проводили с использованием межатомных потенциалов, сконструированных в рамках метода погруженного атома.

Ключевые слова: поверхность, релаксация, фононы, кластеры

DOI: 10.31857/S0015323021110048

ВВЕДЕНИЕ

Свойствами адсорбированных кластеров определяются многие процессы, протекающие на поверхности твердого тела, такие как ее реактивность, поверхностная диффузия, рост тонких пленок и др. [1]. Например, в процессах роста эпитаксиальных пленок, кластеры из адатомов часто играют центральную роль. В большинстве случаев они определяют структуру пленки и границы раздела, так как являются центрами для конгломерации осаждаемых атомов [2].

Система РЬ/АІ активно используется в качестве модельной при исследовании механизмов формирования структуры и свойств тонких пленок и границы раздела между твердыми фазами. Это обусловлено как экстремально низкой взаимной растворимостью в твердом состоянии, так и величиной несоразмерности их параметров решетки ($a_{\text{РЬ}} = 4.95 \text{ \AA}$, $a_{\text{АІ}} = 4.02 \text{ \AA}$) [3]. Экспериментальные и теоретические структурные исследования [4, 5] показали, что при степени покрытия $\Theta = 0.5$ МС РЬ на поверхности АІ (001) формируется упорядоченная, динамически стабильная структура РЬ – с(2 × 2). Однако изменение плотности осаждаемых атомов может приводить к смене механизма роста пленки (например, с послойного роста на островковый или наоборот) [4–6]. Для устойчивого роста пленки, помимо структурных факторов, имеет значение динамическое поведение взаимодействующих элементов. При этом

ключевым моментом является определение плотности низкоэнергетических колебательных мод, ассоциируемых с флуктуациями около связи адатом-подложка, поскольку именно они выступают в качестве колебательного прекурсора поверхностной миграции адатомов [2, 7–9].

Известно, что миграционная и десорбционная устойчивость кластера на подложке определяется, соответственно, трансляционными и дипольно-активными колебательными модами [7–9]. В работе [8] на примере адкластеров Со, было показано, что реализация миграционного или десорбционного механизма потери динамической устойчивости кластера на поверхности подложки определяется соотношением энергий возбуждения этих фундаментальных мод. Что касается динамических характеристик РЬ, осаждаемого на металлические поверхности, то были проведены теоретические оценки избыточной энергии колебаний и конфигурационной энтропии сформированного устойчивого интерфейса [10–12]. В работах [6, 9] было теоретически исследовано влияние “смачивающего” монослоя свинца на динамическую стабильность интерфейса в системах РЬ/АІ и РЬ/Сu. Однако динамические характеристики начальных этапов формирования интерфейса были исследованы недостаточно. Структурные исследования показали, что на начальном этапе осаждения РЬ на поверхность (001) многих ГЦК-металлов формируются квазипериодические структуры из

изолированных кластеров Pb, имеющие элементарные ячейки с большим базисом [4, 5, 13]. Углового разрешения экспериментальных методов, используемых для определения дисперсионных кривых, недостаточно для полного описания такой структуры [14]. Расчеты из первых принципов (*ab initio*), как правило, позволяют получить информацию о колебательных модах лишь в центре ЗБ [15]. Кроме того, они требуют больших временных и компьютерных затрат. Такой подход не позволяет иметь полное представление о динамической устойчивости структуры вдоль симметричных направлений ЗБ и на ее границе. Исходя из этих условий, полагаем, что для системы “кластер Pb_n/поверхность Al (100)” более эффективным будет использование модельных расчетов, которые ранее успешно применяли в исследованиях поверхностей с адатомами [6, 7, 9, 16].

В настоящей работе проведено теоретическое исследование влияния размеров и атомной конфигурации кластеров Pb на динамическую стабильность системы Pb_n/Al (100). Были проведены расчеты равновесных атомных конфигураций кластеров и структуры подложки. Рассчитаны векторы поляризации и плотности локализованных колебательных состояний.

МЕТОД РАСЧЕТА

Расчет равновесной кристаллической структуры и колебательных свойств системы Pb_n/Al (001) проводили с использованием ЕАМ-потенциалов, полученных в приближении погруженного атома (ЕАМ-embedded atom method), с радиусом обрезания на пятой координационной сфере [17]. Этот метод широко применяется при исследованиях колебательных свойств чистых поверхностей металлов и поверхностей с адсорбатами [6, 9, 16]. Оптимизацию структуры проводили при нулевой температуре методом молекулярной динамики одновременно для всей системы. Для определения скорости движения атомов была использована скоростная схема Верлета с шагом по времени $\tau = 10^{-14}$ с [18]. Поверхность моделировали тонкой пленкой состоящей из 31 атомного слоя Al (001), на противоположные стороны которой наносили атомы кластера Pb. Расчет частот колебаний и векторов поляризации проводили методом динамической матрицы. Плотность колебательных состояний рассчитывали стандартным методом тетраэдров, модифицированным применительно к двумерной зоне Бриллюэна (метод треугольника) [19]. Атомы кластеров Pb, имеющих плоскую и объемную конфигурации, располагали над 4-х центровыми пукстатами поверхности Al (100) на обеих сторонах пленки. Размерность плоского кластера Pb равнялась 4 и 9 атомам, а объемного – 5 и 14 атомам. Исходная длина связи атомов Pb составляла

2.84 Å. Для создания эффекта изолированности кластеров двумерную элементарную ячейку выбирали размерностью (6 × 6). Количество атомов, входящих в расчетную ячейку, варьировали от 1124 до 1144 атомов, в зависимости от размера кластера Pb.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА. ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 показана исходная структура и схема релаксационных смещений поверхностных атомов Al (100) и атомов кластеров Pb_n ($n = 4, 5, 9, 14$). Проведенные расчеты показали, что релаксация приводит к выраженным латеральным смещениям атомов кластера от его центра масс, с увеличением длин связи. В Pb₄ такое увеличение составило 0.51 Å, в Pb₉ – 0.97 Å для боковых и 0.91 Å для угловых атомов кластера. Аналогичное увеличение длины связи на 0.54 Å характерно для атомов, лежащих в основании объемного кластера Pb₅. В соответствии с геометрией кластера Pb₁₄ (9 атомов в основании, 4 атома во втором слое и 1 вершинный атом) длина связи $R_{\text{Pb-Pb}}$ также максимально выросла для атомов, лежащих в основании пирамиды (боковые на 1.06 Å и угловые на 0.95 Å).

Равновесное расстояние для всех атомов кластера Pb₄ до поверхностного слоя подложки составило $h_z = 2.17$ Å. Что касается кластера Pb₉, его атомная конфигурация после релаксации имеет выпуклую форму (см. рис. 1г). Это приводит к различным расстояниям h_z до поверхностного слоя подложки: 2.16 Å для центрального атома, 2.30 и 2.39 Å, соответственно для боковых и угловых атомов. Поверхностные атомы подложки, расположенные под кластером, могут быть представлены тремя группами: Al_{NN-4} взаимодействуют с 4 атомами Pb, Al_{NN-2} взаимодействуют с 2 атомами Pb и Al_{NN-1} взаимодействуют с 1 атомом Pb. Релаксация приводит к увеличению латеральных длин связи (~2%) для всех описанных групп атомов подложки. Вертикальная релаксация подложки имеет знакопеременный характер, эти данные представлены в табл. 1. Схемы описанных релаксационных смещений для обоих кластеров и подложки приведены на рис. 1б, 1г. Разная величина взаимодействия атомов кластера с атомами подложки групп Al_{NN-4}, Al_{NN-2} и Al_{NN-1} приводит к короблению поверхностных слоев подложки. При адсорбции кластеров свинца, независимо от их конфигурации, максимальное значение коробления структуры наблюдается в поверхностном слое подложки. Увеличение размера плоского кластера от Pb₄ до Pb₉ приводит к росту величины коробления от 0.25 до 0.37 Å. Для подповерхностного слоя подложки увеличение размера кластера приводит

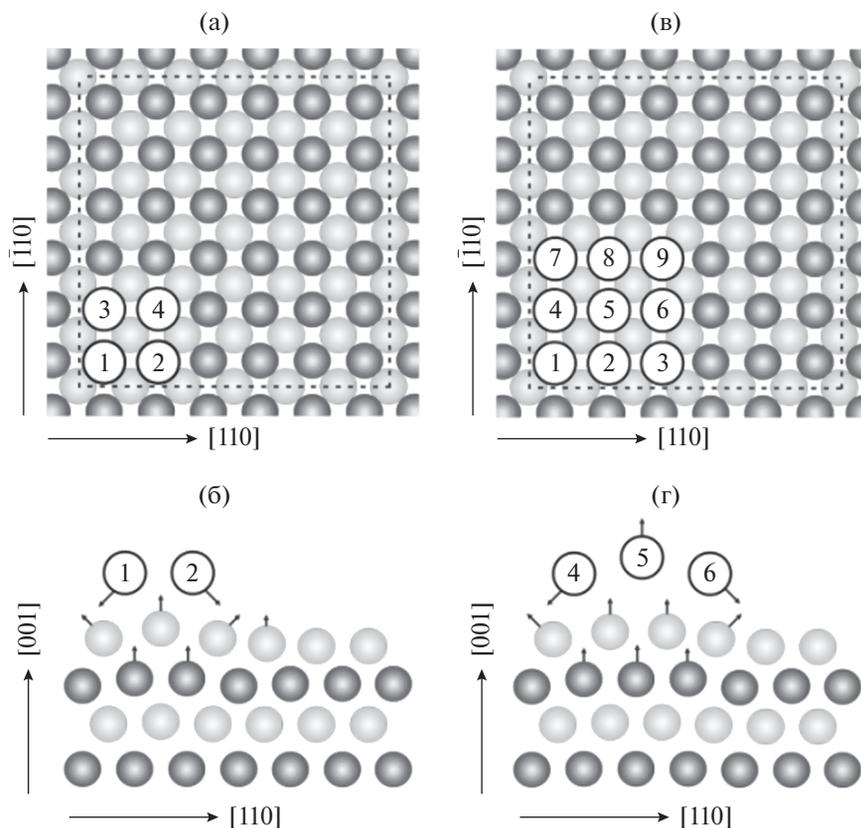


Рис. 1. Исходная геометрия адсорбированных плоских кластеров Pb_n ($n = 4, 9$). Расчетная ячейка (6×6) показана пунктиром (а, в); схемы релаксационных смещений поверхностных атомов Al и кластеров Pb_n (б, г). Темно-серые кружки – атомы Al поверхностного S-слоя, светло-серые кружки – атомы Al подповерхностного слоя (S – 1), белые кружки с цифрами – атомы Pb.

к значительному росту величины коробления (от 0.09 до 0.29 Å).

Переход к объемной атомной конфигурации приводит в Pb_5 к сокращению расстояния до поверхности подложки на 7% для всех атомов, лежащих в основании кластера. В Pb_{14} расстояние от центрального атома в основании пирамиды до ближайших атомов подложки сокращается на 2.2%, а для боковых и угловых атомов основания

это расстояние увеличивается на 1.2%. Для данного кластера сохраняется куполообразная форма основания. Перепад высот между угловыми (7, 9, 1, 3) и боковыми (6, 8, 2, 4) атомами составляет $\Delta h_z = 0.15$ Å. Латеральная релаксация подложки сохраняет знакопеременный характер. В плоскости поверхности для атомов, расположенных под центром и углами кластера, R_{Al-Al} возрастает на 7.2 и 2.25% соответственно. Направления релак-

Таблица 1. Изменение межслоевых расстояний Δ_{ij} (%) в системе $Pb_n/Al(001)$. Знаки “–” и “+” указывают на их сокращение или увеличение относительно объемного значения

$Pb_n/Al(001)$	$\Delta_{12}, \%$			$\Delta_{23}, \%$		
	Al_{NN-4}	Al_{NN-2}	Al_{NN-1}	Al_{NN-4}	Al_{NN-2}	Al_{NN-1}
Pb_4	+4.6	–3.1	–7.9	+1.6	+2.2	+2.6
Pb_5	+6.1	–3.2	–8.4	+1.7	+2.3	+2.7
Pb_9	– 2.1 (ц.) +7.9 (угл.)	–7.8 (угл.)	–10.4	+7.6 (ц.) 2.4 (угл.)	+5.1 (угл.)	+2.1
Pb_{14}	– 2.9 (ц.) +8.3 (угл.)	–8.2 (угл.)	–10.3	+8.4 (ц.) –2.8 (угл.)	+5.2 (угл.)	+2.1

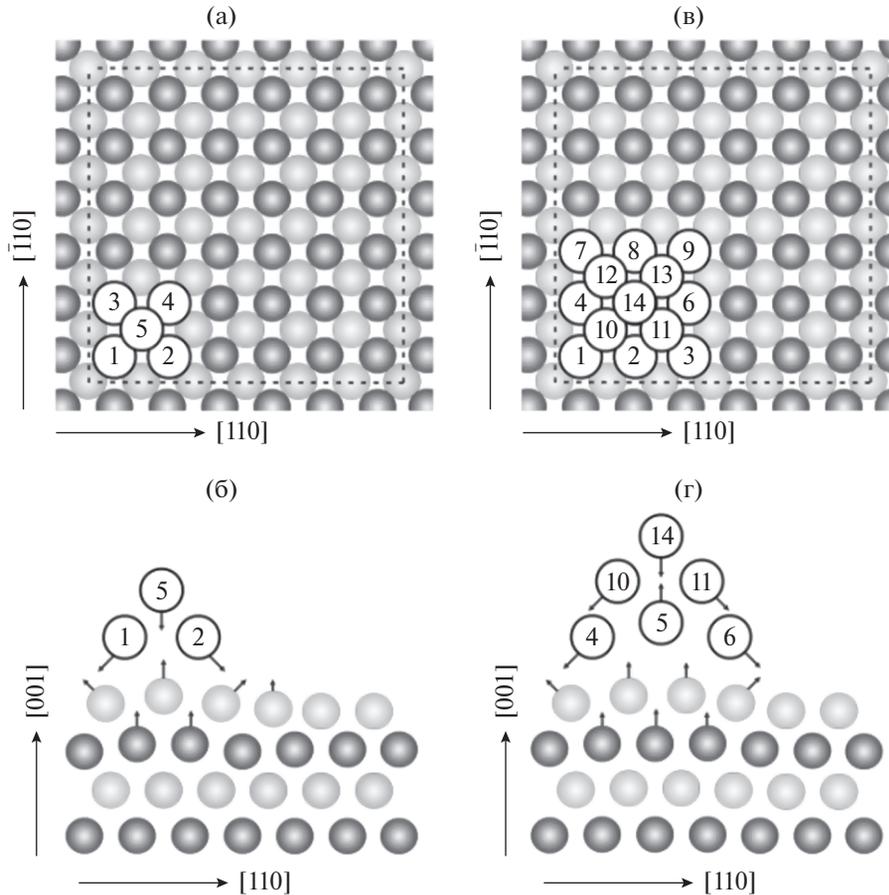


Рис. 2. Исходная геометрия адсорбированных объемных кластеров Pb_n ($n = 5, 14$) (а, в); расчетная ячейка (6×6) показана пунктиром. Схемы релаксационных смещений поверхностных атомов Al и кластеров Pb_n (б, г). Темно-серые кружки – атомы Al поверхностного S-слоя, светло-серые кружки – атомы Al подповерхностного слоя (S – 1), белые кружки с цифрами – атомы Pb.

сационных смещений для объемных кластеров и подложки приведены на рис. 2б, 2г, а величина вертикальной релаксации приведена в табл. 1. Как видно из рис. 2г и табл. 1, атомы подложки, лежащие под центральной и боковой частями кластеров, имеют разный знак вертикальной релаксации.

Таблица 2. Энергия колебаний и поляризация (в скобках) фоновых мод поверхности Al(001) в симметричных точках ЗБ. S – поверхностный слой с максимальной локализацией фоновых состояний

Энергия (мэВ) и поляризация колебательных мод			
\bar{X}			
DFT [20]	12.3 (XY)s	17.1 (Z)s	33.5 (X)s
Эксп. [21]	----	15.1 (Z)s	----
EAM	11.2 (XY)s	14.5 (Z)s	28.2 (X)s
\bar{M}			
DFT [20]	21 (XY)s	----	----
EAM	22 (XY)s	17.8 (Z)s	24 (X)s

Таким образом, анализ структурной релаксации показал, что равновесная геометрия плоского кластера, с увеличением его размерности, приобретает куполообразную форму, что отражает тенденцию к формированию островковой конфигурации. Для объемного кластера эта тенденция сохраняется и наиболее ярко проявляется в характере релаксации подложки под кластером.

Для проверки адекватности потенциалов, используемых для расчета колебательных характеристик системы $Pb_n/Al(001)$, было проведено сравнение с *ab initio* и экспериментальными значениями энергии фоновых мод чистых поверхностей взаимодействующих элементов [15, 20, 21]. В табл. 2 приведены значения энергии локализованных колебательных мод в симметричных точках двумерной ЗБ для поверхности Al(100). Как видно из таблицы, полученные значения энергии локализованных мод и их поляризация согласуются с *ab initio* расчетами и экспериментом.

Рассчитанные энергии колебательных мод для чистой поверхности Pb также находятся в хоро-

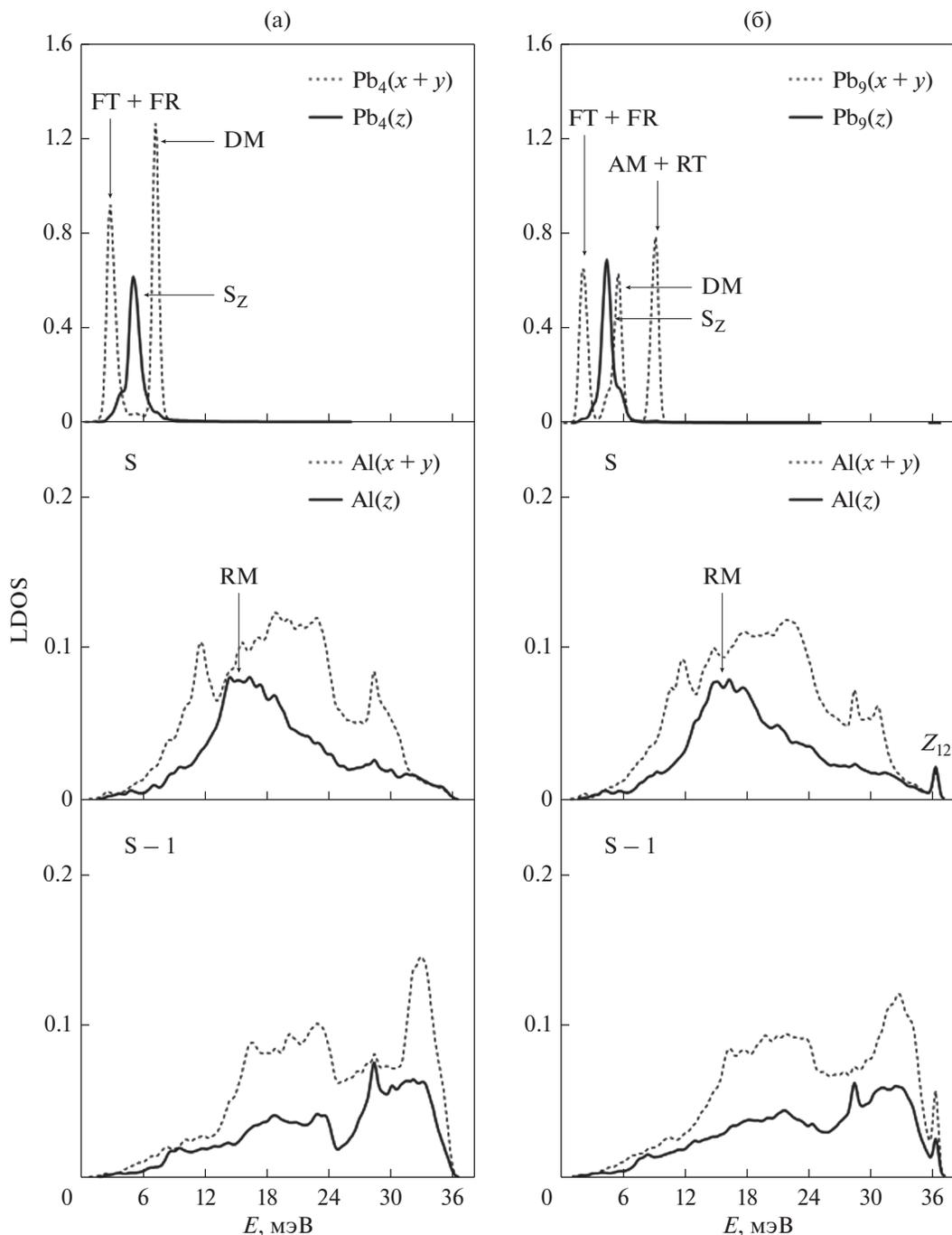


Рис. 3. Распределение локальной плотности состояний (LDOS) в системе Pb_n/Al (001) ($n = 4, 9$): (а) Pb₄/Al (001); (б) Pb₉/Al (001). S, S – 1 – поверхностный и подповерхностный слой Al (001).

шем согласии с *ab initio* расчетом [15, 22] и экспериментом [10, 14]. Так для поверхности Pb (111) энергия рэлеевской моды в точке \bar{K} двумерной зоны Бриллюэна равна 5.2 (EAM), 5.3 (*ab initio*) и 5.4 мэВ (эксперимент). Такое же согласие наблюдается в точке \bar{M} для всех локализованных колебательных мод.

При адсорбции кластера его колебательные свойства определяются трансляционной и поворотной модами (XY-поляризация), а также дипольно-активной модой, поляризованной строго перпендикулярно поверхности (Z-поляризация). На рис. 3, 4 представлены плотности колебательных состояний, локализованных на кластерах свинца и подложке. Локализованные пики соот-

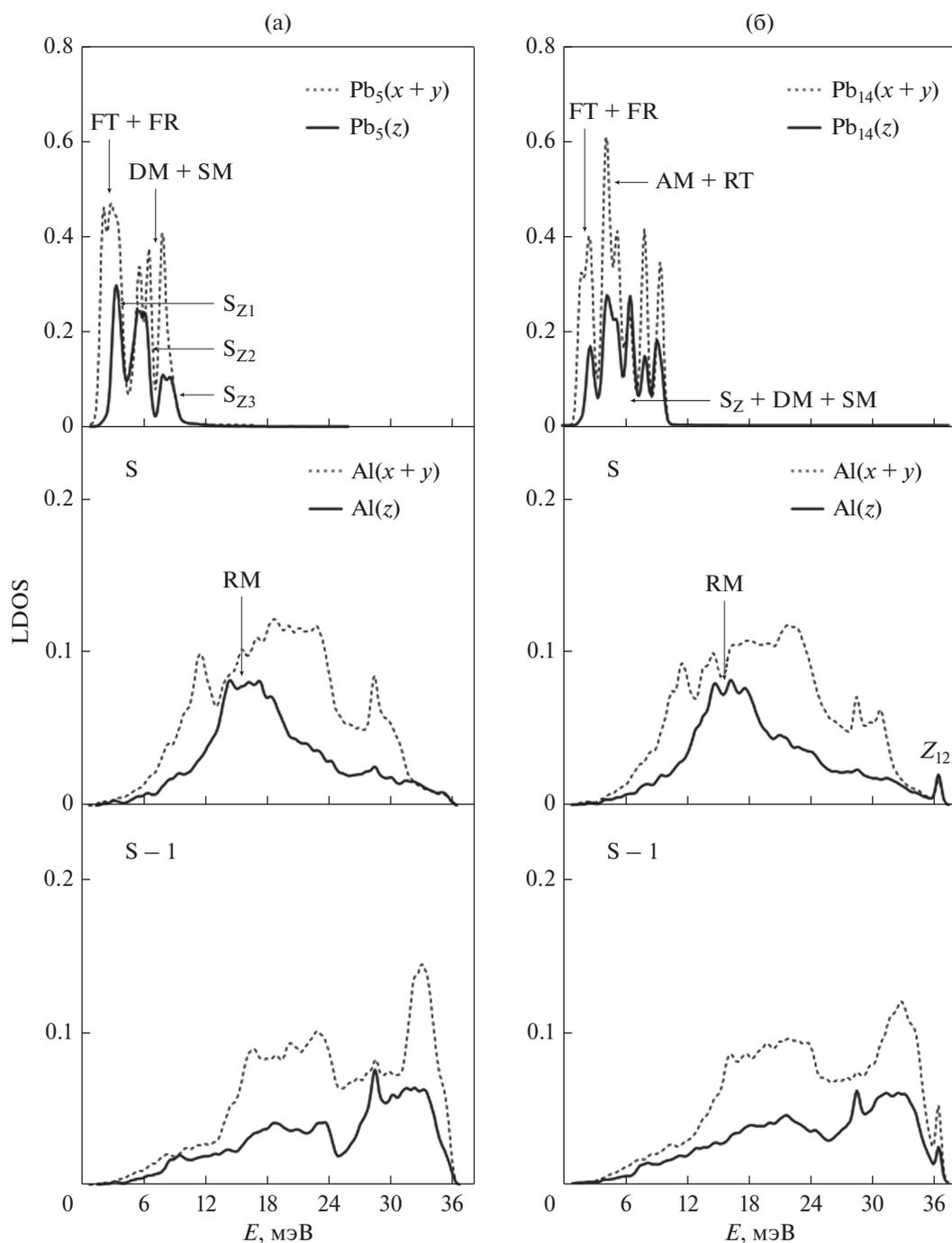


Рис. 4. Распределение локальной плотности состояний (LDOS) в системе Pb_n/Al (001) ($n = 5, 14$). (а) Pb_5/Al (001); (б) Pb_{14}/Al (001). S, S - 1 – поверхностный и подповерхностный слой Al (001).

ветствуют фундаментальным модам взаимодействия “адсорбат – подложка” и обозначены как FT (frustrated translation), FR (frustrated rotation), и S_z (stretch) – моды. Кроме этих мод, также имеются моды собственных колебаний кластера, определяемых деформационными (DM – deformation mode), симметричными (SM – symmetric mode) и антисимметричными (AM – antisymmetric mode) смещениями атомов кластера [1, 10].

Сила взаимодействия и устойчивость кластера на подложке определяются в том числе и степенью гибридизации основных мод кластера с колебательными модами подложки. Как можно видеть из рис. 3а, 3б, для плоских Pb_4 и Pb_9 кластеров степень гибридизации с колебаниями подложки незначительна. Для Pb_4 (рис. 3а) пики, соответствующие FT- и FR-модам, вырождаются, а сами они имеют низкие значения энергии: 2.5 и 2.7 мэВ соответ-

ственно. Помимо пика S_Z -моды с энергией ~ 5 мэВ имеется очень интенсивный пик при 7.1 мэВ, который соответствует собственным деформационным и оптическим колебаниям кластера. При этом колебательные моды подложки и их поляризация сохраняются, уменьшается лишь степень их локализации. Рэлеевская мода поверхности АІ (100) смещается в высокочастотную область с незначительным (~ 1.5 мэВ) повышением энергии. Высокая плотность мод в длинноволновой области отражает преимущественное взаимодействие кластера с акустическими фонами подложки. Такое поведение фонной подсистемы в Pb_4/Al (100) свидетельствует о слабой динамической устойчивости кластера к миграции по поверхности подложки и к его десорбции с поверхности. Увеличение размеров кластера до 9 атомов (рис. 3б) хотя и приводит к повышению плотности Z -мод, локализованных на кластере, однако наблюдается их энергетическое размытие. Это обусловлено не усилением гибридизации с Z -колебаниями поверхностных атомов подложки, а увеличением площади контакта. Кроме того, в высокочастотной области появляется локализованный пик собственных антисимметричных колебаний кластера, вырожденных с антифазными ротационными смещениями в плоскости поверхности его угловых и боковых атомов. Энергия этих колебаний максимальна и составляет 9.2 мэВ.

В фонном спектре подложки появляются низкочастотные и высокочастотные Z -колебания, несвойственные для чистой поверхности. При этом гибридизация низкочастотных Z -колебаний атомов подложки с FT- и FR-модами адатомов очень слабая, что лишь незначительно сказывается на их возвратном характере, который препятствует миграции адатомов по плоскости поверхности. Релаксационное усиление взаимодействия атомов поверхностного и подповерхностного слоев приводит к появлению поперечных оптических колебаний подложки. Общая картина динамики плоских кластеров Pb_4 и Pb_9 не имеет заметной размерной зависимости. Очень низкие значения энергий FT-мод и появление ротационных смещений кластера свидетельствуют о его метастабильном состоянии, с низким миграционным барьером.

На рис. 4а, 4б показано распределение плотности колебательных состояний для объемного 5-ти и 14-ти атомного кластера РЬ соответственно. Отличительной особенностью атомных колебаний кластера является равнозначное распределение плотности FT-, FR- и S_Z -мод колебаний. При этом плотность S_Z -мод возрастает за счет локализованных внутри кластерных вертикальных колебаний. Такое соотношение характеризует баланс трансляционных и вертикальных смещений кластера и его конфигурационную устойчивость. Гибридизация с Z -колебаниями поверхностных атомов

подложки повышается незначительно и не вносит заметного вклада в миграционную и десорбционную стабильность кластера. Для 5-ти атомного кластера (рис. 4а) сохраняется вырождение FT- и FR-мод, с незначительным (~ 0.1 мэВ) повышением их энергии. Два следующих пика соответствуют деформационным колебаниям, а также смешанным симметричным и антисимметричным XU -колебаниям атомов, расположенных в основании кластера. Высокочастотные оптические колебания всех атомов кластера соответствуют пику с максимальным значением энергии ~ 8 мэВ. В их LDOS имеются выраженные три пика, определяемых вертикальными смещениями разных групп атомов. Первый пик, в диапазоне энергий от 3.6 до 4.3 мэВ (рис. 4а), определяется симметричными и антисимметричными Z -колебаниями атомов, расположенных в основании кластера. Второй пик соответствует симметричным вертикальным колебаниям всех 5-ти атомов кластера. Форма пика имеет более размытый характер, поскольку в область энергий от 4.5 до 6.4 мэВ также попадают сдвиговые антисимметричные колебания. Собственные, Z -направленные колебания всех атомов кластера, имеют наименьшую локализацию и определяют третий пик в LDOS. Увеличение размера кластера до 14-ти атомов и изменение его конфигурации не приводит к появлению в подложке новых дипольно-поляризованных мод, которые отражали бы усиление межатомных взаимодействий между атомами кластера и подложкой (рис. 4б). Однако конфигурационная устойчивость кластера возрастает, что проявляется в полном вырождении всех типов собственных колебаний кластера. За счет перераспределения колебательных состояний уже по трем атомным слоям, локализация S_Z -мод понижается и пики имеют более размытый характер.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Адсорбция кластера Pb_n приводит к знаменитому характеру релаксации поверхности АІ (100), расположенной под кластером. Появляются области растяжения под центром и сжатия под угловыми атомами кластера. При этом сокращение первого межслоевого расстояния максимально под угловыми атомами кластера и составляет более 10%. Это приводит к значительному усилению взаимодействия атомов поверхностного и подповерхностного слоя и к появлению в фонном спектре подложки высокочастотных Z -колебаний, не свойственных чистой поверхности АІ (100) и расположенных выше проекции объемных колебаний алюминия. После полной релаксации всей системы Pb_n/Al (001) плоский кластер приобретает куполообразную форму, что свидетельствует о более выгодном формировании кластера по островковому типу.

Анализ атомных колебаний кластеров показывает, что адсорбция плоских кластеров Pb на чистую поверхность Al(100), вне зависимости от размеров, не приводит к формированию динамически устойчивой атомной конфигурации адсорбированного кластера. Слабая степень гибридизации с Z-колебаниями подложки и высокая плотность низкочастотных продольных колебаний кластера указывают на слабую динамическую устойчивость всей системы “плоский кластер Pb_n/Al (100)”. Адсорбированные объемные кластеры демонстрируют значительный рост динамической устойчивости атомной конфигурации самого кластера, однако на усиление динамического взаимодействия с подложкой это не оказывает заметного влияния.

Таким образом, расчет структурных и колебательных характеристик кластеров свинца на чистой поверхности Al (100), имеющих различные размеры и атомную конфигурацию, показал, что возможно формирование лишь динамически метастабильных кластерных образований.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2019-0032.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Metal Clusters at Surfaces: Structure, Quantum Properties*, Physical Chemistry. Ed. By K.-H Meiwes-Broer, Springer. 2000. 310 p.
2. Bogicevic A., Hylgaard P., Wahnström G., Lundqvist B.I. Al Dimer Dynamic on Al (111) // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 81. P. 172–175.
3. Binary Alloy Phase Diagram // Ed. by T. Massalski, ASM INTERNATIONAL, Materials Park, 1990. 3589 p.
4. Deniozou Th., Ledieu J., Fourne V., Wu D.M., Lograsso T.A., Li H.I., Diehl R.D. Aperiodic and modulated Pb films on fivefold icosahedral Al–Cu–Fe and Al (111): Tailoring the structure of Pb // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 245405–245414.
5. Argile Christine, Rhead Gordon E. Preparation and properties of binary metal monolayers: II. Pb and Sn on Al (100) // Surf. Sci. 1978. V. 78. P. 125–140.
6. Русина Г.Г., Борисова С.Д., Чулков Е.В. Атомная структура и фононы сверхтонкой пленки Pb на поверхности Al (100) // Письма в ЖЭТФ. 2014. Т. 100. С. 261–266.
7. Оура Кендзиро, Лифшиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Катаяма М. Введение в физику поверхности. 2006. М.: Наука, 490 с.
8. Borisova S.D., Ereemeev S.V., Rusina G.G., Stepanyuk V.S., Bruno P., Chulkov E.V. Vibrations of small cobalt clusters on low-index surfaces of copper: Tight-binding simulations // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 075428–075443.
9. Rusina G.G., Borisova S.D., Ereemeev S.V., Sklyadneva I.Yu., Chulkov E.V., Benedek G., Toennies J.P. Surface Dynamics of the Wetting Layers and Ultrathin Films on a Dynamic Substrate: (0.5–4) ML Pb/Cu (111) // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 22304–22317.
10. Braun J., Ruggerone P., Zhang G., Toennies J.P., Benedek G. Surface phonon dispersion curves of thin Pb films on Cu (111) // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 205423–205436.
11. Shi Z., Lowekamp J., Wynblatt P. A Study of the Pb/Al (100) Interfacial Energy // Metall. Mater. Trans. A. 2002. V. 33A. P. 2569–2572.
12. Landa A., Wynblatt P., Johnson E., Dahmen U. Computer simulation of Pb/Al interfaces // Acta Mater. 2000. V. 48. P. 2557–2563.
13. Plass R., Kellogg G.L. Surface morphology changes during Pb deposition on Cu (100): evidence for surface alloyed Cu (100)-c(2 × 2) Pb nickel // Surf. Sci. 2000. V. 470. P. 106–120.
14. Sklyadneva I.Y., Benedek G., Chulkov E.V., Echenique P.M., Heid R., Bohnen K.-P., Toennies J.P. Mode-Selected Electron-Phonon Coupling in Superconducting Pb Nanofilms Determined from He Atom Scattering // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 107. P. 095502–095506.
15. Yndurain F., Jigato M.P. First Principles Calculation of Localized Surface Phonons and Electron-Phonon Interaction at Pb (111) Thin Films // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 205501–205505.
16. Борисова С.Д., Русина Г.Г. Атомная структура и колебательные свойства поверхности Cu(111)–($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° – Cr // ФММ. 2020. Т. 121. С. 1123–1138.
17. Daw M.S., Foiles S.M., Baskes M.I. EAM: a review of theory and application // Mater. Sci. Rep. 1993. V. 9. P. 251–310.
18. Levesque D., Verlet L. Molecular dynamics and time reversibility // J. Stat. Phys. 1993. V. 72. P. 519–537.
19. Lehman G., Taut M. On the numerical calculation of the density of states and related properties // Phys. Status. Solidi B. 1972. V. 54. P. 469–477.
20. Bohnen K.-P., HO K.-M. First principles calculation of lattice relaxation and surface phonons on Al (100) // Surf. Sci. 1988. V. 207. P. 105–117.
21. Mohamed M.H., Kesmodel L.L. Surface phonon dispersion on Al (100) // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 6519–6520.
22. Sklyadneva I.Yu., Heid R., Bohnen K.-P., Echenique P.M., Chulkov E.V. Surface phonons on Pb (111) // J. Phys.: Condens. Matter. 2012. V. 24. P. 104004–4.

МОДЕЛЬ РАСПАДА СПЛАВА С ДВУМЯ МАГНИТНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ. СИСТЕМА ОЦК–FeCr

© 2021 г. И. К. Разумов^{а, *}, Ю. Н. Горностырев^{а, б}

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

^бУральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 2, Екатеринбург, 620002 Россия

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

Поступила в редакцию 06.07.2021 г.

После доработки 22.07.2021 г.

Принята к публикации 23.07.2021 г.

Сформулирована последовательная модель распада бинарного сплава ОЦК–FeCr, учитывающая конфигурационный и магнитный вклады в свободную энергию. С использованием результатов первопринципных расчетов проведено обобщение теории регулярных растворов с учетом вклада магнитной энтропии, концентрационной зависимости обменных взаимодействий и энергий смешения. Полученное выражение для свободной энергии позволило построить границы двухфазной области сплава ОЦК–FeCr в хорошем согласии с экспериментальными данными, а также предсказать положение спинодали, ниже которой при старте из однородного состояния следует ожидать формирования высокодисперсных состояний.

Ключевые слова: спинодальный распад, магнетизм, первопринципная параметризация, подход Огу-чи, теорема Гелмана–Фейнмана

DOI: 10.31857/S0015323021110127

1. ВВЕДЕНИЕ

Бинарный сплав Fe–Cr является основой многих важных промышленных сталей, особенно в ядерной энергетике, где требуется высокая радиационная и коррозионная стойкость [1, 2]. Установлено, что в ферромагнитном состоянии сплав Fe–Cr с низким содержанием Cr (менее 12 ат. %) демонстрирует аномальную фазовую стабильность [3–6]. С другой стороны, в системе Fe–Cr существует широкая область несмешиваемости, внутри которой сплав распадается на фазы с высоким и низким содержанием хрома [3, 7], что может вызывать охрупчивание стали [8].

Для сохранения и улучшения эксплуатационных свойств сплава используют добавки легирующих элементов Ni, Mn, Mo, Co и др. Так, трехкомпонентный сплав Fe–Cr–Co демонстрирует высокую коррозионную стойкость, пластичность и термическую стабильность магнитных свойств. При этом высокие магнитные свойства этого сплава достигаются в высокодисперсном состоянии, которое формируется в результате спинодального распада однородного состояния на ферромагнитную фазу α_1 , обедненную Cr, и парамагнитную фазу α_2 , обогащенную Cr [9].

Для выбора оптимального состава и режимов термообработки, обеспечивающих требуемые свойства сплавов, необходимо глубокое понимание фи-

зических механизмов, определяющих формирование и стабильность их структурного состояния. Энтальпия смешения сплава Fe–Cr в пара- и ферромагнитном состояниях была рассчитана в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) в работах [4, 10, 11]. Было показано, что энергия смешения бинарного сплава Fe–Cr существенно зависит от концентрации хрома. По данным первопринципных расчетов, при переходе от пара- к ферромагнитному состоянию энтальпия смешения возрастает примерно в 1.5 раза (при концентрации хрома 50%), а при концентрации хрома менее 10%, напротив, снижается и становится отрицательной [4, 10]. Как было показано в работе [12], аномальное поведение энтальпии смешения может быть объяснено в рамках модели, учитывающей температурную зависимость магнитного вклада.

Таким образом, теория распада в системе Fe–Cr должна учитывать магнитные и решеточные степени свободы, а также их взаимное влияние. В результате эффективные потенциалы межатомных взаимодействий (а значит, энергия смешения и температура Кюри) должны зависеть от концентрации компонент. Кроме того, необходимо принимать во внимание ближний магнитный порядок при температуре выше температуры Кюри (см. обсуждение в [13]) и вклад магнитной

энтропии, который не является пренебрежимо малым [14].

На данный момент отсутствует последовательная теория, учитывающая перечисленные особенности сплава. Взаимное влияние магнитного и химического упорядочения в бинарных сплавах в рамках феноменологического подхода активно обсуждали в ряде работ (см. обзорную статью [15]). Предложенные подходы позволили рассмотреть качественные особенности взаимодействия между магнитной и химической подсистемами, но оказались недостаточными для количественного описания термодинамики рассматриваемых сплавов.

В последнее время теоретические представления о распаде сплавов, содержащих магнитные компоненты, получили дальнейшее развитие [13, 16–19] благодаря появлению новых экспериментальных данных и результатов первопринципных расчетов. В [16] обсуждается роль магнетизма в распаде сплавов Fe–Cr. В работах [17, 18] использование метода магнитных кластерных разложений позволило предложить последовательный подход к описанию термодинамики и кинетики распада сплава Fe–Cr. В [19] было обращено внимание, что использование рассчитанных *ab initio* энергий смешения приводит к значительному завышению температуры распада. Для решения этой проблемы авторы [19] предложили использовать концентрационно-зависящую энергию смешения, что позволило получить кривую растворимости в согласии с экспериментом. Переход к зависящим от концентрации взаимодействиям использовали также в работе [13] для описания распада в бинарном сплаве с одним магнитным компонентом (ОЦК–FeCu).

Следует отметить, что граница двухфазной области сплава ОЦК–FeCr при повышенных температурах успешно вычисляется [20] методами теоретической термодинамики, реализованными в CALPHAD, однако до сих пор остается дискуссионным вопрос о ненулевой растворимости хрома в пределе $T = 0$ К [21], где экспериментальные данные крайне противоречивы.

В данной работе мы формулируем модель распада сплава с двумя магнитными компонентами, которая устраняет недостатки предшествующих подходов и учитывает магнитные вклады в энтальпию и энтропию системы. Параметризация модели выполнена с использованием результатов первопринципных расчетов. Мы показываем, что учет концентрационной зависимости эффективных взаимодействий и обменных параметров критически важен для корректного описания фазовых равновесий в системе Fe–Cr.

2. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ СМЕШЕНИЯ СПЛАВА С ДВУМЯ МАГНИТНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

Энтальпия смешения сплава имеет вид:

$$H_{\text{mix}}(T, \{c_\alpha\}) = H(T, \{c_\alpha\}) - E_\alpha^{\text{pure}}(T)c_\alpha, \quad (1)$$

где $H(T, \{c_\alpha\})$ – энтальпия сплава, $E_\alpha^{\text{pure}}(T)$ и c_α – энергия чистого компонента α и его атомная концентрация, $\alpha = \{\text{Fe}, \text{Cr}\}$. Здесь и далее для краткости принимаем, что по повторяющимся индексам в произведениях производится суммирование.

Представим $H_{\text{mix}}(T, \{c_\alpha\})$ в виде суммы парамагнитного (PM) и магнитного вкладов:

$$H_{\text{mix}}(T, \{c_\alpha\}) = H_{\text{mix}}^{\text{PM}}(\{c_\alpha\}) + H_{\text{mix}}^{\text{magn}}(T, \{c_\alpha\}). \quad (2)$$

Энтальпию смешения в PM состоянии примем в соответствии со стандартной моделью регулярного твердого раствора [22]:

$$H_{\text{mix}}^{\text{PM}} = -v_{\text{FeCr}}^{\text{PM}} c_{\text{Cr}} c_{\text{Fe}}, \quad (3)$$

где $v_{\text{FeCr}}^{\text{PM}}$ – энергия смешения компонент в PM состоянии.

Магнитный вклад в энтальпию смешения запишем в гейзенберговском виде:

$$H_{\text{mix}}^{\text{magn}} = J_{\alpha\alpha}^0 Q_{\alpha\alpha}^0 c_\alpha - J_{\alpha\alpha} Q_{\alpha\alpha} c_\alpha^2 - 2J_{\text{FeCr}} Q_{\text{FeCr}} c_{\text{Fe}} c_{\text{Cr}}, \quad (4)$$

где J_{FeCr} – магнитная обменная энергия между атомами Fe и Cr, зависящая от локальных концентраций компонентов; $Q_{\alpha\beta} = \langle \mathbf{m}_\alpha \mathbf{m}_\beta \rangle / (|m_\alpha| |m_\beta|)$ – коррелятор магнитных моментов ближайших соседей атомов сорта α и β ; $J_{\alpha\alpha}^0 = J_{\alpha\alpha}(c_\alpha = 1)$, $Q_{\alpha\alpha}^0 = Q_{\alpha\alpha}(T, c_\alpha = 1)$. Заметим, что в силу определения величина коррелятора изменяется в пределах $-1 < Q_{\alpha\beta} < 1$, а абсолютные значения магнитных моментов включены в определение обменных энергий $J_{\alpha\beta}$. Одним из возможных обобщений используемого здесь метода среднего поля [23] является кластерное разложение [24]; его распространение на случай сплава с магнитными компонентами (magnetic cluster expansion, MCA) рассматривали в работах [25, 26]. Здесь мы ограничимся приближением среднего поля, однако эффективные взаимодействия в сплаве будем считать зависящими от локальной концентрации.

Линейные по концентрациям калибровочные вклады в формуле (4) не оказывают влияния ни на термодинамику, ни на кинетику превращений, но обеспечивают согласие формул с определением “энтальпии смешения” (1). Они соответствуют магнитным энергиям чистых компонентов, взятых в соответствующих пропорциях. Заметим, что немагнитные части энергий чистых компонентов вошли в определение $H_{\text{mix}}^{\text{PM}}$ (3).

Далее упростим (2)–(4) подстановкой вида $c_{Fe}^2 = c_{Fe}(1 - c_{Cr})$. В результате имеем:

$$H_{mix} = -v_{FeCr}c_{Cr}c_{Fe} + J_{\alpha\alpha}^0 Q_{\alpha\alpha}^0 c_{\alpha} - J_{\alpha\alpha} Q_{\alpha\alpha} c_{\alpha}, \quad (5)$$

где

$$v_{FeCr}(T) = v_{FeCr}^{PM} + J_{FeCr}^{mix}(T), \quad (6)$$

$$J_{FeCr}^{mix} = 2J_{FeCr} Q_{FeCr} - J_{FeFe} Q_{FeFe} - J_{CrCr} Q_{CrCr}. \quad (7)$$

Корреляторы спинов $Q_{\alpha\alpha}$ вычислим, используя модель Огучи, которую применяют для описания ближнего магнитного порядка в ферро- и антиферромагнетиках, состоящих из атомов одного сорта [14, 27]. В этом подходе используется приближение парных кластеров, в котором взаимодействие каждого спина с одним из соседей учитывается точно, а взаимодействие с остальными $z - 1$ спинами заменяется эффективным полем Вейса (z – координационное число). Здесь мы обобщаем модель Огучи на случай сплава и принимаем, что коррелятор спинов связан с полем Вейса, действующим на выделенную пару спинов:

$$Q_{\alpha\alpha} = \frac{(2\text{ch}[h_W^{(\alpha)}] + 1) - 3\exp[-2j_{\alpha\alpha}]}{(2\text{ch}[h_W^{(\alpha)}] + 1) + \exp[-2j_{\alpha\alpha}]}, \quad (8)$$

$$h_W^{(\alpha)} = H_W^{(\alpha)}/kT, \quad j_{\alpha\alpha} = J_{\alpha\alpha}/(zkT), \quad (9)$$

где $H_W^{(\alpha)}$ – поле Вейса вокруг атома сорта α . В данной работе мы ограничиваемся анализом состояний сплава FeCr существенно выше температуры Нееля хрома $T_N = 311$ К, полагая, что в этом случае ближний антиферромагнитный порядок отсутствует либо является пренебрежимо малым при любых концентрациях. Поэтому эффективные поля Вейса вокруг атомов каждого из сортов могут быть определены без учета различия магнитных подрешеток:

$$\frac{z}{z-1} H_W^{(\alpha)} = J_{\alpha\beta} c_{\beta} \sigma_{\beta}, \quad (10)$$

где σ_{α} – среднее значение приведенного магнитного момента ($0 < \sigma_{\alpha} < 1$) атома сорта α , соответствующее заданным локальным концентрациям компонентов и зависящее от температуры. Формула (10) пренебрегает соответствующими парными корреляциями, так что величины σ_{α} можно считать независимыми от того, вокруг атома какого сорта они вычислены. Величины σ_{α} определяются из системы трансцендентных уравнений:

$$\sigma_{\alpha}(T) = \frac{2\text{sh}[h_W^{(\alpha)}]}{\exp[-2j_{\alpha\alpha}] + 1 + 2\text{ch}[h_W^{(\alpha)}]}. \quad (11)$$

Используя формулы (8)–(11), можно найти $Q_{\alpha\alpha}$, однако значения корреляторов спинов разных сортов $Q_{\alpha\beta}$ остаются неопределенными. Заметим, что

если пренебречь различием ближнего и дальнего магнитного порядка (что является адекватным приближением ниже температуры Кюри), $Q_{\alpha\beta}$ и σ_{α} связаны очевидным образом:

$$Q_{\alpha\alpha} = \sigma_{\alpha}^2, \quad Q_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha} \sigma_{\beta}. \quad (12)$$

В этом случае

$$Q_{\alpha\beta} = \text{sign}(\sigma_{\alpha})\text{sign}(\sigma_{\beta})\sqrt{|Q_{\alpha\alpha}Q_{\beta\beta}|}. \quad (13)$$

Разумно предположить, что формула (13) является разумным приближением для $Q_{\alpha\beta}$ даже в том случае, когда величины $Q_{\alpha\alpha}$ рассчитаны с учетом ближнего магнитного порядка выше температуры Кюри.

Из формул (6)–(13) следует, что в рамках рассматриваемой модели магнетизм приводит прежде всего к изменению энергии смещения $v_{\alpha\beta}$, причем последняя оказывается зависящей от температуры и концентраций компонентов в силу принятой формы корреляторов (8), (12) с полями Вейса (10).

Далее определим свободную энергию смешения, которая кроме энтальпии смешения (5) включает вклады конфигурационной энтропии S_{mix}^{conf} и магнитной энтропии S_{mix}^{magn} :

$$G_{mix}(T, \{c_{\alpha}\}) = G_{mix}^{PM} + G_{mix}^{magn}; \quad (14)$$

$$G_{mix}^{PM} = H_{mix}^{PM} - TS_{mix}^{conf}; \quad (15)$$

$$G_{mix}^{magn} = H_{mix}^{magn} - TS_{mix}^{magn}. \quad (16)$$

Конфигурационную энтропию определим в рамках модели регулярного твердого раствора:

$$S_{mix}^{conf} = -kc_{\alpha} \ln c_{\alpha}. \quad (17)$$

Для учета вклада магнитной энтропии используем подход [14, 28], в котором свободная энергия вычисляется из энтальпии с привлечением теоремы Гелмана–Фейнмана. В результате имеем:

$$G_{mix}^{magn} = c_{\alpha} \int_0^{J_{\alpha\alpha}^0} Q_{\alpha\alpha}^0 dJ_{\alpha\alpha} - c_{\alpha} \int_0^{J_{\alpha\alpha}} Q_{\alpha\alpha} dJ_{\alpha\alpha} - c_{Cr}c_{Fe} J_{FeCr}^{mix}, \quad (18)$$

$$I_{\alpha\beta}^{mix} = 2 \int_0^{J_{\alpha\beta}} Q_{\alpha\beta} dJ_{\alpha\beta} - \int_0^{J_{\alpha\alpha}} Q_{\alpha\alpha} dJ_{\alpha\alpha} - \int_0^{J_{\beta\beta}} Q_{\beta\beta} dJ_{\beta\beta}. \quad (19)$$

Существенно выше температуры Кюри, когда корреляция соседних спинов пренебрежимо мала, из (18) имеем $G_{mix}^{magn} \approx 0$, а выражение (14) сводится к свободной энергии смешения бинарного сплава в стандартной модели регулярного твердого раствора [22].

Таблица 1. Параметры модели (в эВ/ат.), полученные подгонкой энтальпии смешения к *ab initio* расчетам [10]

c_{Cr}	H_{mix}^{PM}	v_{FeCr}^{PM}	H_{mix}^{FM}	v_{FeCr}^{FM}	$J_{FeCr}^{mix(FM)} = v_{FeCr}^{FM} - v_{FeCr}^{PM}$	$J_{FeCr} = -(J_{FeCr}^{mix(FM)} + J_{FeFe} + J_{CrCr})/2$
0.5	0.070	-0.28	0.095	-0.38	-0.10	-0.01

3. ПАРАМЕТРИЗАЦИЯ МОДЕЛИ

3.1. Приближение независящих от концентраций параметров

Для чистого компонента α обменная энергия связана с температурой Кюри соотношением $kT_C^{(\alpha)}(c_\alpha = 1) = qJ_{\alpha\alpha}$ [29]. Согласно результатам первопринципных расчетов, обменная энергия в чистом железе равна $J_{FeFe} = 0.18$ эВ/ат. [30]. Отсюда, учитывая экспериментально известное значение температуры Кюри, $T_C^{(Fe)} = 1043$ К, получаем значение поправочного коэффициента $q \approx 0.5$.

Величину J_{CrCr} определим, следуя [11] и полагая, что для температуры Нееля хрома справедливо аналогичное соотношение, $kT_N = -qJ_{CrCr}$. Отсюда с учетом экспериментального значения $T_N = 311$ К, имеем $J_{CrCr} = -0.054$ эВ/ат.

Оставшиеся неизвестные v_{FeCr}^{PM} , J_{FeCr} определим, используя результаты первопринципных расчетов энтальпии смешения [10] в пара- ($Q_{\alpha\beta} = 0$) и ферромагнитном состояниях и формулы (6), (7). Сначала, принимая концентрации компонент Fe и Cr равными 0.5 и $Q_{\alpha\beta} = 0$ в парамагнитном состоянии, находим v_{FeCr}^{PM} . Затем для ферромагнитного состояния, учитывая определенные выше величины $J_{\alpha\alpha}$, находим J_{FeCr} . Для этого в формуле (7) в качестве $Q_{\alpha\beta}$ должны быть взяты значения соответствующих корреляторов при $T = 0$ К. В этом случае $Q_{FeFe} = 1$. Известно, что коррелятор Q_{CrCr} при $T = 0$ К изменяет знак при некоторой концентрации хрома [16]. При низкой концентрации хрома спины хрома ориентируются противоположно спинам железа ($Q_{FeCr} = -1$), и, следовательно, оказываются сонаправлены относительно друг друга, так что $Q_{CrCr} = 1$. Полученные результаты оценок приведены в табл. 1. Заметим, что при высокой концентрации хрома сплав становится антиферромагнитным и $Q_{CrCr} = -1$, что не учитывается в данном приближении.

Из сравнения с экспериментальными данными следует, что значение v_{FeCr}^{PM} завышено (по абсолютной величине), что может быть связано, с неучтенным вкладом колебательной энтропии в свободную энергию сплава. Согласно [11, 31], энергия смешения сплава Fe–Cr описывается эмпирической формулой

$$v_{FeCr}^{(exp)} = -0.26(1 - 0.000467T) \text{ (эВ/ат.)}. \quad (20)$$

Отсюда получаем в ферромагнитном состоянии ($T = 0$ К) $v_{FeCr}^{FM(exp)} = -0.26$ эВ/ат., а в парамагнитном состоянии ($T \sim 1200$ К) $v_{FeCr}^{PM(exp)} = -0.11$ эВ/ат.

Заметим, что положение купола двухфазной области в модели регулярного твердого раствора [22] определяется соотношением:

$$kT_{binod} = v_{FeCr}^{PM}(1 - c_{Cr})/\ln[c_{Cr}/(1 - c_{Cr})], \quad (21)$$

так что при выборе $v_{FeCr}^{PM} = -0.11$ эВ/ат. получаем $T_{binod} \sim 650$ К, в то время как вершина купола двухфазной области $\alpha_1 + \alpha_2$ на фазовой диаграмме сплава Fe–Cr в отсутствие упорядоченной σ -фазы [7, 32] находится при $T_{binod} \sim 800$ К. Логично допустить, что повышение температуры распада на 150–200 градусов по сравнению с оценкой, основанной на v_{FeCr}^{PM} , обусловлено наличием магнитного порядка, который при этой температуре является существенным. Далее мы используем эмпирическое значение $v_{FeCr}^{PM} = -0.11$ эВ/ат., в то время как остальные параметры берутся из табл. 1. Энтальпия смешения сплава FeCr в приближении независящих от концентраций параметров показана пунктирными линиями на рис. 1. Видно, что рассматриваемое приближение хорошо описывает парамагнитное состояние, но не воспроизводит особенности поведения H_{mix} при малых концентрациях хрома в ферромагнитном состоянии.

3.2. Концентрационная зависимость энергий смешения и магнитных обменных энергий

Приближение независящих от концентраций энергетических параметров не позволяет учесть смену знака энергии смешения при пониженных температурах в области концентраций хрома менее 10%, благодаря чему разбавленный сплав Fe–Cr должен оставаться устойчивым при низких температурах [4, 10, 11].

В работе [10] энтальпия смешения H_{mix} системы Fe–Co–Cr рассчитана методом ЕМТО-СРА в пара- и ферромагнитном состояниях для произвольных концентраций компонент. Этих данных недостаточно для параметризации представленной модели, так как для определения H_{mix} на промежуточных температурах должны быть известны все $J_{\alpha\beta}$ (см. формулу (7)). В работе [33] значения обменных энергий J_{FeFe} , J_{CrCr} , J_{FeCr} рассчитаны

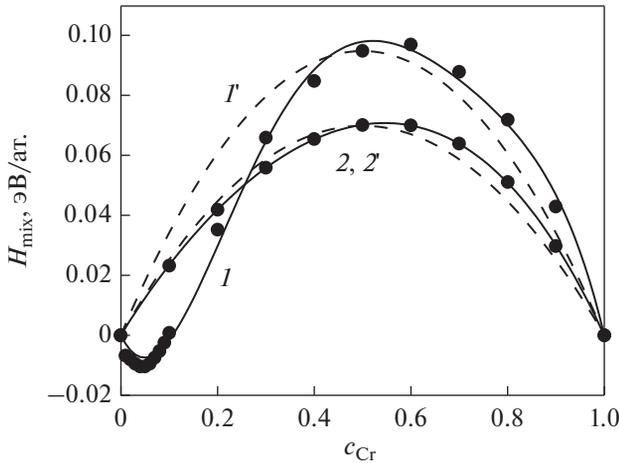


Рис. 1. Энтальпия смешения бинарного сплава FeCr в ферро- (1) парамагнитном (2) состоянии как функция концентрации хрома. Кружками обозначены результаты *ab initio* расчета [10], сплошные линии соответствуют аппроксимации расчетных данных полиномами (22), пунктирные линии 1', 2' построены в приближении независимых от концентраций параметров (табл. 1).

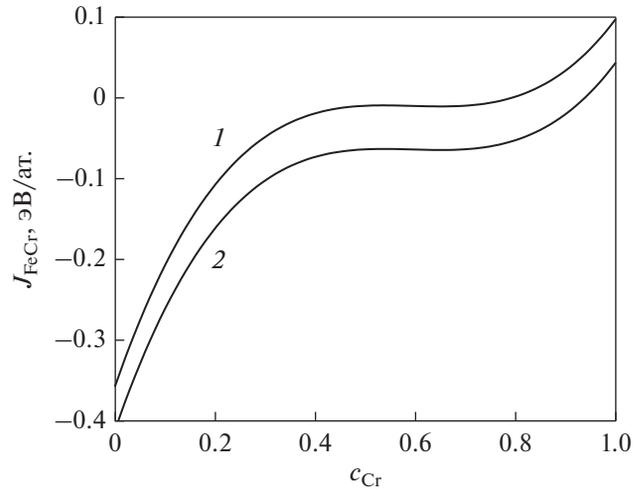


Рис. 2. Обменная энергия $J_{\text{FeCr}}(c_{\text{Cr}})$ на основе данных первопринципных расчетов [10] и формулы (27) при выборе $Q_{\text{CrCr}} = 1$ (кривая 1) и $Q_{\text{CrCr}} = -1$ (кривая 2).

при концентрации хрома менее 30 ат. %, однако неизвестно их поведение при больших концентрациях. Мы ограничимся приближением, в котором $J_{\alpha\alpha}$ не зависит от концентрации компонент. В пользу такого упрощения свидетельствует тот факт, что зависимость J_{FeCr} от концентрации хрома более сильно выражена по сравнению с J_{CrCr} и особенно по сравнению с J_{FeFe} [33]. Предлагаемую далее параметризацию следует понимать как переход к эффективной обменной энергии J_{FeCr} , которая содержит в себе неучтенную концентрационную зависимость обменных энергий.

Результаты первопринципных расчетов [10] для энтальпии смешения сплава Fe–Cr в ферро- и парамагнитном состояниях аппроксимируем полиномами вида $A_n^{\text{FM(PM)}} c_{\alpha}^{n-1}$ (см. рис. 1), где n принимает значения от 1 до 4:

$$H_{\text{mix}}^{\text{FM(PM)}} = A_n^{\text{FM(PM)}} c_{\text{Cr}}^{n-1} c_{\text{Cr}} (1 - c_{\text{Cr}}) \quad (22)$$

с коэффициентами $A_n^{\text{FM(PM)}}$ (эВ/ат.):

$$\mathbf{A}^{\text{FM}} = (-0.33, 3.68, -6.28, 3.60), \quad (23)$$

$$\mathbf{A}^{\text{PM}} = (0.26, -0.03, 0.15, -0.03). \quad (24)$$

Из уравнения (22) имеем:

$$V_{\text{FeCr}}^{\text{PM}} = B_n c_{\text{Cr}}^{n-1}, \quad (25)$$

где $B_n = -A_n^{\text{PM}}$. Для согласования с эмпирическими данными примем $B_1 = -0.0917$ эВ/ат., что соответствует внесению поправки (той же величине,

что и в разд. 3.1) в нулевой по концентрации хрома вклад в энергию $V_{\text{FeCr}}^{\text{PM}}$.

Магнитный вклад в энергию смешения в ферромагнитном состоянии

$$J_{\text{FeCr}}^{\text{mix(FM)}} = (A_{nl}^{\text{PM}} - A_{nl}^{\text{FM}}) c_{\text{Cr}}^{n-1}. \quad (26)$$

Наконец, обменная энергия разноименных атомов вычисляется с использованием формулы (7) при $T = 0$ К. Поскольку предлагаемая модель не учитывает антиферромагнитный фазовый переход при $T_N = 311$ К, как и в предыдущем разделе для расчета J_{FeCr} является предпочтительным выбор $Q_{\text{FeFe}} = 1$, $Q_{\text{CrCr}} = 1$, $Q_{\text{FeCr}} = -1$, что позволяет наиболее адекватно описать поведение J_{FeCr} при небольших концентрациях хрома. В результате имеем:

$$J_{\text{FeCr}} = -\left(J_{\text{FeCr}}^{\text{mix(FM)}} + J_{\text{FeFe}} + J_{\text{CrCr}}\right)/2. \quad (27)$$

На рис. 2 приведены результаты расчета J_{FeCr} при выборе $Q_{\text{CrCr}} = 1$ (кривая 1) и $Q_{\text{CrCr}} = -1$ (кривая 2). Можно видеть, что концентрационная зависимость J_{FeCr} оказывается весьма сильной, так что при анализе роли магнетизма в распаде пренебрегать ею недопустимо. При этом выбор значения Q_{CrCr} в целом незначительно сказывается на величине и качественном поведении J_{FeCr} .

3.3. Температурные зависимости $Q_{\alpha\alpha}$

На рис. 3 представлены температурные зависимости корреляторов $Q_{\alpha\alpha}$ и соответствующих средних значений приведенных магнитных моментов σ_{α} , построенные по формулам (8), (11) с учетом концентрационной зависимости J_{FeCr} (рис. 2) при различном составе сплава. Общей особенностью

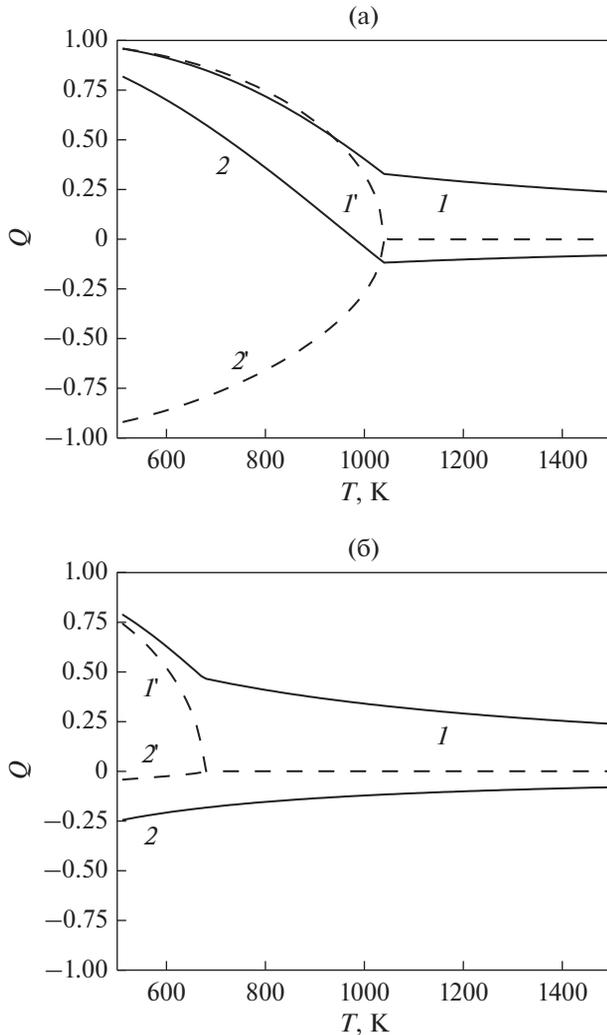


Рис. 3. Температурные зависимости корреляторов Q_{FeFe} (1), Q_{CrCr} (2) и соответствующие средние значения приведенных магнитных моментов σ_{Fe} (1'), σ_{Cr} (2') при $c_{Cr} = 0.1$ (а), $c_{Cr} = 0.4$ (б).

оказывается тот факт, что подсистемы атомов двух сортов имеют общую температуру Кюри T_C (при которой достигается $\sigma_\alpha = 0$). При $T = T_C$ корреляторы $Q_{\alpha\alpha}$ имеют точку излома, и при $T > T_C$ остаются отличными от нуля, что соответствует сохранению ближнего магнитного порядка. Коррелятор Q_{CrCr} положителен при низких температурах и невысоких концентрациях хрома (рис. 3а, кривая 2), и отрицателен в остальных случаях. При этом приведенные магнитные моменты хрома σ_{Cr} и железа σ_{Fe} направлены противоположно в любом случае (ср. кривые 1' и 2' на рис. 3).

4. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЙ СПЛАВА Fe–Cr

Границы области фазовой неустойчивости определяются из системы уравнений, описыва-

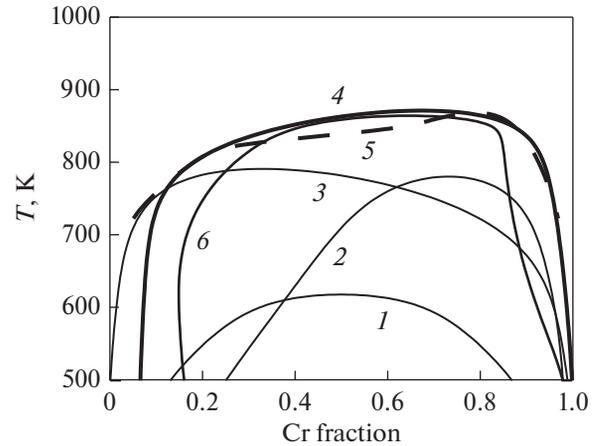


Рис. 4. Кривая растворимости бинарного сплава Fe–Cr: 1 – в отсутствие магнитного вклада в свободную энергию, при независимой от концентрации энергии смешения ($v_{FeCr} = -0.11$ эВ/ат.); 2 – в отсутствие магнитного вклада, с зависящей от концентрации энергией смешения; 3 – в приближении независимых от концентраций энергетических параметров; 4 – с учетом зависимости энергетических параметров от концентраций компонентов; 5 – экспериментальная кривая растворимости по данным [34]; 6 – рассчитанная спиновальная кривая с учетом концентрационной зависимости параметров.

ющей равенство химических потенциалов компонент в образующихся фазах (условие фазового равновесия) [22]:

$$\left. \frac{\partial G_{\text{mix}}}{\partial c_\alpha} \right|_{(1)} = \left. \frac{\partial G_{\text{mix}}}{\partial c_\alpha} \right|_{(2)} = \frac{G_{\text{mix}}^{(2)} - G_{\text{mix}}^{(1)}}{c_\alpha^{\text{equiv}(2)} - c_\alpha^{\text{equiv}(1)}}. \quad (28)$$

На рис. 4 приведены результаты расчета кривой растворимости бинарного сплава Fe–Cr в различных рассмотренных выше приближениях (кривые 1–4) в сравнении с экспериментальными данными (кривая 5). Для корректного сравнения с экспериментом, при анализе распада твердого раствора $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$ исключается из рассмотрения упорядоченная σ -фаза и связанные с ней двухфазные области $\alpha_1 + \sigma$ и $\alpha_2 + \sigma$ на диаграмме.

Наилучшее согласие с экспериментом достигается при учете концентрационной зависимости параметров (кривая 4). При температурах ниже 700 К модель предсказывает аномальное повышение растворимости хрома, обусловленное сменой знака энергии смешения. Последний факт не имеет надежного экспериментального подтверждения [21], потому что известные экспериментальные данные относятся к более высоким температурам (кривая 5), и становятся крайне противоречивыми при пониженных температурах.

Для понимания морфологических особенностей выделений, формирующихся при распаде сплава, полезно также рассмотреть спиноваль

(рис. 4, кривая б), которая ограничивает сверху область абсолютной неустойчивости однородного состояния. Согласно определению [22], внутри спинодальной области свободная энергия сплава является выпуклой функцией концентрации:

$$\frac{\partial^2 G_{\text{mix}}(c_{\text{Cr}})}{\partial c_{\text{Cr}}^2} < 0, \quad (29)$$

так что сплав оказывается неустойчив относительно флуктуаций состава. Между спинодалью и кривой растворимости распад может реализоваться после инкубационного периода, по механизму зарождения и роста выделений. Хотя в реальном сплаве переход от режима абсолютной неустойчивости к режиму зарождения и роста выделений при вариации температуры или состава реализуется плавно, без физически выделенной линии [35], спинодаль является ясным качественным ориентиром, позволяющим оценить склонность однородного сплава к распаду. Спинодаль, построенная в рамках развиваемой модели (рис. 4, кривая б), оказывается достаточно близка к спинодали, найденной экспериментально [36].

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предложена последовательная модель для описания распада сплава с двумя магнитными компонентами, которая представляет собой обобщение теории регулярных растворов с учетом концентрационной зависимости энергий смешения и обменных параметров. В отличие от предложенных ранее подходов (см. обсуждение в [15]), мы учитываем различие в поведении корреляционных функций магнитных моментов атомов разных сортов. Последнее особенно важно для сплава FeCr, где корреляционные функции Q_{FeFe} и Q_{FeCr} имеют разный знак, что делает недопустимым использование приближения вида $Q_{\text{off}} = Q$. Кроме того, модель учитывает ближний магнитный порядок выше температуры Кюри, что является необходимым для корректного описания предела растворимости в сплавах с магнитными компонентами [13].

Для определения вклада магнитной энтропии в свободную энергию сплава мы использовали теорему Гелмана–Фейнмана [28]. В предложенной модели этот вклад является несущественным при малых концентрациях примеси (<5 ат. %), однако становится важным при анализе условий устойчивости однородного сплава при больших концентрациях.

Параметризация модели была выполнена с использованием результатов первопринципных расчетов [10, 11, 33]. Однако использование рассчитанного значения энергии смешения $V_{\text{FeCr}}^{\text{PM}}$ привело бы к завышению стартовой температуры распада примерно вдвое; аналогичный вывод был сделан также в работе [19]. Можно предположить,

что причиной этого является неучтенный вклад колебательной энтропии в свободную энергию сплава, роль которой в системе Fe–Cr может быть велика [37]. В рамках развиваемой модели вклад колебательной энтропии был обеспечен переходом к эффективному значению параметра $V_{\text{FeCr}}^{\text{PM}}$, согласованному с экспериментальными данными.

Полученные границы растворимости и спинодального распада в системе Fe–Cr (рис. 4) находятся в хорошем согласии с известными экспериментальными данными [34, 36]. При этом корректный учет магнитных вкладов в свободную энергию, а также концентрационной зависимости параметров модели оказался необходимым для корректного описания поведения рассматриваемой системы. Следует отметить, что последнее обстоятельство является особенно существенным для сплавов с магнитными компонентами, поскольку энергия взаимодействия между атомами Cr зависит от магнитного состояния, которое, в свою очередь, изменяется с концентрацией легирующего элемента.

Хотя из первопринципных расчетов и представленных на рис. 4 результатов следует вывод об аномальной устойчивости сплава Fe–Cr при малом содержании хрома [4–6], имеющиеся на сегодняшний день экспериментальные данные не обнаруживают такой тенденции [21]. Большинство экспериментов выполнено при $T > 500$ К, и использование этих данных для пониженных температур носит характер экстраполяции [21]. Поэтому вопрос о растворимости хрома в железе в пределе низких температур остается дискуссионным и требует дальнейшего развития модели.

6. ВЫВОДЫ

Для описания процессов распада в системе ОЦК–FeCr с использованием результатов первопринципных расчетов сформулирована последовательная модель, учитывающая конфигурационный и магнитный вклад в свободную энергию сплава. Рассчитанные границы растворимости и спинодальной неустойчивости Fe–Cr хорошо согласуются с известными экспериментальными данными. Показано, что аномальное поведение энергии смешения и предела растворимости хрома при пониженных температурах связано с концентрационной зависимостью обменной Fe–Cr-энергии.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “Структура” АААА-А18-118020190116-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Porollo S. I., Dvoriashin A. M., Vorobyev A. N., Konobeev Yu. V. The microstructure and tensile properties of Fe–Cr alloys after neutron irradiation at 400°C to 5.5–7.1 dpa // J. Nucl. Mater. 1998. V. 256. P. 247–253.

2. *Garner F., Toloczko M.B., Sencer B.H.* Comparison of swelling and irradiation creep behavior of fcc-austenitic and bcc-ferritic/martensitic alloys at high neutron exposure // *J. Nucl. Mater.* 2000. V. 276. P. 123–142.
3. *Williams R.O., Paxton H.W.* The nature of aging of binary iron-chromium alloys around 500°C // *J. Iron Steel Institute.* March 1957. P. 358–374.
4. *Olsson P., Abrikosov I.A., Wallenius J.* Electronic origin of the anomalous stability of Fe-rich bcc Fe–Cr alloys // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. 104416 (8 p.).
5. *Klaver T.P.C., Drautz R., Finnis M.W.* Magnetism and thermodynamics of defect-free Fe–Cr alloys // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 74. 094435 (11 p.).
6. *Ruban A.V., Korzhavyi P.A., Johansson B.* First-principles theory of magnetically driven anomalous ordering in bcc Fe–Cr alloys // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 77. 094436 (8 p.).
7. *Xiong W., Hedström P., Selleby M., Odqvist J., Thuvander M., Chen Q.* An improved thermodynamic modeling of the Fe–Cr system down to zero Kelvin coupled with key experiments // *Calphad.* 2011. V. 35. P. 355–366.
8. *Gol'dshtein M.I., Grachev S.V., Veksler Yu.G.* Special Steels. Moscow, Mosk. Inst. Stali i Splavov, Moscow, 1999.
9. *Stoner E.C., Wohlfarth C.P.* A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys // *Philos. Trans. Roy. Soc. A.* 1948. V. 240. P. 599–642.
10. *Mukhamedov B.O., Ponomareva A.V., Abrikosov I.A.* Spinodal decomposition in ternary Fe–Cr–Co system // *J. Alloys Compounds.* 2017. V. 695. P. 250–256.
11. *Mirzoev A.A., Yalalov M.M., Mirzaev D.A.* Calculation of the Energy of Mixing for the Fe–Cr Alloys by the First-Principles Methods of Computer Simulation // *Phys. Met. Metall.* 2007. V. 103. P. 83–87.
12. *Mirzaev D.A., Mirzoev A.A.* Magnetic component of mixing enthalpy for BCC Fe–Cr alloys: ab initio based model // *J. Phys.: Conference Series.* 2019. V. 1389. 012007 (5 p.).
13. *Разумов И.К., Шмаков И.Г.* Модель распада сплава Fe–Cu с концентрационно-зависящими межатомными взаимодействиями. // *ФТТ.* 2019. Т. 61. № 6. С. 1031–1039.
14. *Razumov I.K., Gornostyrev Yu.N., Katsnelson M.I.* Towards the ab initio Based Theory of Phase Transformations in Iron and Steel // *Phys. Met. Metal.* 2017. V. 118. № 4. P. 362–388.
15. *Inden G.* The Mutual Influence of Magnetic and Chemical Ordering // *MRS Proceedings.* 1982. V. 19. P. 175–188.
16. *Kuronen A., Granroth S., Heinonen M.H., Perälä R.E., Kilpi T., Laukkanen P., Lång J., Dahl J., Punkkinen M.P.J., Kokko K., Ropo M., Johansson B., Vitos L.* Segregation, precipitation, and α – α' phase separation in Fe–Cr alloys // *Phys. Rev. B.* 2015. V. 92. 214113 (16 p.).
17. *Nguyen-Manh D., Lavrentiev M.Yu., Dudarev S.L.* The Fe–Cr system: atomistic modelling of thermodynamics and kinetics of phase transformations // *C. R. Physique.* 2008. V. 9. P. 379–388.
18. *Chapman J.B.J., Ma P.W., Dudarev S.L.* Dynamics of magnetism in Fe–Cr alloys with Cr clustering // *Phys. Rev. B.* 2019. V. 99. 184413 (16 p.).
19. *Levesque M., Martinez E., Fu C.-C., Nastar M., Soisson F.* Simple concentration-dependent pair interaction model for large-scale simulations of Fe–Cr alloys // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 84. 184205 (11 p.).
20. *Xiong W., Selleby M., Chen Q., Odqvist J., Du Y.* Evaluation of Phase Equilibria and Thermochemical Properties in the Fe–Cr system // *Crit. Rev. in Solid State and Mater. Sci.* 2010. V. 35. P. 125–152.
21. *Xiong W., Odqvist J., Hedström P., Selleby M., Thuvander M., Chen Q.* An improved thermodynamic modeling of the Fe–Cr system down to zero kelvin coupled with key experiments // *CALPHAD.* 2011. V. 35. P. 355–366.
22. *Кристьян Дж.* Теория превращений в металлах и сплавах. М.: Мир, 1978. 806 с.
23. *Strečka J., Jaščur M.* A brief account of the Ising and Ising-like models: mean-field, effective-field and exact results // *Acta Phys. Scovaca.* 2015. V. 65. № 4. P. 235–367.
24. *Sanchez J.M.* Generalized cluster description of multi-component systems // *Physica A.* 1984. V. 128. P. 334–350.
25. *Lavrentiev M.Yu., Dudarev S.L., and Nguyen-Manh D.* // *J. Nucl. Mater.* 2009. V. 386–388. P. 22–25.
26. *Lavrentiev M.Yu., Wrobel J.S., Nguyen-Manh D., Dudarev S.L., Ganchenkova M.G.* Magnetic cluster expansion model for random and ordered magnetic face-centered cubic Fe–Ni–Cr alloys // *J. Appl. Phys.* 2016. V. 120. 043902 (8 p.).
27. *Смарт Дж.* Эффективное поле в теории магнетизма. М.: Мир, 1968. 271 с.
28. *Razumov I.K., Gornostyrev Yu.N., Katsnelson M.I.* Effect of magnetism on kinetics of γ – α transformation and pattern formation in iron // *J. Physics: Condensed Matter.* 2013. V. 25. № 13. 135401 (8 p.).
29. *Займан Дж.* Модели беспорядка. М.: Мир, 1982. 591 с.
30. *Wang Y., Hou H., Yin J., Hu S., Liu X., Xue F., Henager C.H. Jr, Wang J.* The magnetic effects on the energetic landscape of Fe–Cu alloy: A model Hamiltonian approach // *Comp. Mater. Sci.* 2018. V. 145. P. 163–173.
31. *Kirchner G., Nishizawa T., Uhrenius B.* The distribution of chromium between ferrite and austenite and the thermodynamics of the α/γ equilibrium in the Fe–Cr and Fe–Mn Systems // *Metall. Trans.* 1973. V. 4. P. 167–174.
32. *Kaneko H., Homma M., Nakamura K.* Phase diagram of Fe–Cr–Co permanent magnet system // *IEEE Transactions on Magnetics.* 1977. V. MAG-13. № 5. P. 1325–1327.
33. *Ponomareva A.V., Ruban A.V., Mukhamedov B.O., Abrikosov I.A.* Effect of multicomponent alloying with Ni, Mn and Mo on phase stability of bcc Fe–Cr alloys // *Acta Mater.* 2018. V. 150. P. 117–129.
34. *Металловедение и термическая обработка стали и чугуна, т. 2 / М.Л. Бернштейн и др. / Под общей ред. А.Г. Рахштадта и др. М.: Интермет Инжиниринг, 2005. 527 с.*
35. *Binder K.* Nucleation barriers, spinodals, and the Ginzburg criterion. *Phys. Rev. A.* 1984. V. 29. P. 341–349.
36. *Chandra D., Schwartz L.* Mössbauer effect study on the 475°C decomposition of Fe–Cr // *Metal. Trans.* 1971. V. 2. № 9. P. 511–519.
37. *Fultz B.* Vibrational thermodynamics of materials // *Progress in Mater. Sci.* 2010. V. 55. P. 247–352.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 538.935

О МОДИФИЦИРОВАННОМ ЗАКОНЕ ($T^{-1/4}$) МОТТА В ПРОВОДИМОСТИ КВАЗИКРИСТАЛЛОВ

© 2021 г. А. Ф. Прекул^а, *, Н. И. Щеголихина^а

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

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

Поступила в редакцию 26.02.2021 г.

После доработки 29.06.2021 г.

Принята к публикации 15.07.2021 г.

В проводимости квазикристаллов обнаружены многочисленные случаи проявления закона ($T^{-1/4}$) Мотта, модифицированного металлической добавкой. В икосаэдрических фазах системы Al–Pd–Re эта аномалия наблюдается не только в пределе пограничной металлической проводимости, как было известно до сих пор, но задолго до достижения этого предела. Показано также, что подобные аномалии характерны для Al–Cu–Fe-системы квазикристаллических сплавов, уровень металлической проводимости которых на два-три порядка выше такового в поликристаллических Al–Pd–Re-материалах. Предполагается, что эти аномалии являются проявлением широкого распределения двухуровневых возбуждений “химически” локализованных электронов.

Ключевые слова: квазикристаллы, электрические свойства, механизм локализации, двухуровневые возбуждения

DOI: 10.31857/S0015323021110103

ВВЕДЕНИЕ

После тридцати лет интенсивных исследований прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка (variable range hopping, VRH) оказалась в центре весьма острой полемики о собственных и несобственных свойствах квазикристаллов [1–6]. В принципе, это не случайно.

Все или основные компоненты квазикристаллических сплавов являются, как известно, хорошими металлами с концентрацией валентных электронов $\sim 10^{23} \text{ см}^{-3}$. Теоретические оценки показывают, что в металлических средах подобного типа рост беспорядка сам по себе ни к андерсоновской локализации, ни к переходу металл–изолятор Мотта–Андерсона (МА) не приводит. Если такой переход наблюдается, значит, в системе существует механизм предварительного редуцирования изначальной металлической проводимости. Это может быть химическая локализация Гайтлера–Лондона (ГЛ, ковалентное связывание) [7], это может быть гранулярная морфология материалов из-за наличия окислов [8]. В любом случае параметром МА-перехода является не длина свободного пробега, а концентрация коллективизированных электронов.

С другой стороны, VRH-проводимость в неупорядоченных системах характерна для изоляторной стороны перехода металл–изолятор Мотта–Андерсона. Соответственно, закон ($T^{-1/4}$) на-

блюдается в области сверхнизких температур, ограниченной сверху и не ограниченной снизу вплоть до $T = 0 \text{ К}$, где, однозначно, $\sigma(T) \equiv 0$. В квазикристаллах системы Al–Pd–Re, единственной, где до сих пор закон ($T^{-1/4}$) наблюдали, такой однозначности нет. За редким исключением, этот закон наблюдается в интервале сверхнизких температур, ограниченном и сверху, и снизу [9–12], так что экспериментальные кривые $\sigma(T)$ в области низких температур ($T \lesssim 1 \text{ К}$) аппроксимируются формулой Мотта для VRH-проводимости, модифицированной добавлением металлоподобного вклада σ_0 в виде:

$$\sigma(T) = \sigma_0 + A \exp(-B/T^{1/4}). \quad (1)$$

Здесь σ_0 – подгоночный параметр, остальные обозначения являются общепринятыми.

Парадокс в том, что непосредственно в модели Мотта выражение (1) не имеет физического смысла. Наличие первого члена означает, что система находится на металлической стороне МА-перехода. Наличие второго члена означает, что система находится на изоляторной стороне этого перехода. Строго говоря, это означает, что модифицированное моттовское поведение проводимости (ММП-аномалия) наблюдается в отсутствие МА-перехода. Значит, “активационная” компонента в (1) не может быть VRH-про-

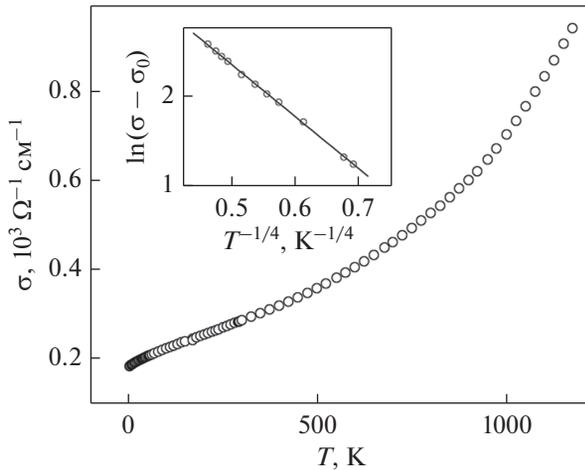


Рис. 1. Экспериментальная зависимость проводимости i -фазы $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$ в интервале 4.4–1200 К. На вставке показана низкотемпературная часть кривой в координатах $\ln(\sigma(T) - \sigma_0)$ vs. $T^{-1/4}$.

проводимостью. Что в таком случае означает закон $(T^{-1/4})$ Мотта?

Мы обратили внимание, что если абстрагироваться от традиционного содержания закона $(T^{-1/4})$, то выражение (1) можно понять как очередное проявление аддитивной схемы проводимости. Это явление хорошо известно в квазикристаллах как обратное правило Маттиссена (ОПМ) – эмпирическая закономерность, свидетельствующая о том, что в квазикристаллах имеются автономные каналы проводимости по токовым (σ_{ml}) и по “бестоковым” (σ_{scl}) состояниям в виде:

$$\sigma(T) = \sigma_{ml} + \sigma_{scl}. \quad (2)$$

Здесь σ_{ml} – это металлоподобная компонента, связанная с носителями, концентрация которых не зависит от температуры; σ_{scl} – это полупроводниковоподобная (отрицательный ТКС) компонента, связанная с термически индуцированными носителями заряда [13].

Атрибутика ОПМ в целом определяется инвариантностью компоненты σ_{scl} относительно химического состава, структуры и структурных дефектов [13]. Ясно, что если ММПП и ОПМ это родственные закономерности, то закон $(T^{-1/4})$ Мотта, как и ОПМ, должен наблюдаться в квазикристаллических материалах любого типа, независимо ни от величины σ_0 , ни от химического состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ

До сих пор исследования ММПП-аномалии ограничивались поликристаллическими Al-Pd-Re -материалами с весьма малой величиной

$\sigma_0 \leq 1$ (Ом см^{-1}). На практике, сплавы Al-Pd-Re -системы могут быть ультра высокорезистивными с $\sigma_0 \sim 1$ (Ом см^{-1}), высокорезистивными с $\sigma_0 \sim \sim 100$ (Ом см^{-1}) и умеренно резистивными с $\sigma_0 \sim \sim 1000$ (Ом см^{-1}) материалами, в зависимости от состава, степени совершенства икосаэдрического дальнего порядка (ILRO) и морфологии.

Прежде всего интересно было выяснить, наблюдается ли ММПП-аномалия в Al-Pd-Re материалах с $\sigma_0 \gg 1$ (Ом см^{-1}), т.е. заведомо далеких от состояния пограничного металла.

Мы синтезировали и исследовали поликристаллические однофазные Al-Pd-Re материалы с содержанием $\text{Re} \sim 10$ ат. % и величиной $\sigma_0 \sim \sim 200$ (Ом см^{-1}). Сплавы готовили из высокочистых компонент не хуже, чем 99.99%, в аргоновой дуговой печи. С целью гомогенизации слитки переворачивали не менее трех раз с экспозицией в 1 мин. На последнем этапе производили закалку из расплава на водоохлаждаемом подду печи по методу “молот–наковальня”. Расплющенный слиток подвергали термообработке 920°C, 12 ч. После этого электро-эрозионным способом вырезали образцы размером $1 \times 1 \times 15$ мм для измерений электросопротивления обычным 4-х контактным методом.

На рис. 1 показана полученная нами кривая $\sigma(T)$ в области температур 4.4–1200 К. Визуально, зависимость является типичной для поликристаллических Al-Pd-Re -материалов высокого структурного качества. Низкотемпературная часть этой кривой показана на вставке рис. 1 в “моттовских” координатах $\ln(\sigma(T) - \sigma_0)$ vs. $T^{-1/4}$. Как оказалось, используя σ_0 в качестве подгоночного параметра, можно добиться вполне удовлетворительной линейаризации кривой в области температур 4.4–22 К при том, что $\sigma_0 \sim 180$ (Ом см^{-1}). ММПП-аномалия, как видно, не исчезла. Она лишь “сместилась” в область более высоких температур.

В связи с этим возник вопрос, существует ли ограничение по величине σ_0 и, соответственно, по наличию и степени совершенства ILRO для наблюдения подобной ММПП-аномалии?

Для разрешения этого вопроса мы воспользовались имеющимися в литературе данными для Al-Pd-Re -материалов, монокристаллического с $\sigma_0 \sim 176$ (Ом см^{-1}) [14] и аморфного с $\sigma_0 \sim \sim 1470$ (Ом см^{-1}) [15], т.е. для плотных материалов, морфологически отличных от поликристаллов [1–5]. Соответствующие кривые показаны на рис. 2 и 3. На вставках на этих рисунках показаны низкотемпературные части кривых в “моттовских” координатах. Как видно, вполне удовлетворительная линейаризация достигается в интервалах температур 3.7–30 и 2–25 К соответственно.

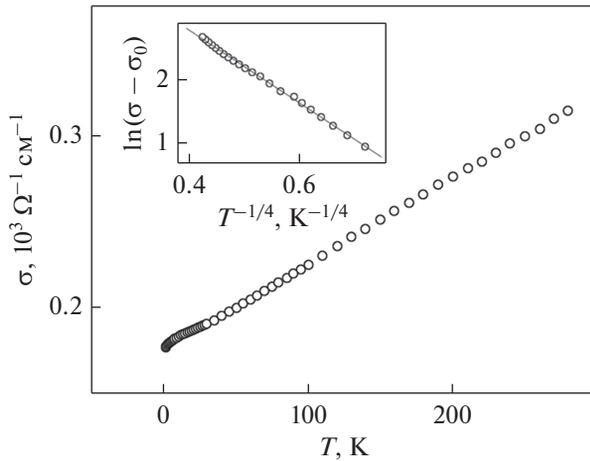


Рис. 2. Проводимость монокристаллической *i*-фазы $\text{Al}_{71.7}\text{Pd}_{19.4}\text{Re}_{8.9}$ [14]. На вставке показана низкотемпературная часть кривой в координатах $\ln(\sigma(T) - \sigma_0)$ vs. $T^{-1/4}$.

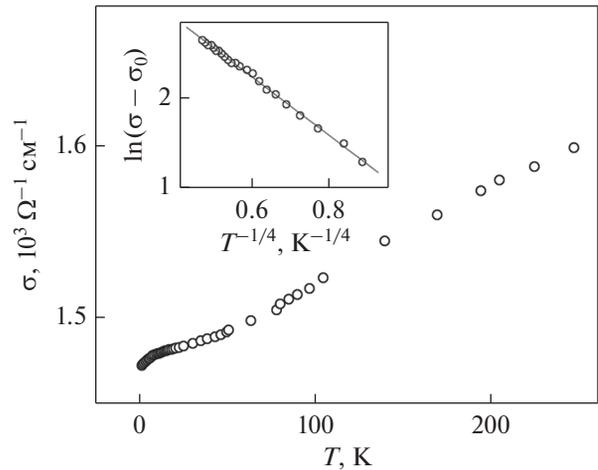


Рис. 3. Экспериментальная зависимость проводимости аморфного материала $\text{Al}_{72}\text{Pd}_{20}\text{Re}_8$ в интервале 2–300 К [15]. На вставке показана низкотемпературная часть кривой в координатах $\ln(\sigma(T) - \sigma_0)$ vs. $T^{-1/4}$.

Теперь, что касается роли химического состава. Мы заново проанализировали проводимость изученных нами ранее [16] высоко-резистивных и умеренно-резистивных материалов в квазикристаллических сплавах Al-Cu-Fe с содержанием $\text{Fe} \sim 12.5$ ат. % и величинами $\sigma_0 \sim 200$ $(\text{Ом см})^{-1}$ и ~ 1500 $(\text{Ом см})^{-1}$. Ультра-высоко-резистивные материалы в этой системе, как известно, получить не удастся. Кажется невероятным, но в обоих случаях, наличие ММПП-аномалии подтвердилось. На рис. 4 показаны кривые $\sigma(T)$, на вставке – аппроксимация низкотемпературных частей этих кривых в “моттовских” координатах. Как видно, вполне удовлетворительная линейризация кривых достигается в интервалах температур 18–290 К при $\sigma_0 = 168$ $(\text{Ом см})^{-1}$ и 9–170 К при $\sigma_0 = 1408$ $(\text{Ом см})^{-1}$.

Отсутствие зависимости ММПП-аномалии от химического состава подтверждается также рассмотрением систем Al-Li-Cu и Al-Mn-Si . Из-за полного подобия картин мы не приводим их здесь.

ОБСУЖДЕНИЕ

Представленные выше результаты позволяют думать, что ММПП и ОПМ это одно и то же явление, и это очень важно. Дело в том, что ранее совместными исследованиями элементарных электронных возбуждений методами теплоемкости и локальных туннельных спектров в модельном сплаве Al-Cu-Fe_{12} нами было показано, что источником σ_{sel} в ОПМ являются двухуровневые электронные ловушки или системы (ДУС), с широким распределением энергий расщепления уровней δE_i от $\lesssim 5$ мэВ до $\gtrsim 1$ эВ [17]. С одной стороны, это послужило базой для “кристаллохимической” модели

электронной структуры, предполагающей безгибридизационное наложение двух типов спектра. Континуального, в виде полосы проводимости с широкой псевдощелью, и дискретного, в виде “дираковской гребенки” двукратно расщепленных локальных уровней [18]. С другой стороны, возникло эмпирическое обоснование дифференциальной проводимости квазикристаллов в виде суммы элементарных Шоттки-подобных членов:

$$G(V) = \sum_i G_{Vi}(V) = \sum_i \mu_e n_i k_B \frac{(\delta V_i/V)^2 \exp(\delta V_i/V)}{(1 + \exp(\delta V_i/V))^2} \quad (3)$$

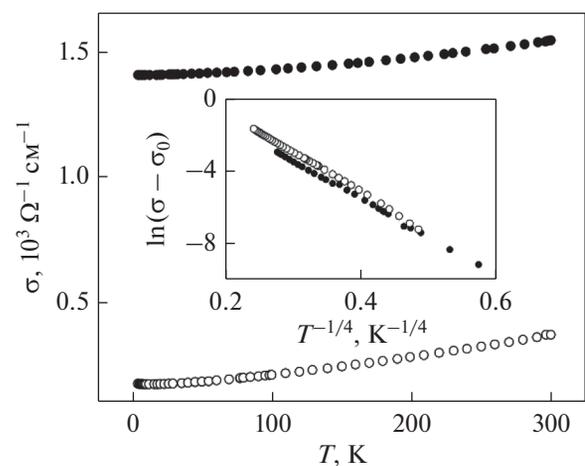


Рис. 4. Экспериментальные зависимости проводимости для двух материалов $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ [16]. На вставке показаны низкотемпературные части этих кривых в координатах $\ln(\sigma(T) - \sigma_0)$ vs. $T^{-1/4}$: (○) $\sigma_0 = 168$ $(\text{Ом см})^{-1}$, (●) $\sigma_0 = 1408$ $(\text{Ом см})^{-1}$.

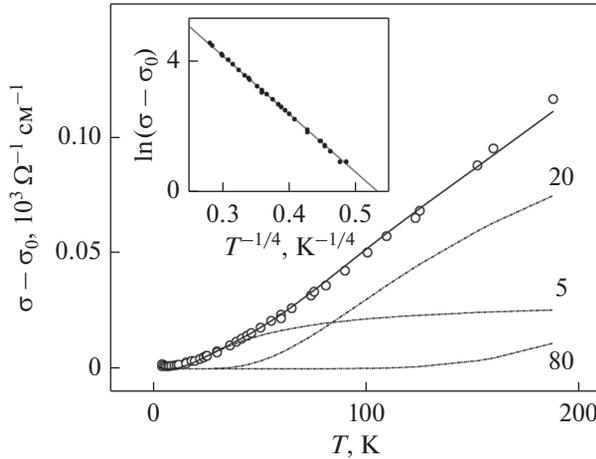


Рис. 5 Температурно-зависимая часть кривой $\sigma(T)$ $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ (○) и ее описание (сплошная линия) термами 5, 20 и 80 мэВ (штрихпунктирные линии). На вставке показана эта кривая в координатах $\ln(\sigma(T) - \sigma_0)$ vs. $T^{-1/4}$.

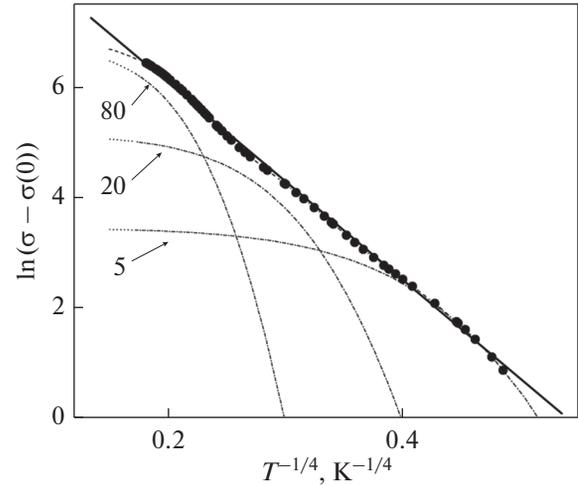


Рис. 6. Схема, иллюстрирующая, как ведут себя отдельные термы с $\delta E_i = 5, 20$ и 80 мэВ (штрихпунктирные линии) и сумма этих термов (сплошные точки) в “моттовских” координатах. Сплошная линия – закон Мотта.

Здесь μ_e – подвижность электронов, n_i – число электронов, связанных с отдельного типа ловушками, V – напряжение смещения, k_B – постоянная Больцмана.

Интегрирование выражения (3), с эквивалентной заменой V на T и с учетом постоянной интегрирования C , воспроизводит аддитивные схемы проводимости (1) и (2) в виде:

$$\sigma(T) = C + \sum_i \mu_e n_i k_B / [1 + \exp(\delta E_i / k_B T)]. \quad (4)$$

В отличие от (1), компонента “термализованной” проводимости в (4) подобна не формализму Мотта, а формализму Ландауэра [19], обобщенному для мезоскопической системы с двумя контактами и большим числом автономных каналов квантовой проводимости по возбужденным уровням эквивалентных ДУС [18].

Нетрудно заметить определенное сходство кристаллохимической и моттовской моделей. С изменением температуры происходит смена режимов термической активации носителей – дискретная в одном случае и непрерывная в другом [20]. Не исключено, что картины дискретного и непрерывного изменения режимов термической активации трудно различимы на эксперименте?! Посмотрим, что дает несложное моделирование.

На рис. 5 воспроизведена экспериментальная кривая $\sigma(T)$ для фазы Al-Cu-Fe_{12} из [18] и ее разложение на элементарные термы в интервале температур 4–200 К. По аналогии с рис. 4 можно ожидать линейаризации низкотемпературной части этой кривой в “моттовских” координатах. Так оно и случилось.

Результат показан на вставке. Этот интервал линейаризации аппроксимируется в (4) суммой трех элементарных термов квантовой проводимости с $\delta E_i = 5, 20$ и 80 мэВ. Как выглядят эти термы в “моттовских” координатах показано на рис. 6. Как видно из рисунка, они не имеют линейаризованных участков. Другое дело – их сумма. Она показана сплошными точками. Для сравнения сплошной линией, показан идеальный закон Мотта. Заметим, что зависимости действительно трудно различимы.

Следует отметить, что в моттовских координатах линейаризуются не элементарные термы квантовой проводимости в отдельности, а сумма двух-трех термов. Это дает довольно простой способ убедиться, что из двух неразличимых описаний именно описание законом Мотта является формальным. В фазе $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ в области температур 4–1200 К наблюдается до семи элементарных термов [18], что в два–три раза больше, чем необходимо для одной ММПП-аномалии. Соответственно, в интервале 4–1200 К, путем варьирования σ_0 , можно получить специфическую кусочно-линейную аппроксимацию несколькими ММПП-аномалиями. Рисунок 7 иллюстрирует сказанное.

Конечно, вряд ли стоит утверждать, что картины кусочно-линейной аппроксимации означают последовательность нескольких МА-переходов. Процедура разложения экспериментальной кривой на рис. 7 в моттовских координатах довольно проста. С ростом температуры в игру вступают более высоколежащие ГЛ-термы, идентичные низколежащим термам. При этом низколежащие термы в силу невозможности инверсной населен-

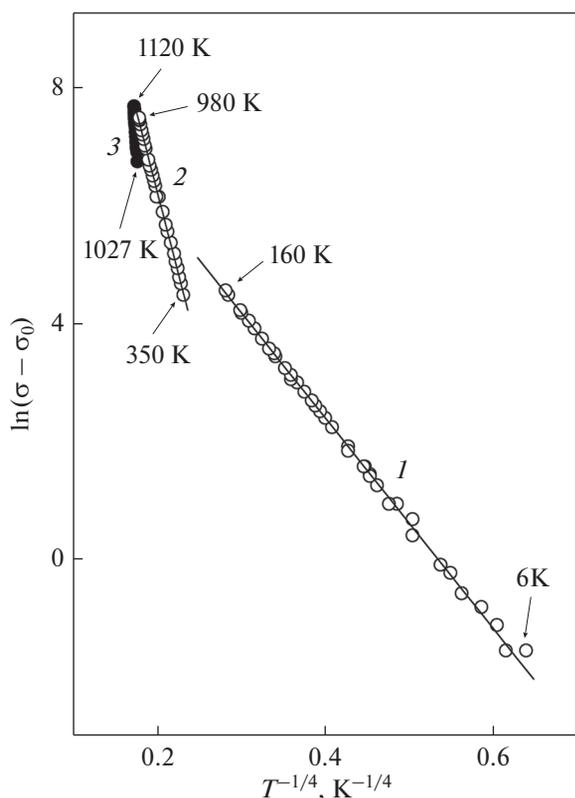


Рис. 7. Кусочно-линейная аппроксимация кривой $\sigma(T)$ в фазе $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ в интервале 4–1200 К: $\sigma_{01} = 249$; $\sigma_{02} = 430$; $\sigma_{03} = 1500$ (Ом см) $^{-1}$.

ности ДУС (эффект истощения) выполаживаются и играют роль новых температурно-независимых вкладов — σ_{01} , σ_{02} , σ_{03} .

Подобная обработка может быть интересной и полезной в методологическом плане как экспресс-метод обнаружения смены режимов термической активации. Мы применили его для кривой $\sigma(T)$, показанной на рис. 1, для фазы $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$ во всем интервале температур 4–1200 К. Результат анализа этих данных показан на рис. 8 в виде линейных отрезков 1, 2, 3. Косвенно это означает, что система Al-Pd-Re имеет не менее широкий спектр двухуровневых возбуждений, чем система Al-Cu-Fe .

В системе Al-Pd-Re , однако, эту картину можно расширить в область более низких температур, воспользовавшись соответствующими данными [21]. Возникает весьма богатая картина кусочно-линейной аппроксимации, показывающая, что в поликристаллических Al-Pd-Re материалах спектр двухуровневых возбуждений захватывает далекую и очень далекую инфракрасные области и что кратность ковалентных связей может быть ~ 10 . Возможно, именно в этом состоит существенное от-

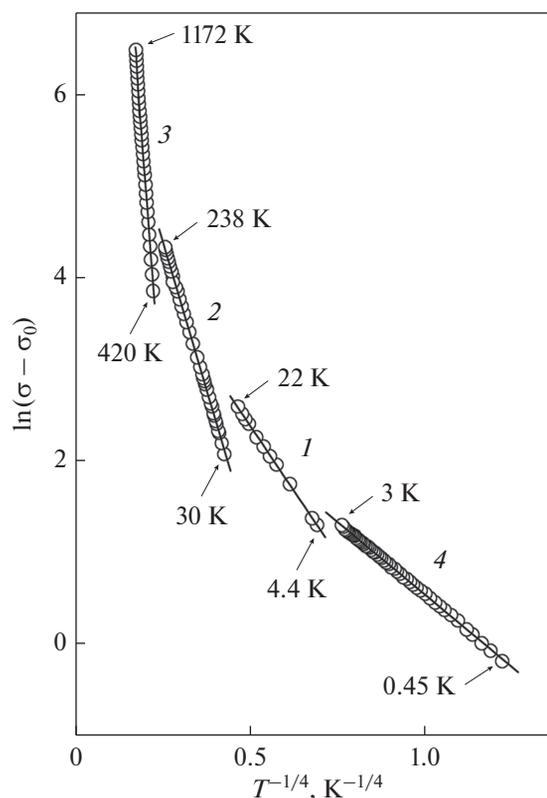


Рис. 8. Кусочно-линейная аппроксимация кривой $\sigma(T)$ в фазе $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$ в интервале 4–1200 К: 1 — $\sigma_{01} = 179.5$; 2 — $\sigma_{02} = 189$; 3 — $\sigma_{03} = 280$ (Ом см) $^{-1}$. Дополнительный участок 4 в интервале 0.45–3 К построен согласно [21], $\sigma_{04} = 0.7$ (Ом см) $^{-1}$.

личие Al-Pd-Re -фаз от других икосаэдрических систем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данной работой мы, по-существу, продолжаем развитие идеи двухступенчатой электронной локализации Гантмахера [7], согласно которой МА-переход в квазикристаллических сплавах, если он есть, предваряется химической локализацией и сильным редуцированием изначальной металлической связи. К данному случаю, по-видимому, можно отнести те редкие исключения, когда эксперимент описывается выражением (1) без учета подгоночного параметра σ_0 .

Практика показала, однако, что химическая локализация порождает не только глубокие электронные ловушки. Она порождает широкое распределение типов ловушек и широкий дискретный спектр двухуровневых возбуждений. В результате квантовая проводимость по возбужденным уровням эквивалентных ловушек становится суще-

ственным фактором во всем интервале температур, от сверхнизких до точки плавления [17, 18].

Чтобы понять, что означает закон ($T^{-1/4}$) Мотта в комбинации с подгоночным членом σ_0 , мы постулировали идентичность этой комбинации в целом с обратным правилом Маттиссена. Выяснилось, что эта комбинация наблюдается в отсутствие МА-перехода и связана со стадией предварительного редуцирования металлической связи. Выяснилось также, что формализм Мотта и формализм Ландауэра трудно различимы на эксперименте. В результате эффекты химической ГЛ-локализации легко принять за эффекты андерсоновской локализации, что, на наш взгляд, и имело место на практике.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема “Спин”, № АААА-А18-118020290104-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rapp Ö. Reinterpretation of the zero-temperature conductivity in icosahedral AlPdRe // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. P. 024202 (1–4).
2. Delahaye J., Berger C. The question of intrinsic origin of the metal-insulator transition in i-AlPdRe quasicrystal // Eur. Phys. J. B. 2015. V. 88. P. 102. arXiv: 1504.05464v1 [cond-mat.mtrl-sci] 21 Apr 2015.
3. Dolinšek J., McGuinness P.J., Klanjšek M., Smiljanić I., Smontara A., Zijlstra E.S., Bose S.K., Fisher I.R., Kramer M.J., Canfield P.C. Extrinsic origin of the insulating behavior of polygrain icosahedral Al–Pd–Re quasicrystals // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 134201 (1–7).
4. Poon S.J., Rapp Ö. Comment on “Extrinsic origin of the insulating behavior of polygrain icosahedral Al–Pd–Re quasicrystals” // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 216201 (1–2).
5. Fisher I.R., Xie X.P., Tudora I., Gao C.W., Song C., Canfield P.C., Dennis K., Abanoz D., Kramer M.J. The electrical conductivity of single-grain Al–Pd–Re quasicrystals // Philos. Mag. B. 2002. V. 82. № 9. P. 1089–1098.
6. Delahaye J., Brison J.P., Berger C. Evidence for Variable Range Hopping Conductivity in the Ordered Quasicrystal i-AlPdRe // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 81. № 18. P. 4204–4207.
7. Гантмахер В.Ф. Химическая локализация // УФН. 2002. Т. 172. № 11. С. 1283–1293.
8. Векилов Ю.Х., Черников М.А., Долинчек Я. Электронный транспорт в поликристаллических образцах икосаэдрических фаз // ФММ. 2016. Т. 117. № 1. С. 19–25.
9. Ahlgren M., Gignoux C., Rodmar M., Berger C., Rapp Ö. Evidence for finite conductivity of icosahedral AlPdRe at $T = 0$ K // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. R11915(R).
10. Rodmar M., Zavaliche F., Poon S.J., Rapp Ö. Conductivity of icosahedral Al–Pd–Re at ultralow temperatures // Phys. Rev. B. 1999–I. V. 60. P. 10807–10810.
11. Rapp Ö., Srinivas V., Poon S.J. Recent results at the metal-insulator transition of icosahedral AlPdRe // Phil. Mag. 2006. V. 86. № 3–5. P. 655–661.
12. Srinivas V., Poon S.J., Rapp Ö. Metal-insulator transition in quasicrystalline AlPdRe // Physica E. 2003. V. 18. P. 278–279.
13. Klein T., Berger C., Mayou D., Cyrot-Lackmann F. Proximity of a Metal-Insulator Transition in Icosahedral Phases of High Structural Quality. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. P. 2907.
14. Guo J.Q., Sato T.J., Abe E., Takakura H., Tsai A.P. Production of single quasicrystals and their electrical resistivity in the Al–Pd–Re system // Phil. Mag. Lett. 2000. V. 80. № 7. P. 495–502.
15. Rosenbaum R., Haberkern R., Heussler P., Palm E., Murphy T., Hannahs S., Brandt B. The metal-insulator transition in icosahedral AlPdRe thin films // J. Phys.: Condensed Matter. 2000. V. 12. P. 9735–9749.
16. Прекул А.Ф., Щеголихина Н.И. Корреляции электрических, магнитных и гальваномагнитных величин в стабильных икосаэдрических фазах на основе алюминия // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 6. С. 1032–1041.
17. Прекул А.Ф., Щеголихина Н.И. Автоэлектронная природа тонкой структуры туннельных спектров в икосаэдрических квазикристаллах // Письма в ЖЭТФ. 2016. Т. 103. Вып. 9. С. 684–688.
18. Prekul A.F., Shchegolikhina N.I. Two-Level Electron Excitations and Distinctive Physical Properties of Al–Cu–Fe Quasicrystals // Crystals. 2016. V. 6(9). P. 119 (1–16).
19. Имри Й. Введение в мезоскопическую физику Перевод с английского М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. 304 с
20. Mott N.F. Metal – Insulation Transitions. 2nd ed. London: Taylor and Francis, 1990 [Русский перевод 1-го изд.: Мотт Н.Ф. Переходы металл–изолятор. М.: Наука, 1979. 342 с.]
21. Pierce F.S., Guo Q., Poon S.J. Enhanced Insulatorlike Electron Transport Behavior of thermally Tuned Quasicrystalline States of Al–Pd–Re Alloys // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 73. P. 2220–2223.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.638.5

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ
I РОДА В ФЕРРОМАГНЕТИКЕ С БИКВАДРАТИЧНЫМ ОБМЕНОМ

© 2021 г. Е. Е. Кокорина^а, *, М. В. Медведев^а

^аИнститут электрофизики УрО РАН, Амундсена, 106, Екатеринбург, 620016 Россия

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

Поступила в редакцию 01.04.2021 г.

После доработки 21.07.2021 г.

Принята к публикации 23.07.2021 г.

В модели ферромагнетика с положительными параметрами билинейного ($I > 0$) и биквадратичного ($K > 0$) обменов и спинами $S = 1$ исследован случай, когда в интервале отношений параметров обмена $2/3 < K/I < 1$ возникает фазовый переход I рода между парамагнитным и магнитоупорядоченным состояниями. Рассмотрено возникновение и поведение скачков магнитной энтропии S_M и параметров магнитного порядка – относительной намагниченности σ_Z и квадрупольного параметра q_0 как в переходах I рода по температуре (при критической температуре $T_c(H = 0)$ без поля или при температурах $T(H)$ в постоянном поле H), так и в переходах I рода по полю при изотермическом намагничивании. Показано, что величина скачка магнитной энтропии $|\Delta S_M(T, H_c(T))|$ в критическом магнитном поле $H_c(T)$ изотермического намагничивания зависит от выбора температуры намагничивания T и достигает своей максимальной величины $|\Delta S_M(T_c(H = 0))|$ при выборе температуры $T = T_c(H = 0) + 0^+$. В свою очередь, величины скачков энтропии $|\Delta S_M(T_c(H = 0))|$ и параметров порядка $\Delta \sigma_Z, \Delta q_0$ при критической температуре $T_c(H = 0)$ без поля существенно зависят от величины отношения параметров K/I конкурирующих обменов – они обращаются в нуль при $K/I \rightarrow 2/3$ и становятся максимальными при $K/I \rightarrow 1$.

Ключевые слова: магнитокалорический эффект, биквадратичный обмен

DOI: 10.31857/S0015323021110085

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что магнитокалорические эффекты (МКЭ) – изменение магнитной энтропии при изотермическом и изменение температуры при адиабатическом намагничивании – в ферромагнитных материалах имеют максимальную величину вблизи точек фазовых переходов I или II рода в магнитоупорядоченное состояние [1–3]. При этом в случае перехода II рода для теоретического описания особенностей МКЭ достаточно использовать модель гейзенберговского ферромагнетика с билинейным обменом между двумя соседними ионами вида $-IS_1S_2$, где S_1 и S_2 – спины взаимодействующих атомов и $I > 0$ – параметр билинейного обмена в случае ферромагнитного упорядочения [1, 3]. В то же время простая модель билинейного обмена не описывает возможность фазового перехода I рода в магнитоупорядоченное состояние. Поэтому, чтобы получить фазовый переход I рода в ферромагнетике, можно дополнительно учесть эффект сжимаемости кристаллической решетки и упругие взаимодействия в ней, что и было выполнено в свое время Бином и Родбеллом [4]. Использование такого бин-род-

белловского подхода [4] позволяет успешно описать МКЭ в ферромагнетиках для случаев обоих вариантов фазовых переходов в магнитоупорядоченное состояние (см., например, [5, 6]).

Заметим, что существует другая, альтернативная возможность описать фазовый переход I рода в ферромагнетиках, которая связана с тем, что между двумя магнитными ионами с величиной спинов $S \geq 1$ в дополнение к билинейному обмену существует еще биквадратичный обмен вида $-K(S_1S_2)^2$, причем параметр обмена K может быть и положительным, и отрицательным. Впервые это взаимодействие было получено Шредингером в 1941 году, и в дальнейшем оно нашло подробное макроскопическое обоснование в работах Андерсена [7] и Хуанга и Орбаха [8]. К настоящему времени существование биквадратичного обменного взаимодействия прослеживается во многих классах магнетиков, начиная с веществ с низкими или умеренными температурами Кюри T_C или Нееля T_N (см., [9]) и кончая ОЦК железом с высокой точкой Кюри T_C [10].

Последующие теоретические исследования магнитных фазовых диаграмм магнетиков с одновре-

менным наличием изотропных билинейного ($I > 0$) и биквадратичного ($K > 0$) параметров обмена показали, что характер фазового перехода в ферромагнитное состояние зависит от величины соотношения параметров обмена K/I . Так, например, для случая спинов $S = 1$ в интервале отношений $0 \leq K/I < 2/3$ происходит переход II рода, тогда как в интервале $2/3 < K/I < 1$ имеет место переход I рода [11, 12]. При этом важным следствием существования биквадратичного обмена является то, что при переходе в ферромагнитное состояние возникают два типа параметров порядка – дипольный $\sigma_Z \equiv \langle S_Z \rangle$ (т.е. относительная намагниченность вдоль оси OZ) и квадрупольный $q_0 \equiv 3 \langle S_Z^2 \rangle - S(S+1)$, которые оба дают вклад в термодинамические характеристики упорядоченного состояния (более точно, это состояние часто называют ферроквадрупольным [12]). Однако, поскольку МКЭ при фазовых переходах в ферро-квадрупольное состояние для магнетика с биквадратичным обменом до сих пор не был исследован, то мы недавно провели такое исследование в приближении среднего поля для случая фазовых переходов II рода и величин спинов $S = 1$ [13]. В настоящей работе исследование изменения магнитной энтропии ΔS_M при изотермическом намагнивании в магнетике с биквадратичным обменом проведено для того случая, когда соотношение параметров дипольного $I > 0$ и квадрупольного $K > 0$ обменов определяют переход I рода из парамагнитного в упорядоченное состояние.

2. ГАМИЛЬТОНИАН И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Гамильтониан магнетика с билинейным и биквадратичным обменным взаимодействием в магнитном поле H имеет вид:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{n=1}^N \sum_{\Delta=1}^z [IS_n S_{n+\Delta} + K(S_n \cdot S_{n+\Delta})^2] - \mu_0 H \sum_{n=1}^B S_{Zn}, \quad (1)$$

где $I > 0$ и $K > 0$ – параметры обмена с z -ближайшими магнитными соседями.

Для последующих расчетов биквадратичное произведение спиновых операторов $(S_n \cdot S_{n+\Delta})^2$ удобно преобразовать к произведению квадрупольных операторов Q_n [12, 14], вводя их следующим образом:

$$Q_{0n} = 3S_{Zn}^2 - S(S+1), \quad Q_{2n} = S_{Xn}^2 - S_{Yn}^2, \quad (2)$$

$$Q_{2n}^{\alpha\gamma} = S_{\alpha n} S_{\gamma n} + S_{\gamma n} S_{\alpha n}, \quad (\alpha\gamma = XY, YZ, ZX),$$

а затем в преобразованном гамильтониане перейти в приближение среднего поля для ферромагнитного состояния (более подробно см. в [13]).

Учитывая, что в состоянии параллельного упорядочения спиновых моментов будут отличны от нуля только два термодинамических средних от спиновых и квадрупольных операторов (на одном узле n) [12]:

$$\sigma_Z = \langle S_{Zn} \rangle, \quad q_0 = \langle Q_{0n} \rangle = 3 \langle S_{Zn}^2 \rangle - S(S+1) \Big|_{S=1} = 3 \langle S_{Zn}^2 \rangle - 2, \quad (3)$$

гамильтониан ферромагнетика с биквадратичным обменом в приближении среднего поля (мы ограничиваемся случаем $S = 1$) примет вид [12–14]:

$$H_f^{MF} = \sum_{n=1}^N H_f^{MF}(n) = \sum_n (C_f - h_f Z_{Zn} - h_{q_0} Q_{0n}), \quad (4)$$

где

$$C_f = z \left[-\frac{2}{3} K + \frac{1}{2} \left(I - \frac{1}{2} K \right) \sigma_Z^2 + \frac{1}{12} K q_0^2 \right] \quad (5)$$

и для краткости обозначено

$$h_f = \mu_0 H + \left(I - \frac{1}{2} K \right) z \sigma_Z, \quad h_{q_0} = \frac{1}{6} K z q_0. \quad (6)$$

Термодинамическое среднее σ_Z от дипольного спинового оператора $\sigma_Z \equiv \langle S_{Zn} \rangle$ (относительная намагниченность магнитного иона) и среднее q_0 от квадрупольного оператора $q_0 \equiv \langle Q_{0n} \rangle$ возникают в температурной точке перехода из парамагнитного в ферро-квадрупольное состояние и играют роль параметров магнитного порядка.

Используя (4), получим термодинамический потенциал (ТДП) ферро-квадрупольного состояния F_f и магнитную энтропию S_M (на один атом):

$$F_f = -\beta^{-1} \ln Sp \exp(-\beta H_f^{MF}(n)) = C_f(n) - \beta^{-1} \ln [2 \exp(\beta h_{q_0}) \text{ch}(\beta h_f) + \exp(-2\beta h_{q_0})], \quad (7)$$

$$S_M = [\langle H_f^{MF}(n) \rangle - F_f] / T = k_B \{ \ln [2 \exp(\beta h_{q_0}) \text{ch}(\beta h_f) + \exp(-2\beta h_{q_0})] - \beta (h_f \sigma_Z + h_{q_0} q_0) \}, \quad (8)$$

(здесь $\beta = 1/k_B T$).

Тогда условия $\partial F_f / \partial \sigma_Z = 0$, $\partial F_f / \partial q_0 = 0$ дают два самосогласованных уравнения для параметров порядка σ_Z и q_0 в точках локальных экстремумов ТДП F_f :

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

$$q_0 = \frac{2\text{ch}\left\{\beta\left[\mu_0 H + \left(I - \frac{1}{2}K\right)z\sigma_z\right]\right\} - 2\exp\left(-\frac{1}{2}\beta Kzq_0\right)}{2\text{ch}\left\{\beta\left[\mu_0 H + \left(I - \frac{1}{2}K\right)z\sigma_z\right]\right\} + \exp\left(-\frac{1}{2}\beta Kzq_0\right)}. \quad (9)$$

Наконец, поскольку решение для σ_z и q_0 , найденные из (9), могут отвечать как точкам минимумов, так и максимумов ТДП F_f (7), необходимо выделить термодинамически устойчивые решения σ_z и q_0 , которые отвечают точкам минимумов ТДП. Для этого необходимо исследовать знаки вторых производных ТДП по параметрам порядка при значениях σ_z и q_0 , получаемых из (9), и потребовать:

$$\frac{\partial^2 F_f}{\partial \sigma_z^2} = \left(I - \frac{1}{2}K\right)z \left\{1 - 2\beta\left(I - \frac{1}{2}K\right) \times \frac{\text{ch}(\beta h_f) \exp(-3\beta h_{q_0}) + 2}{[2\text{ch}(\beta h_f) + \exp(-3\beta h_{q_0})]^2}\right\} > 0, \quad (10)$$

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

$$= \frac{1}{6}K \left(I - \frac{1}{2}K\right)z^2 \left\{1 - 2\beta z \times \frac{2I - K(I + K)\text{ch}(\beta h_f) \exp(-3\beta h_{q_0})}{[2\text{ch}(\beta h_f) \exp(-3\beta h_{q_0})]^2} + 6\beta^2 z^2 K \left(I - \frac{1}{2}K\right) \frac{\exp(-3\beta h_{q_0})}{[2\text{ch}(\beta h_f) + \exp(-3\beta h_{q_0})]^3}\right\} > 0. \quad (11)$$

3. ОСОБЕННОСТИ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОВЕДЕНИЯ МАЛЫХ ЗНАЧЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ ПОРЯДКА В НУЛЕВОМ ПОЛЕ

Предварительно рассмотрим спонтанное поведение параметров порядка σ_z и q_0 в нулевом поле $H = 0$. Сразу видно, что при $H = 0$ система уравнений (9) имеет тривиальное решение $\sigma_z = 0$, $q_0 = 0$, описывающее парамагнитное состояние, и подстановка $\sigma_z = 0$, $q_0 = 0$ в неравенства (10) и (11) дает нижнюю температурную границу устойчивости парамагнитного состояния:

$$I > K \text{ и } k_B T > k_B T_0 = \frac{2}{3} \left(I - \frac{1}{2}K\right)z. \quad (12)$$

Если исследовать ТДП (7), уравнения самосогласования (9) и условия термодинамической устойчивости (11) при высоких температурах $T \sim T_0$,

то, предполагая, что выполняются условия βh_f , $\beta h_{q_0} \ll 1$ (т.е. параметры порядка малы: $\sigma_z, q_0 \ll 1$) получим следующий результат для $\sigma_z(T)$ и $q_0(T)$ [13]. При условии на параметры обмена $2I - 3K > 0$ (т.е. $0 < K/I < 2/3$) параметры порядка выглядят как

$$\sigma_z^2 = \frac{16}{3} \left(\frac{I - K}{2I - 3K}\right) \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) > 0,$$

$$q_0 = 2 \left(\frac{2I - K}{2I - 3K}\right) \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) > 0. \quad (13)$$

Это подразумевает, что $\sigma_z^2 > 0$, $q_0 > 0$ при $T < T_0$, и что параметры порядка плавно уменьшаются при подходе к температуре T_0 снизу. Таким образом, в этом интервале отношений параметров билинейного и биквадратичного обменов T_0 является также температурой Кюри T_C фазового перехода II рода.

Однако, поскольку для интервала отношений параметров обмена $2/3 < K/I < 1$ условия вещественности квадрата намагниченности $\sigma_z^2 > 0$ выполняется, когда σ_z^2 и q_0 записывается в виде:

$$\sigma_z^2 = \frac{16}{3} \left(\frac{I - K}{3K - 2I}\right) \left(\frac{T}{T_0} - 1\right) > 0,$$

$$q_0 = 2 \left(\frac{2I - K}{3K - 2I}\right) \left(\frac{T}{T_0} - 1\right) > 0, \quad (14)$$

то это требует $(T/T_0) - 1 > 0$ и означает, что при температурах $T < T_0$ магнитное упорядочение отсутствует. Согласно (14), оно возникает выше T_0 , и параметры порядка увеличиваются по мере повышения температуры T вглубь парамагнитной области.

Причина такого нефизического поведения малых величин параметров порядка σ_z и q_0 объясняется просто. Оно связано с тем, что параметры $\sigma_z^2 \ll 1$ и $q_0 \ll 1$ для области $2/3 < K/I < 1$ и $T > T_0$ отвечают максимуму ТДП.

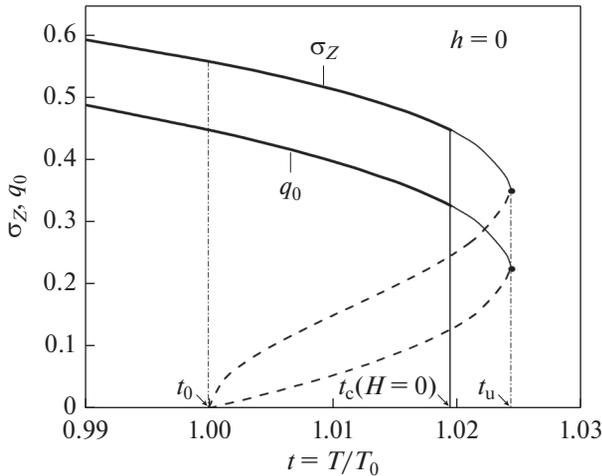


Рис. 1. Температурные зависимости относительной намагниченности σ_Z и квадрупольного параметра порядка q_0 вблизи температуры фазового перехода I рода $T_c(H=0)$ в нулевом магнитном поле $H=0$ на шкале безразмерных температур $t = T/T_0$. В безразмерных единицах: $t_u = T_u/T_0 = 1.0244$ – верхняя граница существования ферро-квадрупольного состояния; $t_c(H=0) = T_c(H=0)/T_0 = 1.0195$ – критическая температура фазового перехода I рода в нулевом поле, $t_0 = 1$ – нижняя граница термодинамической устойчивости парамагнитного состояния. Пунктирные линии – ветви нефизических значений $\sigma_Z(t)$ и $q_0(t)$, полученные из ур. (7) и отвечающие максимуму ТДП F_f .

Действительно, если детерминант $\Delta(\sigma_Z, q_0)$ (11) записать для случая малых значений параметров порядка $\sigma_Z \ll 1$ и $q_0 \ll 1$, то он приобретет вид:

$$\Delta(\sigma_Z, q_0) = z^2 K \left[-\frac{1}{6}(I - K) + \frac{1}{16}(3I - 4K) \times \right. \\ \left. \times \sigma_Z^2 - \frac{K(I - K)}{12(2I - K)} q_0 \right] > 0. \quad (15)$$

Тогда подстановка σ_Z^2 и q_0 из (14) в (15) дает:

$$\Delta(\sigma_Z, q_0) = -\frac{1}{3} z^2 K(I - K) \left(\frac{T}{T_0} - 1 \right) < 0, \quad (16)$$

что указывает на максимум ТДП и термодинамическую неустойчивость малых значений параметров порядка q_0 и σ_Z в этой области температур. Это исключает возможность фазового перехода II рода из парамагнитного в ферро-квадрупольное состояние для интервала значений параметров обмена $2/3 < K/I < 1$, но оставляет альтернативную возможность перехода I рода со скачками к большим значениям σ_Z и $q_0 \sim 1$.

4. КРИТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА I РОДА В ПОСТОЯННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Рассчитаем численно из уравнения (9) температурные зависимости относительной намагни-

ченности σ_Z и квадрупольного параметра порядка q_0 как в случае спонтанного поведения при $H = 0$, так и в случае конечного поля $H \neq 0$, выбрав значение отношения параметров обмена как $K/I = 5/6$ из середины интервала отношений $2/3 < K/I < 1$.

На рис. 1 параметры порядка σ_Z и q_0 , рассчитанные из (9), представлены для случая $H = 0$ и окрестности температуры T_0 (12) как непрерывные функции безразмерной температуры $t = T/T_0$ (температура нормирована на температуру T_0 – границу устойчивости парамагнитного состояния). При этом физические ветви решений σ_Z и q_0 , отвечающие минимуму ТДП, изображены сплошной линией, а участки нефизических ветвей решений с парадоксальной зависимостью σ_Z и q_0 от температуры изображены пунктиром. Температурная точка $t_u = T_u/T_0 = 1.024$ (где T_u – верхняя предельная температура существования магнитоупорядоченного состояния, в которой ветвь физических состояний σ_Z и q_0 сменяется нефизической), определяется совместным решением уравнений (9) для σ_Z и q_0 и уравнением $\Delta(\sigma_Z, q_0) = 0$ для детерминантов вторых производных по параметрам порядка (11). Можно также убедиться, что точка t_u одновременно является точкой расхожденности температурных производных $d\sigma_Z/dt, dq_0/dt \rightarrow -\infty$ при $t \rightarrow t_u$.

Кроме того, из рис. 1 видно, что нижние части нефизических ветвей для малых значений σ_Z и q_0 вблизи $t_0 = 1$ описываются закономерностями $\sigma_Z \sim (T/T_0 - 1)^{1/2} = (t - 1)^{1/2}$ и $q_0 \sim T/T_0 - 1 = t - 1$, как было получено ранее в (14).

Поскольку верхняя температурная граница термодинамической устойчивости ферро-квадрупольного состояния $t_u = 1.024$ и нижняя граница устойчивости парамагнитного состояния $t_0 = 1$ перекрываются, то с изменением температуры будет происходить скачок между парамагнитным и магнито-упорядоченным состояниями, причем безразмерная критическая температура $t_c = T_c/T_0$ фазового перехода I рода определяется условием равенства значений ТДП (4) для этих состояний:

$$F_f(t_c, \sigma_Z(t_c), q_0(t_c)) = F_f(t_c, \sigma_Z = 0, q_0 = 0), \quad (17)$$

т.е. условием равенства энергий минимумов ТДП в парамагнитном и магнитоупорядоченном состояниях. При заданном отношении параметров обмена $K/I = 5/6$ и нулевом магнитном поле $H = 0$ получаем безразмерную критическую температуру фазового перехода I рода по температуре $t_c = T_c(H=0)/T_0 = 1.0195$ и скачки параметров порядка и магнитной энтропии $\Delta\sigma_Z = 0.448$, $\Delta q_0 = 0.326$ и $\Delta S_M/k_B \approx -0.166$. В то же время надо иметь в виду, что при охлаждении сверху переход из парамагнитного состояния в магнитоупорядоченное может затянуться до нижней температурной границы устойчивости парамагнитного со-

стояния $t_0 = 1$, и тогда скачки параметров порядка и энтропии будут $\Delta\sigma_Z \approx 0.559$, $\Delta q_0 \approx 0.449$ и $\Delta S_M/k_B \approx -0.266$. Наоборот, при нагревании снизу из упорядоченного состояния скачкообразный переход может сдвинуться до верхней границы термодинамической устойчивости состояния с сильной намагниченностью $t_u = T_u/T_0 \approx 1.0244$ со скачками при ней $\Delta\sigma_Z \approx 0.375$, $\Delta q_0 \approx 0.250$ и $\Delta S_M/k_B \approx -0.114$. Таким образом, между этими двумя температурными границами термодинамической устойчивости магнитных состояний возникает область гистерезисного поведения параметров магнитного порядка и магнитной энтропии с температурной шириной $\Delta t = t_u - t_0 \approx 0.0244$.

На рис. 2 представлены температурные зависимости параметров порядка σ_Z и q_0 (как термодинамически устойчивых ветвей значений, так и неустойчивых) вблизи температуры T_0 (12) (т.е. $t_0 = 1$) в относительно слабом, безразмерном магнитном поле $h = \mu_0 H/k_B T_0 = 0.001$.

Принципиальным отличием от случая скачкообразного перехода при $T_c(H=0)$ в нулевом магнитном поле является то, что теперь парамагнитное состояние с нулевыми значениями параметров порядка $\sigma_Z = 0$ и $q_0 = 0$ исчезает, и вместо него появляется слабомагнитное состояние с малыми значениями параметров магнитного порядка σ_Z и q_0 . Термодинамическая устойчивость этого состояния ограничена снизу безразмерной температурной точкой $t_1 = T_1/T_0 = 1.0114$, которая выше температурной границы устойчивости парамагнитного состояния $t_0 = 1$ в нулевом поле. Одновременно сдвигается вверх температурная граница устойчивости состояния с сильной намагниченностью до точки $t_u(h=0.001) = 1.0259$, безразмерная критическая температура фазового перехода I рода t_c возрастает до $t_c(h=0.001) = 1.0222$, а скачки параметров порядка и магнитной энтропии при критической температуре $t_c(h)$ уменьшаются по сравнению со случаем нулевого поля до $\Delta\sigma_Z = 0.403$, $\Delta q_0 = 0.309$ и $\Delta S_M/k_B = -0.157$. Добавим, что наличие магнитного поля также уменьшает температурную ширину петли гистерезиса до $\Delta t = t_u - t_c \approx 0.015$.

Очевидно, что критическая температура фазового перехода I рода T_c и величины скачков параметров магнитного порядка и магнитной энтропии, наблюдаемые при изменении температуры, зависят от величины заданного постоянного магнитного поля H . Поэтому интересно проследить влияние изменений величины этого поля на характеристики фазового перехода I рода. На рис. 3а представлен расчет зависимости безразмерной критической температуры $t_c(h)$ фазового перехода I рода по температуре от различных значений безразмерного магнитного поля h . Видно, что на плоскости переменных t и h увеличение $t_c(h)$ с ростом h изображается прямой линией, начинающейся в точке $(t_c(h=0) \approx 1.0196, h=0)$ и за-

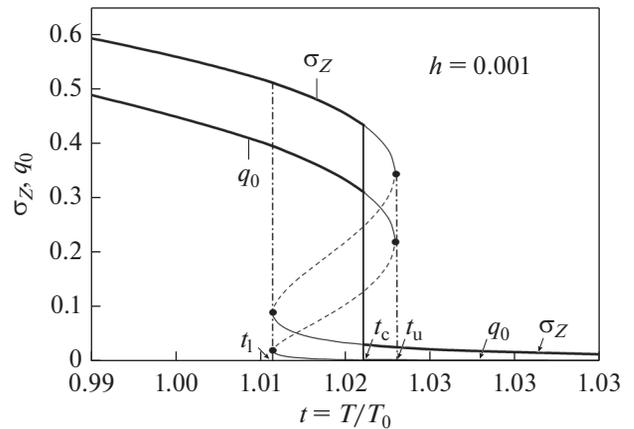


Рис. 2. Температурные зависимости относительной намагниченности $\sigma_Z(t)$ и квадрупольного параметра порядка $q_0(t)$ вблизи критической температуры фазового перехода I рода $t_c(h)$ в безразмерном магнитном поле $h = \mu_0 H/k_B T_0 = 0.001$. На шкале безразмерных температур: $t_u = T_u/T_0 = 1.0259$ – предельная температура существования ферромагнитного состояния с высокой намагниченностью; $t_c(h) = T_c(H)/T_0 = 1.0222$ – критическая температура перехода I рода между состояниями с высокой и низкой намагниченностью; $t_1 = T_1/T_0 = 1.0114$ – нижняя температурная граница термодинамической устойчивости состояния с низкой намагниченностью. Пунктирные линии – ветви нефизических решений $\sigma_Z(t, h)$ и $q_0(t, h)$ из ур.(7).

вершающейся в критической точке ($t_{\text{crit}} \approx 1.0379$, $h_{\text{crit}} \approx 0.0074$). При этом скачки магнитных параметров порядка $\Delta\sigma_Z$ и Δq_0 и магнитной энтропии в температурных точках перехода $t_c(h)$ имеют максимальную величину в начальной точке ($t_c(h=0, h=0)$ критической линии температурных переходов, а затем убывают с увеличением поля h и обращаются в нуль в критической точке ($t_{\text{crit}}, h_{\text{crit}}$) в которой для параметров порядка и магнитной энтропии существует только одно физическое решение: $\sigma_Z(t_{\text{crit}}, h_{\text{crit}}) \approx 0.270$, $q_0(t_{\text{crit}}, h_{\text{crit}}) \approx 0.145$ и $S_M(t_{\text{crit}}, h_{\text{crit}}) \approx 1.041$. На рис. 3б это поведение скачков параметров порядка и магнитной энтропии в точках температурных переходов I рода $t_c(h)$ как функции h показано на примерах дипольного параметра порядка (относительной намагниченности) $\Delta\sigma_Z(t_c(h), h)$ и энтропии $-S_M(t_c(h), h)/k_B$.

Добавим, что для магнитных фазовых переходов I рода в невысоких магнитных полях существует соотношение Клапейрона (подробнее см. [15]), отражающее зависимость критической температуры T_c от поля H :

$$\frac{dT_c}{dH} = -\frac{\Delta M}{\Delta S_M}, \quad (18)$$

где ΔM – изменение намагниченности и ΔS_M – изменение магнитной энтропии в температурной

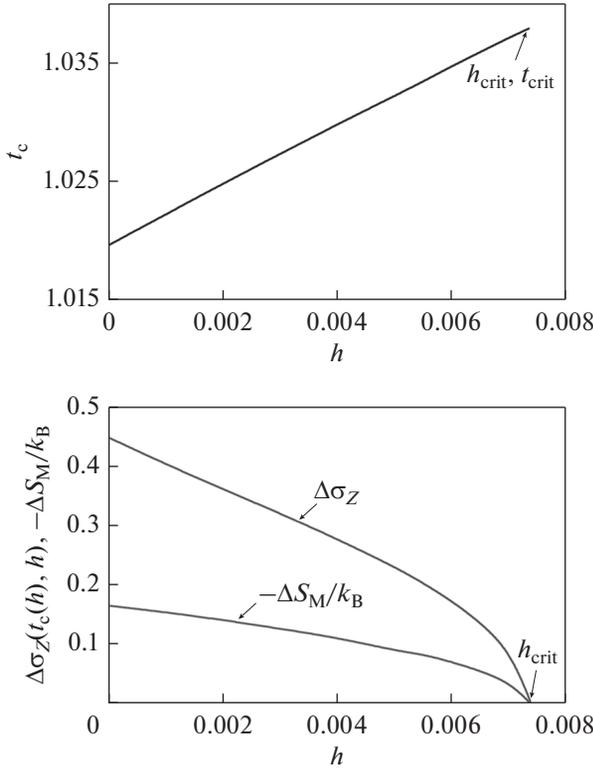


Рис. 3. Зависимость безразмерной критической температуры $t_c(h)$ фазового перехода I рода по температуре (а) и зависимость величин скачков относительной намагнитченности $\Delta\sigma_Z$ и магнитной энтропии $-\Delta S_M/k_B$ при критической температуре $t_c(h)$ (б) от величины постоянного безразмерного магнитного поля $h = \mu_0 H/k_B T_0$.

точке перехода. Переходя к безразмерной температуре t и безразмерным полям h , а также учитывая, что намагнитченность m на один атом равна $m = \mu_0 \sigma_Z$ и магнитная энтропия S_M (8) также рассчитывается на один атом, соотношение Клапейрона можно преобразовать к виду

$$\left. \frac{dt_c}{dh} \right|_{h=0} = - \frac{\Delta\sigma_Z(t_c(h=0), h=0)}{\Delta S_M(t_c(h=0), h=0)/k_B}. \quad (19)$$

Поскольку $\Delta\sigma_Z(t_c, h=0) \approx 0.448$ и $\Delta S_M(t_c, h=0)/k_B \approx -0.166$, то $\Delta\sigma_Z/(\Delta S_M/k_B) \approx 2.699$. С другой стороны, полевую производную $dt_c/dh|_{h=0}$ можно приближенно оценить как $\frac{\Delta t_c(h)}{\Delta h} \approx \frac{t_c(h=0.001) - t_c(h=0)}{\Delta h} = \frac{1.0222 - 1.01195}{0.001} = 2.7$. Принимая во внимание погрешности численных расчетов и округлений, можно сказать, что соотношение Клапейрона для фазового перехода I рода по температуре выполняется в случае ферро-квадрупольного магнетика с двумя параметрами магнитного порядка.

Наконец, заметим, что все предыдущие результаты картины температурного фазового перехода I рода были сделаны для конкретного выбора соотношения параметров обмена $K/I = 5/6$. Известно [12], что область существования ферромагнетизма с фазовым переходом I рода по температуре в настоящей модели лежит в интервале отношений от $K/I = 2/3$ (трикритическая точка на линии температуры переходов) до $K/I = 1$, где ферро-квадрупольную фазу сменяет чисто квадрупольная фаза с отсутствием спонтанной намагнитченности. Поэтому проследим, как изменение отношения параметров конкурирующих билинейного и биквадратичного обмена K/I повлияет на реперную картину фазового перехода I рода в нулевом магнитном поле $H = 0$.

Учтем, что для расчета зависимости от K/I безразмерных температур переходов неудобно использовать в качестве нормирующего фактора температуру $T_0 = \frac{2}{3} \left(I - \frac{1}{2} K \right) z / k_B$, поскольку она сама зависит от отношения K/I . Поэтому в качестве нормирующего фактора безразмерных температур $\tilde{t} = T/T_{tr}$ выберем критическую температуру перехода T_{tr} в трикритической точке, равную

$$k_B T_{tr} = \frac{2}{3} \left(I - \frac{1}{2} K \right) z \Big|_{K/I=2/3} = \frac{4}{9} I z.$$

В результате на рис. 4а представлено поведение безразмерной температурной границы устойчивого парамагнитного состояния $\tilde{t}_0 = T_0/T_{tr}$ (нижняя пунктирная линия), безразмерной критической температуры фазового перехода I рода $\tilde{t}_c = T_c(H=0)/T_{tr}$ (сплошная линия) и безразмерная температурная граница устойчивости ферро-квадрупольного состояния \tilde{t}_u (верхняя пунктирная линия) как функция отношения K/I . Видно, что \tilde{t}_0 , \tilde{t}_c и \tilde{t}_u понижаются по сравнению с $\tilde{t}_{tr} = 1$ по мере увеличения отношения K/I , и что температурная ширина $\Delta\tilde{t} = \tilde{t}_u - \tilde{t}_0$ области гистерезиса увеличивается при росте K/I и достигает максимума $\Delta\tilde{t} \approx 0.0695$ при $K/I = 1$, на границе перехода в квадрупольную фазу. На рис. 4б представлены зависимости величин скачков относительной намагнитченности $\Delta\sigma_Z$ и магнитной энтропии $\Delta S_M/k_B$ в точках переходов $\tilde{t}_c(K/I)$ от отношения параметров обмена. Эти скачки обращаются в нуль при $K/I \rightarrow \frac{2}{3}$ (т.е. при $\tilde{t}_c \rightarrow \tilde{t}_{tr}$) и достигают максимальных значений $\Delta\sigma_Z = 0.5$, $\Delta S_M/k_B \approx -0.231$ при $K/I \rightarrow 1$ и при величине температурной точки фазового перехода I рода $\tilde{t}_c(K/I = 1, h=0) \approx 0.8115$.

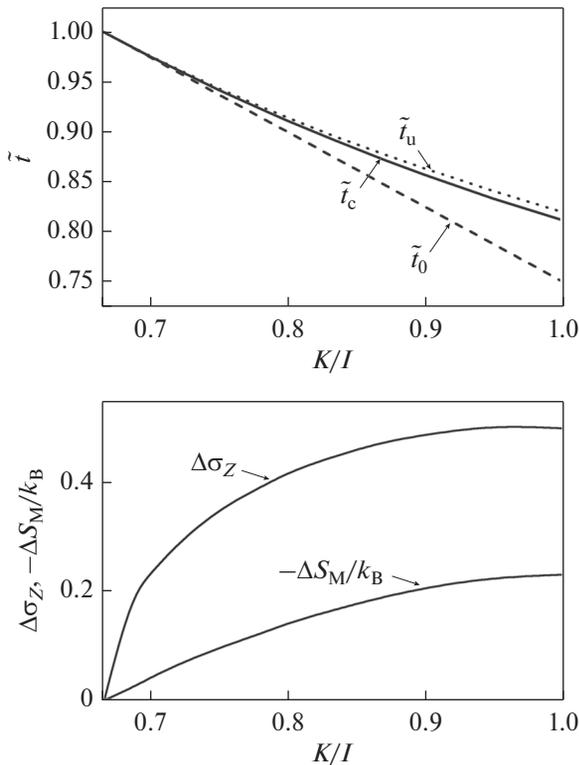


Рис. 4. (а) Зависимость характерных безразмерных температур $\tilde{t} = T/T_{tr}$ фазового перехода I рода по температуре от отношения параметров обмена K/I на интервале $2/3 < K/I < 1$ (нормирующая температура $k_B T_{tr} = 4Iz/9$ – критическая температура перехода в трикритической точке при $K/I = 2/3$): здесь $\tilde{t}_0 = T_0/T_{tr}$ – нижняя температурная граница термодинамической устойчивости парамагнитного состояния (нижняя пунктирная линия), $\tilde{t}_c = T_c/T_{tr}$ – критическая температура фазового перехода I рода по температуре (сплошная линия) и $\tilde{t}_u = T_u/T_{tr}$ – верхняя температурная граница устойчивости ферро-квадрупольного состояния (верхняя пунктирная линия). (б) Величины скачков относительно намагниченности $\Delta\sigma_Z$ и магнитной энтропии $\Delta S_M/k_B$ при критических температурах \tilde{t}_c фазовых переходов I рода как функция отношения K/I .

5. КРИТИЧЕСКОЕ МАГНИТНОЕ ПОЛЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА I РОДА ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ НАМАГНИЧИВАНИИ

Рассчитаем поведение параметров порядка σ_Z и q_0 при изотермическом намагничивании от $H=0$ до конечного поля H при температурах $T \sim T_c$. Если рассматривать интервал температур ниже точки фазового перехода I рода $T_0 < T < T_c$, то при $H=0$ магнетик в состоянии термодинамического равновесия исходно находится в состоянии сильной намагниченности, с высокими значениями

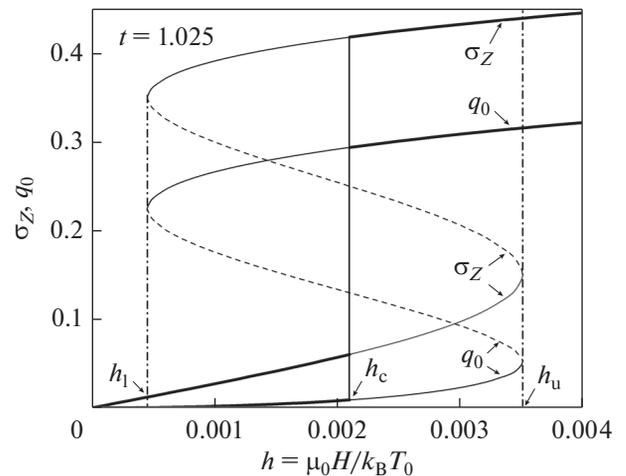


Рис. 5. Полевые зависимости параметров порядка $\sigma_Z(h)$ и $q_0(h)$ от безразмерного магнитного поля $h = \mu_0 H/k_B T_0$ для случая отношения параметров обмена $K/I = 5/6$, полученные при изотермическом намагничивании при температуре $t = T/T_0 = 1.025$, изображены сплошными линиями. Нижние сплошные линии для σ_Z и q_0 идут от $\sigma_Z = 0$ и $q_0 = 0$ при $h = 0$ до верхней полевой границы термодинамической устойчивости слабомагнитного состояния при $h_u = \mu_0 H_u/k_B T_0 = 0.00351$, нижняя полевая граница термодинамической устойчивости с сильной намагниченностью равна $h_1 = \mu_0 H_1/k_B T_0 = 0.00045$ и фазовый переход I рода по полю происходит в безразмерном критическом поле $h_c = \mu_0 H_c/k_B T_0 = 0.00210$. Пунктирные линии – нефизические ветви решения $\sigma_Z(h)$ и $q_0(h)$ из ур. (7).

параметров порядка σ_Z и q_0 , а не в парамагнитном состоянии. Тогда изотермическое намагничивание в температурном интервале $T_0 < T < T_c$ дает умеренное увеличение параметров σ_Z и q_0 и соответственно слабое понижение энтропии. Потому исследуем намагничивание при температурах выше критической температуры фазового перехода I рода $T_c(H=0)$.

На рис. 5 представлен вид полевой зависимости относительной намагниченности σ_Z и квадрупольного параметра порядка q_0 , рассчитанный для выбора безразмерной температуры изотермического намагничивания $t = 1.025$, что выше температуры фазового перехода $t_c(h=0) = 1.0195$ в нулевом магнитном поле при отношении параметров обмена $K/I = 5/6$. Видно, что для обоих параметров порядка в интервале безразмерных полей $h_1 = 0.00045 < h < h_u = 0.00351$ существуют три ветви решений – две физические (изображены сплошными линиями) и одна нефизическая (пунктирная линия), соответствующая убыванию параметров магнитного порядка при увеличении магнитного поля h . В критическом поле $h_c = \mu_0 H_c/k_B T_c = 0.0021$, когда достигается равенство

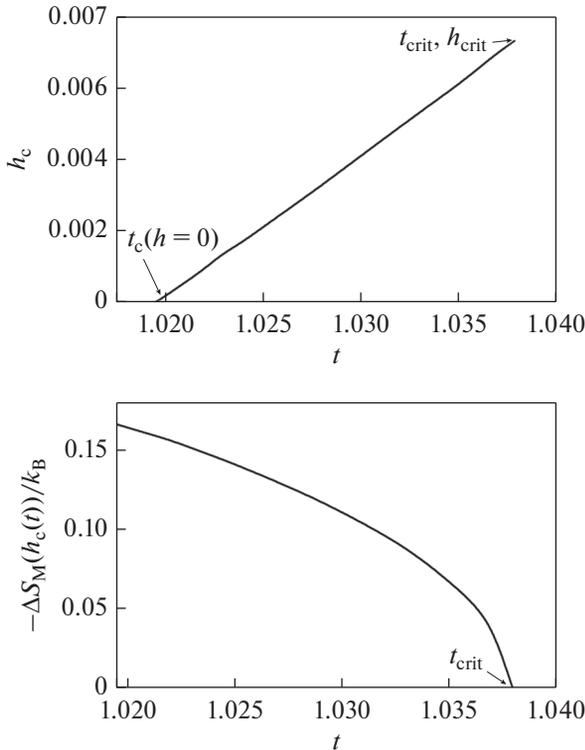


Рис. 6. Зависимость безразмерного критического поля h_c фазового перехода I рода по полю при изотермическом намагничивании от температуры t изотермического намагничивания (а) и зависимость скачка величины $-\Delta S_M/k_B$ магнитной энтропии в критическом поле $h_c(t)$ фазового перехода I рода по полю от температуры t изотермического намагничивания (б). При $t \rightarrow t_c(h=0) + 0^+$ и критическом поле $h_c(t \rightarrow t_c(h=0)) \rightarrow 0^+$ будет $-\Delta S_M/k_B = 0.166$.

локальных минимумов ТДП для слабомагнитного состояния и состояния с сильной намагниченностью, происходит скачкообразный переход I рода по полю от малых значений параметров порядка q_0 и σ_Z к большим значениям q_0 и σ_Z состояния с сильной намагниченностью.

Это приводит также к скачкообразному понижению магнитной энтропии. Также очевидно, что эти переходы при прямом намагничивании или обратном размагничивании могут затягиваться до полевых границ термодинамической устойчивости h_u или соответственно h_l , так что разность $\Delta h = h_u - h_l$ является шириной гистерезисной области по полю.

Очевидно, что величина критического магнитного поля H_c фазового перехода I рода по полю и величины спиновых параметров порядка и магнитной энтропии в этом поле зависят от выбора температуры изотермического намагничивания T . На рис. 6а рассчитанная температурная зависимость $H_c(T)$ представлена для безразмерного кри-

тического поля $h_c(t)$, и она является прямой линией, начинающейся в точке $(h_c = 0, t = t_c(h = 0))$ и завершающейся в точке (h_{crit}, t_{crit}) , в которой исчезают все скачки параметров порядка и магнитной энтропии в переходах как по полю, так и по температуре. На рис. 6б показано поведение величины скачков магнитной энтропии $\Delta S_M(h_c(t))/k_B$ в критическом поле $h_c(t)$, меняющейся с изменением температуры изотермического намагничивания. Видно, максимальное изменение магнитной энтропии $-\Delta S_M(h_c(t))/k_B$ в критическом поле достигается при максимальном близком выборе температуры намагничивания $t \rightarrow t_c(h = 0) + 0^+$ к точке фазового перехода I рода по температуре $t_c(h = 0)$ без поля и соответственно минимальном критическом поле $h \rightarrow 0^+$. При таком выборе температуры намагничивания величины скачков магнитной энтропии и параметров порядка в критическом магнитном поле будут приближаться к величине скачков этих же параметров при спонтанном температурном переходе при $T_c(H = 0)$ в нулевом поле. В свою очередь величины скачков термодинамических величин при $T_c(H = 0)$, как показано выше, сильно зависят от соотношения параметров I и K конкурирующих билинейного и биквадратичного обменов и достигают своего максимума при $K/I \rightarrow 1$.

Наконец, добавим, что при фазовых переходах I рода по полю соотношение Клапейрона для зависимости критического поля от температуры принимает вид:

$$\frac{dH_c}{dT} = -\frac{\Delta S_M}{\Delta M}, \quad (20)$$

где ΔS_M – изменение магнитной энтропии и ΔM – скачок намагниченности в критическом поле перехода. Преобразованное к безразмерным величинам, оно выглядит как

$$\frac{dh_c}{dt} = -\frac{[\Delta S_M(h_c(t), t)/k_B]}{\Delta \sigma_Z(h_c(t), t)}, \quad (21)$$

и подстановка результатов численных расчетов $\Delta \sigma_Z$ и $\Delta S_M/k_B$ в (21) показывает, что это соотношение хорошо выполняется.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итоги, можно сказать, что механизмы действия магнитного поля на изменение магнитной энтропии вблизи точек фазовых переходов радикально отличаются для ферромагнетиков с фазовыми переходами II и I рода. В случае фазового перехода II рода магнитное поле в точке Кюри T_C непосредственно увеличивает намагниченность σ_Z и квадрупольный параметр порядка (тем самым максимально понижая магнитную энтропию) в тот момент, когда ферромагнетик макси-

мально восприимчив к воздействию поля (магнитная восприимчивость при T_c обнаруживает пик). В случае фазового перехода I рода механизм скачкообразного увеличения σ_z и q_0 и понижения магнитной энтропии ΔS_M магнитным полем вблизи критической температуры T_c будет другим. Он связан с тем, что вблизи критической точки фазового перехода I рода в нулевом магнитном поле $T_c(H=0)$, в некотором интервале температур $T > T_c(H=0)$ и полей $H > 0$, одновременно существуют два термодинамически устойчивых магнитных состояния с резко различающимися величинами относительной намагниченности σ_z и квадрупольного параметра порядка q_0 , причем в слабом поле H энергетически выгоднее находиться в состоянии с низкой намагниченностью, потому что оно соответствует более глубокому локальному минимуму ТДП. Однако увеличение поля H , вклад которого в свободную энергию системы пропорционален $-mH = -\mu_0\sigma_z H$ (m – намагниченность на атом), гораздо быстрее понижает глубину минимума ТДП для состояния с высокой относительной намагниченностью σ_z , чем состояния с малым значением σ_z . Поэтому в некотором критическом поле H_c высокомагнитное состояние становится энергетически выгоднее низкомагнитного состояния, и ферромагнетик скачком переходит в состояние с большими значениями параметров порядка σ_z и q_0 , что одновременно скачком понижает магнитную энтропию. Таким образом, роль магнитного поля при фазовом переходе I рода состоит в том, что оно стимулирует переход между двумя локальными энергетическими минимумами подготовленных магнитных состояний, а непосредственное подмагничивание полем параметров порядка σ_z и q_0 внутри каждого из этих состояний играет второстепенную роль.

Заметим, что, если в рассматриваемой модели ферромагнетика исключить случай скачкообразного перехода I рода при $T_c(H=0)$ в нулевом поле, который является типичным случаем – фазового перехода I рода вида “порядок–беспорядок”, то у всех остальных скачкообразных переходах при конечном магнитном поле $H \neq 0$ есть своеобразная особенность. С термодинамической точки зрения – это классические переходы I по температуре или по полю со скачками первых производных ТДП по температуре (энтропия) и по полю (намагниченность). Однако с симметричной точки зрения при этих переходах между состояниями со слабой и сильной намагниченностью не меняется ни магнитная симметрия магнитных состояний, ни вид параметров магнитного порядка, описывающих эти состояния. Поэтому эти скачкообразные переходы происходят внутри одной и той же магнитной фазы, т.е. являются внутрифазовыми.

Наконец, сравним в рассмотренной модели ферромагнетика с билинейным и биквадратичным обменами величины изменения энтропии ΔS_M при условии равенства критической температуры перехода I рода $T_c(H=0)$ и критической температуры Кюри T_c при переходе II рода и равенства критического поля H_c в переходе I рода с полем конечного намагничивания H_f при переходе II рода. Переход II рода в настоящей модели возникает только тогда, когда соотношение параметров билинейного и биквадратичного K/I обменов лежит в интервале $0 < K/I < 2/3$. Выберем $K/I = 1/3$ – середину допустимого интервала соотношений K/I для переходов II рода, и тогда изменение энтропии $\Delta S_M(T_c)$ в точке Кюри T_c при намагничивании до конечного поля H_f можно записать как (см. [13])

$$\Delta S_M(T_c, H_f) = -3k_B \left[\frac{4(I-K)}{9(2I-3K)} \times \left(\frac{\mu_0 H_f}{k_B T_c} \right) \right]^{2/3} \Bigg|_{K/I=1/3} = -\frac{4}{3} k_B \left(\frac{\mu_0 H_f}{k_B T_c} \right)^{2/3}. \quad (22)$$

В качестве ферромагнетика с переходом I рода выбираем рассмотренный случай с $K/I = 5/6$ (середина допустимого интервала соотношений $2/3 < K/I < 1$ при переходах I рода) и намагничивание при безразмерной температуре $t = T/T_0 = 1.020$, что с учетом величины безразмерной температуры фазового перехода I рода $t_c(h=0) = T_c(H=0)/T_0 = 1.0195$ означает температуру намагничивания T , очень близкую к $T_c(H=0)$, а именно $T \approx 1.0004 T_c(H=0)$. При этом скачок энтропии в критическом поле H_c равен $\Delta S_M(T, H_c) = -0.164 k_B$, а безразмерное критическое поле h_c довольно мало $h_c = \mu_0 H_c / k_B T_0 = 0.00017$.

Сосчитаем изменение $\Delta S_M(T_c, H_f)$ в ферромагнетике с переходом II рода в поле такой же величины, учитывая требование $T_c = T_c(H=0)$ и $H_f = H_c$. Тогда, используя полученные выше значения безразмерных поля и температуры $h_c = \mu_0 H_c / k_B T_0$ и $t_c(h=0) = T_c(H=0)/T_0$ для перехода I рода, вычислим:

$$\begin{aligned} \Delta S_M(T_c, H_f) &= -\frac{4}{3} k_B \left(\frac{\mu_0 H_f}{k_B T_c} \right)^{2/3} = \\ &= -\frac{4}{3} k_B \left(\frac{T_0}{T_c(H=0)} \frac{\mu_0 H_c}{k_B T_0} \right)^{2/3} = \\ &= -\frac{4}{3} \left(\frac{0.00017}{1.0195} \right)^{2/3} \approx -0.004 k_B. \end{aligned} \quad (23)$$

Видно, что в рассмотренной модели ферромагнетиков с биквадратичным обменом величина МКЭ в точке Кюри T_c при фазовом переходе II рода $|\Delta S_M(T_c, H_f)|$ примерно на два порядка

меньше, чем МКЭ вблизи точки фазового перехода I рода $|\Delta S_M(T_c(H=0), H_c)|$ при одинаковой величине приложенных магнитных полей $H_f = H_c(T \approx T_c(H=0))$ и одинаковых величин критических температур фазовых переходов $T_c \approx T_c(H=0)$. Разумеется, если выбрать температуру изотермического намагничивания T подальше от $T_c(H=0)$, а не вплотную к $T_c(H=0)$, как в рассматриваемом примере, то тогда и критическое магнитное поле скачка $H_c(T)$ будет больше, и величина скачка энтропии $|\Delta S_M(T, H_c(T))|$ уменьшается и соответственно различие с величиной МКЭ в ферромагнетике с переходом II рода в одинаковом магнитном поле $H_f = H_c(T)$ станет заметно меньше.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tishin A.M., Spichkin Y.I.* The magnetocaloric effect and its applications // Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia. 2003. 480 p.
2. *Gschneider K.A.Jr., Pecharsky V.K., Tsokol A.O.* Recent developments in magnetocaloric materials // Rep. Progr. Phys. 2005. V. 68. P. 1479–1539.
3. *Oliveira N.A., von Ranke P.J.* Theoretical aspects of the magnetocaloric effect // Physics Reports. 2010. V. 489. P. 89–153.
4. *Bean C.P., Rodbell D.S.* Magnetic disorder as a first-order phase transformation // Phys. Rev. 1962. V. 126. P. 104–115.
5. *Валиев Э.З.* Энтропия и магнитотепловые эффекты в ферромагнетиках с фазовыми переходами первого и второго рода // ЖЭТФ. 2009. Т. 135. № 2. С. 314–321.
6. *Валиев Э.З.* О соотношении Максвелла в ферромагнетиках и ферримагнетиках // ФММ. 2020. Т. 121. № 8. С. 789–793.
7. *Anderson P.W.* New approach to the theory of superexchange interactions // Phys. Rev. 1959. V. 115. P. 2–11.
8. *Huang N.L., Orbach R.* Biquadratic superexchange // Phys. Rev. Lett. 1964. V. 12. P. 275–277.
9. *Kartsev A., Augustin M., Evans R.F.L., Novoselov K.S., Santes E.J.G.* Biquadratic exchange interactions in two-dimensional magnets // NPJ: Computational Materials. 2020. 150.
10. *Spisak D., Hafner J.* Theory of bilinear and biquadratic exchange interactions in iron: bulk and surface // JMMM. 1997. V. 168. P. 257–268.
11. *Nauciel-Bloch M., Sarma G., Castets A.* Spin-one Heisenberg ferromagnet in the presence of biquadratic exchange // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. P. 4603–4609.
12. *Chen H.H., Levy P.M.* Dipole and quadrupole phase transitions in spin-1 models // Phys. Rev. B. 1973. V. 7. P. 4267–4284.
13. *Кокорина Е.Е., Медведев М.В.* Особенности магнитотеплового эффекта вблизи точки фазового перехода II рода в ферромагнетике с биквадратичным обменом // ФММ. 2021. Т. 122. № 7. С. 675–683.
14. *Вальков В.В., Мацулева Г.Н., Овчинников С.Г.* Влияние сильного кристаллического поля на спектральные свойства магнетиков с биквадратичным обменом // ФТТ. 1989. Т. 31. № 1. С. 60–67.
15. *Bebenin N.G., Zainullina R.I., Ustinov V.V.* Magnetocaloric effect in inhomogeneous ferromagnets // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. 073907.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.213.26:537.622.4

НЕОДНОРОДНОСТЬ МАГНИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АМОРФНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА В ЗАКАЛЕННОМ СОСТОЯНИИ

© 2021 г. Н. А. Скулкина^{а, *, **}, Е. С. Некрасов^а, Н. Д. Денисов^а,
П. А. Кузнецов^б, А. К. Мазеева^с

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

^бНИИЦ “Курчатовский институт” – ЦНИИ КМ “Прометей”, ул. Шпалерная, 49, Санкт-Петербург, 191015 Россия

^сСанкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, 95251 Россия

*e-mail: nadezhda-skulkina@yandex.ru

**e-mail: nadezhda.skulkina@urfu.ru

Поступила в редакцию 21.04.2021 г.

После доработки 26.06.2021 г.

Принята к публикации 12.07.2021 г.

Представлены результаты систематического исследования неоднородности магнитных свойств аморфного магнитомягкого сплава на основе кобальта АМАГ-172 (Co–Ni–Fe–Cr–Mn–Si–B) в закаленном состоянии с целью выявления возможности их оптимизации. Исследования показали, что имеет место существенная неоднородность магнитных характеристик как по ширине, так и по длине ленты. Неоднородность магнитных характеристик по длине ленты носит периодический характер и имеет синусоидальный вид, что может быть связано с условиями ее изготовления. Максимальная магнитная проницаемость и объем доменов с ортогональной намагниченностью изменяются в противофазе. Обнаружена бимодальная полевая зависимость магнитной проницаемости, которая может быть следствием неоднородности характеристик по толщине ленты.

Ключевые слова: аморфные магнитомягкие сплавы, закаленное состояние, термообработка, магнитная проницаемость, распределение намагниченности, неоднородность магнитных характеристик

DOI: 10.31857/S0015323021110140

ВВЕДЕНИЕ

Метод быстрой закалки из расплава является одним из основных способов получения лент аморфных сплавов. Структура аморфных сплавов, полученных этим методом, является неравновесной: имеют место высокий уровень закалочных напряжений и наличие областей с различным типом ближнего порядка, что существенно влияет на свойства этих материалов. Например, неоднородные внутренние напряжения способствуют формированию сложной доменной структуры и стабилизации доменных границ. Для улучшения магнитных свойств используются термообработки (ТО). Большую роль при этом играют процессы структурной релаксации и связанная с этими процессами релаксация внутренних напряжений [1–4]. Неоднородность внутренних напряжений в закаленном состоянии не позволяет получить после термообработки оптимальный уровень магнитных характеристик и их однородность, поскольку для релаксации разного уровня напряжений требуется различная длительность изотерми-

ческой выдержки [5–7]. Косвенной характеристикой уровня внутренних напряжений является относительный объем доменов с ортогональной намагниченностью ($V_{\text{орт}}$), поскольку переориентация намагниченности перпендикулярно плоскости ленты энергетически невыгодна. Результаты исследований аморфных магнитомягких сплавов на основе железа с положительной константой магнитострикции, представленные в работах [5, 6], показали, что термообработка образцов с одинаковым объемом доменов с ортогональной намагниченностью и максимальной магнитной проницаемостью (μ_{max}), отличающейся на 4% в исходном (закаленном) состоянии, приводит к повышению μ_{max} и снижению $V_{\text{орт}}$. Тем не менее при этом формируются состояния с одинаковыми значениями $V_{\text{орт}}$ и сохранением различия значений μ_{max} также на 4%. Аналогичная термообработка образцов, значения $V_{\text{орт}}$ которых в исходном состоянии отличаются на 33%, а максимальной магнитной проницаемости на 77%, качественно одинаково-

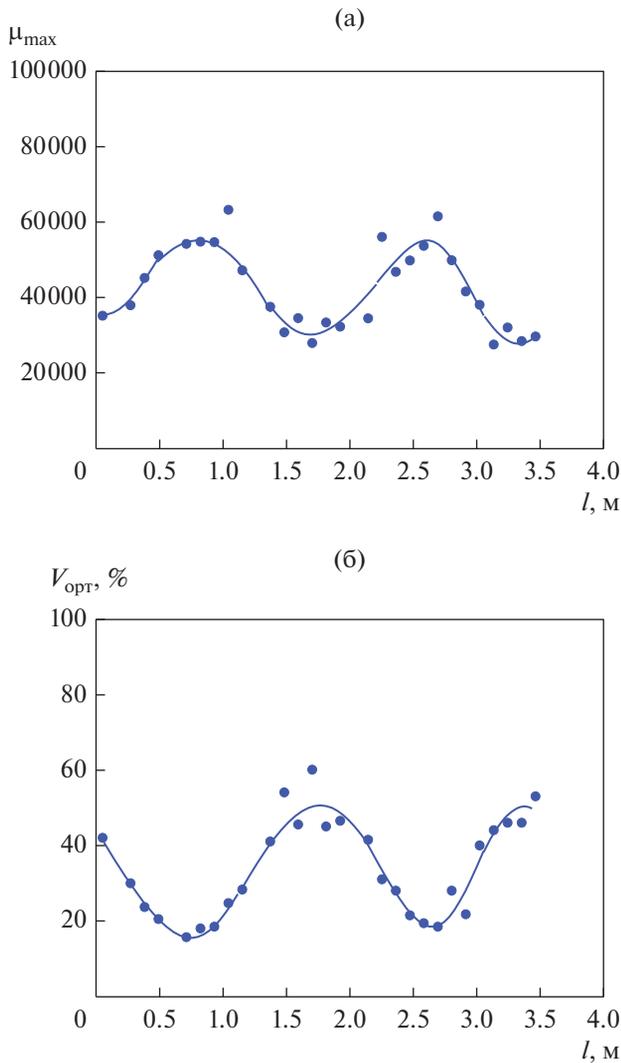


Рис. 1. Неоднородность максимальной магнитной проницаемости (а) и объема доменов с ортогональной намагниченностью (б) образцов первой серии по длине ленты.

во влияет на изменение магнитных характеристик. Однако после термообработки сохраняется их существенное различие: значения объемов доменов с ортогональной намагниченностью отличаются на 17%, а μ_{\max} на 53% [6]. Следовательно, одним из возможных направлений оптимизации магнитных характеристик аморфных сплавов является повышение однородности этих характеристик в закаленном состоянии.

В настоящей работе представлены результаты исследования неоднородности магнитной проницаемости и объема доменов с ортогональной намагниченностью аморфного магнитомягкого сплава на основе кобальта АМАГ-172 (Co–Ni–Fe–Cr–Mn–Si–В) в закаленном состоянии с целью выявления возможности оптимизации эксплуатационных характеристик.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили на образцах в форме полос, вырезанных из промышленной ленты шириной 20 мм производства НИИМЭТ (Калуга), размерами $110 \times 10 \times 0.022$ мм. Сформировано две серии образцов, полученных разрезанием ленты шириной 2 см на две части по ширине с последовательной нумерацией вырезанных участков по длине ленты. Суммарная длина исследуемых участков составила около 4 метров. Номера исследуемых образцов соответствуют номеру участка ленты.

Кривые намагничивания измеряли индукционно-импульсным методом с погрешностью измерения магнитной индукции и напряженности поля, не превышающей 2%, магнитной проницаемости – 3%. Объем доменов с ортогональной намагниченностью, являющийся косвенной характеристикой уровня внутренних напряжений, определяли по корреляционной зависимости между максимальными значениями остаточной индукции и объемом доменов с ортогональной намагниченностью, полученной с помощью мессбауровских исследований [7, 8]. Относительная погрешность определения распределения намагниченности не превышала 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты измерения магнитных характеристик представлены на рис. 1 и 2. Видно, что для обеих серий образцов имеет место существенная неоднородность максимальной магнитной проницаемости: для первой серии образцов ее значения изменяются от 28000 до 63000, значения μ_{\max} второй серии образцов находятся в интервале 69000–225000. Объемы доменов с ортогональной намагниченностью этих серий образцов также сильно отличаются друг от друга: для первой серии образцов значения $V_{\text{орт}}$ изменяются в пределах 15.7–60%, а второй – 7.0–15.6%. На рис. 3 и 4 показаны полевые зависимости магнитной проницаемости участков ленты с относительно высокими и низкими значениями максимальной магнитной проницаемости. Видно, что значения максимальной магнитной проницаемости одного участка разных серий образцов отличаются в 3 раза, а объемов доменов с ортогональной намагниченностью от 2.5 до 3 раз. Т.е. имеет место и существенная неоднородность магнитных характеристик по ширине ленты.

Анализ изменения магнитных характеристик по длине ленты показывает, что наблюдаемая неоднородность максимальной магнитной проницаемости обеих серий образцов носит не случайный, а закономерный характер. Зависимость $\mu_{\max}(l)$ периодическая. Наблюдается корреляция периода изменений магнитных характеристик с размера-

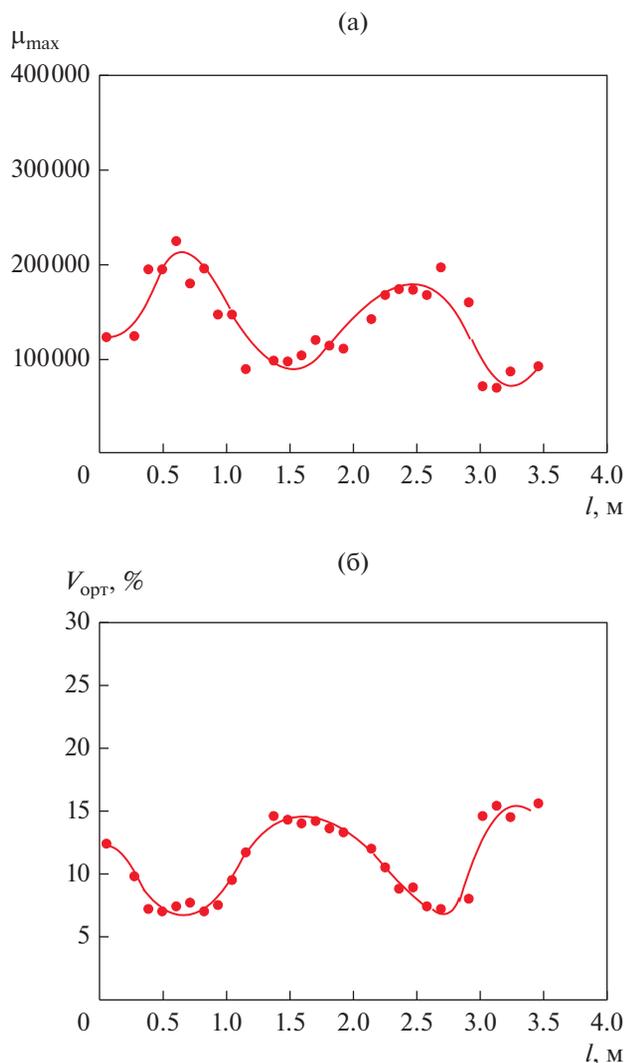


Рис. 2. Неоднородность максимальной магнитной проницаемости (а) и объема доменов с ортогональной намагниченностью (б) образцов второй серии по длине ленты.

ми охлаждающего диска стандартных установок по производству ленты. Форма же зависимости $\mu_{\max}(l)$ имеет синусоидальный вид. Характер изменения $V_{\text{орт}}(l)$ аналогичен. Отличие заключается в том, что по отношению к изменению максимальной проницаемости значения объема доменов с ортогональной намагниченностью изменяются в противофазе. Уменьшение объема доменов с ортогональной намагниченностью способствует повышению объема ленты, перематываемого смещением доменных границ, а также ослаблению стабилизации границ доменов с планарной намагниченностью доменами с ортогональной намагниченностью. Эти факторы приводят к повышению максимальной магнитной проницаемости. И, наоборот, максимальная магнитная проницаемость уменьшается при увеличении $V_{\text{орт}}$.

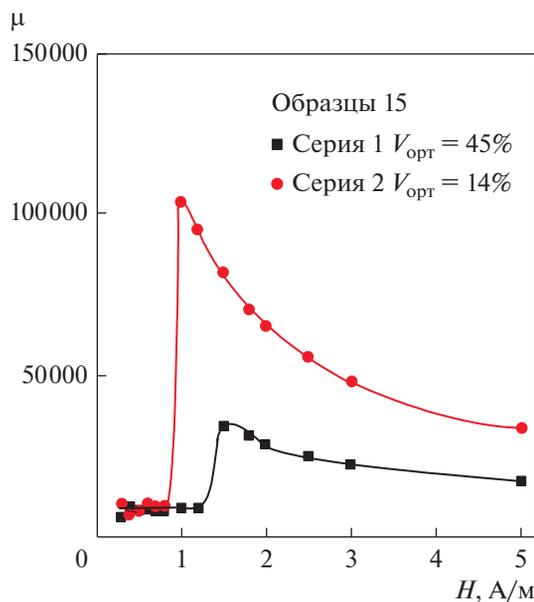


Рис. 3. Полевая зависимость магнитной проницаемости двух серий образцов с относительно высокими значениями объема доменов с ортогональной намагниченностью.

На участках с минимальными значениями объема доменов с ортогональной намагниченностью для образцов второй серии обнаружена бимодальная полевая зависимость магнитной проницаемости. Такая зависимость имеет место для второй серии образцов №№ 4–10 и 25–27, соответствующих первому и второму минимумам $V_{\text{орт}}$ (рис. 2б). На рис. 5 на примере образцов №№ 4–10 показаны зависимости магнитной проницаемости от напряженности поля. Отличающиеся символы соответствуют многократным уточняющим измерениям, в том числе проведенным на разных установках. При переходе от одного участка ленты к другому наблюдается изменение высоты максимумов и их соотношения. Трансформация полевой зависимости магнитной проницаемости на этом участке осуществляется следующим образом. Сначала в области слабых полей появляется дополнительный пик, высота которого меньше основного. Затем при переходе к последующим участкам высота дополнительного пика возрастает, становится больше высоты основного пика, и далее она изменяется в обратном порядке. При этом интервал напряженности поля ΔH между первым и вторым максимумами на полевой зависимости магнитной проницаемости уменьшается (рис. 5, 6), и в итоге происходит слияние максимумов. Для образцов второй серии, соответствующих участку ленты № 11, двойной максимум на полевой зависимости магнитной проницаемости уже не наблюдается.

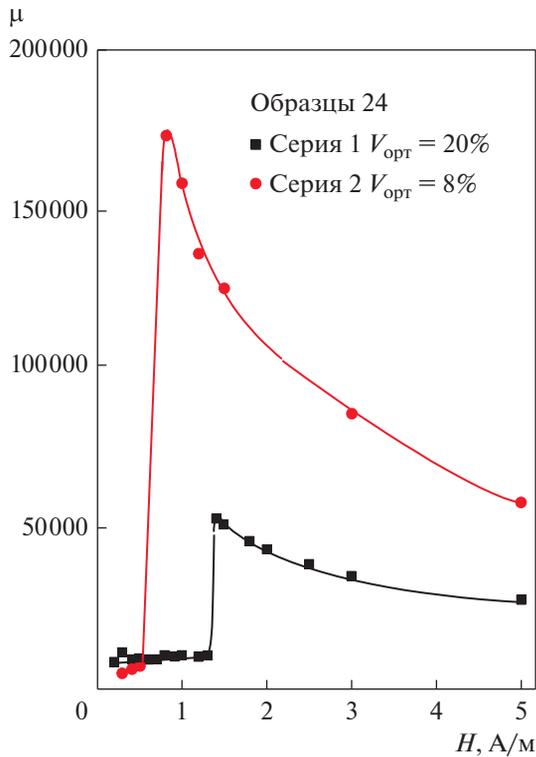


Рис. 4. Полевая зависимость магнитной проницаемости двух серий образцов с относительно низкими значениями объема доменов с ортогональной намагниченностью.

Бимодальный вид полевой зависимости магнитной проницаемости может быть связан с неоднородностью ленты по толщине из-за различия

уровня внутренних напряжений, обусловленного градиентом температуры в этом направлении при изготовлении ленты.

В силу того, что ленты аморфных сплавов, изготовленных методом быстрой закалки, рентгено-аморфны, выявить структурные различия поверхностей ленты крайне сложно. Визуально поверхности ленты отличаются тем, что на контактной поверхности имеют место более крупные дефекты в виде газовых строчек, каверн и полос прокатки, в то время как на свободной поверхности наблюдается структура в виде свилей [9]. Однако различия в структуре поверхностных слоев начинают проявляться при повышении температуры. В работе [3] установлено, что отчетливое изменение химического порядка на расстоянии ближайшего соседа 0.3 нм происходит уже при 50°C.

Кристаллизация лент быстрозакаленных сплавов происходит неравномерно: она начинается с поверхности и протекает при более низкой температуре, чем в объеме. Этому способствует пониженное содержание в поверхностном слое атомов металлоидов и бора, а также наличие развитой пористости в приповерхностных слоях. Поверхностная кристаллизация становится уже заметной при температурах 150–200°C [10, 11]. Например, в аморфном сплаве на основе железа первые зародыши фазы Fe_3Si были обнаружены на свободной стороне ленты после термообработки при 200°C, в то время как та же фаза на контактной стороне появляется в результате отжига при 450°C. Кроме этого, при поверхностной кристаллизации на свободной поверхности образуются кристаллиты большего размера [12]. Таким образом, процесс

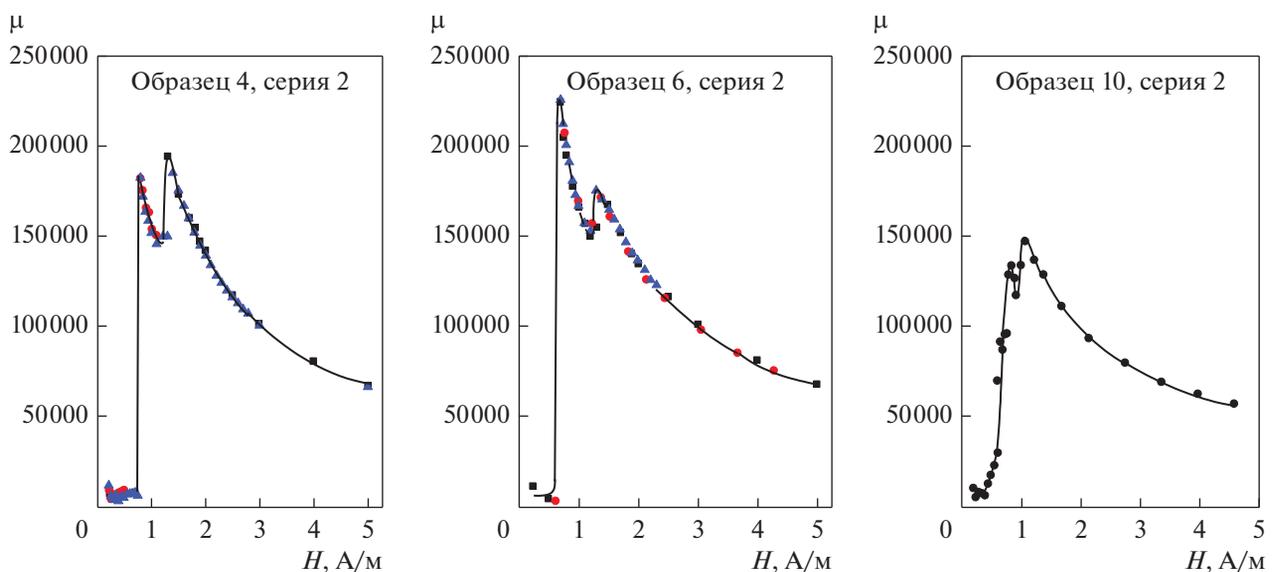


Рис. 5. Полевая зависимость магнитной проницаемости образцов второй серии, соответствующих участку с минимальными значениями объема доменов с ортогональной намагниченностью.

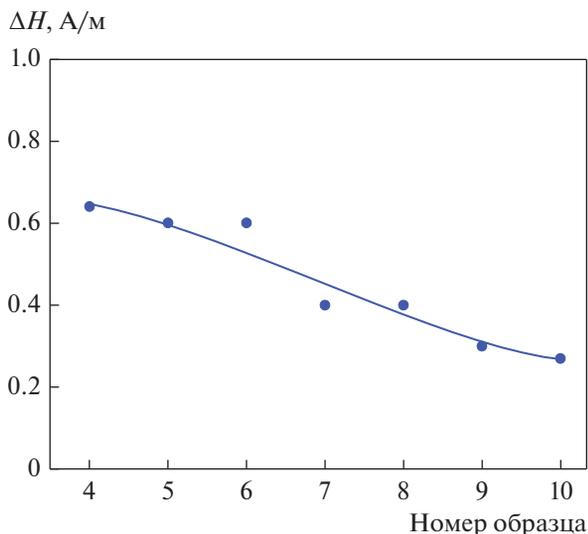


Рис. 6. Изменение интервала напряженности поля $\Delta H = H_2 - H_1$, где H_2 и H_1 значения напряженности магнитного поля, соответствующие второму и первому максимумам на полевой зависимости магнитной проницаемости.

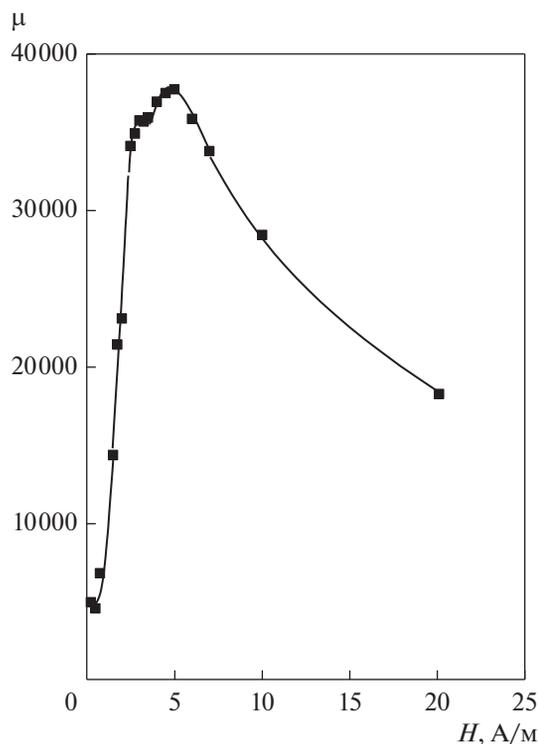


Рис. 7. Полевая зависимость магнитной проницаемости образца аморфного сплава Co–Ni–Fe–Cr–Mn–Si–B в закаленном состоянии до обработки его поверхности ацетоном.

кристаллизации на контактной поверхности ленты осуществляется в результате зарождения и роста кристаллитов, а на свободной поверхности — за счет роста зародышей кристаллической фазы [11]. На основании исследований, проведенных в работе [9], делается вывод о возможном формировании уже в расплаве кластеров кристаллической фазы, не выявляющихся из-за их малых размеров. При нагревании происходит рост кристаллитов, которые на свободной поверхности ленты обнаруживаются при более низких температурах.

На рис. 7 и 8 показана полевая зависимость магнитной проницаемости образца, не входящего в серии образцов, представленных выше, в закаленном состоянии и после обработки его поверхности ацетоном в течение 170 ч. Видно, что в исходном состоянии (перед обработкой ацетоном) бимодальный вид полевой зависимости явно не выражен, но имеет место предрасположенность к этому эффекту: на кривой, представленной на рис. 7, виден перегиб.

После обработки поверхности ленты ацетоном становится заметной трансформация полевой зависимости магнитной проницаемости к бимодальному виду: проявляется небольшой пик в области слабых полей. Это также может быть связано с различием состояний контактной и свободной поверхностей ленты. При охлаждении свободная сторона ленты взаимодействует с находящимся в атмосфере водяным паром, в результате этого имеет место ее окислирование и наводороживание. Заметим, что в закаленном состоянии лента обладает отрицательной константой магнитострикции

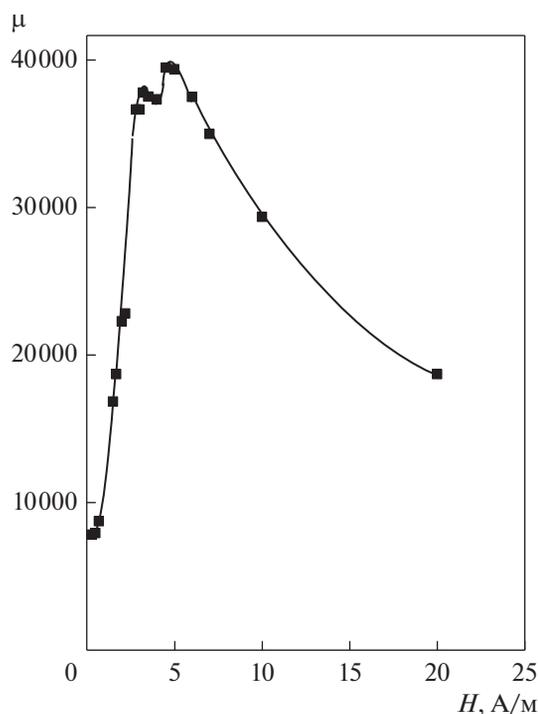


Рис. 8. Полевая зависимость магнитной проницаемости образца аморфного сплава Co–Ni–Fe–Cr–Mn–Si–B в закаленном состоянии после обработки его поверхности ацетоном.

Таблица 1. Влияние термообработок на максимальную магнитную проницаемость образцов сплава Co–Ni–Fe–Cr–Mn–Si–B

Режим ТО	μ_{\max}	
	Интервал значений	Среднее значение
300°C, 60 мин	218000–570000	370000
350°C, 15 мин	350000–540000	444000
350°C, 40 мин	225000–530000	410000
380°C, 10 мин	248000–396000	340000
380°C, 40 мин	300000–670000	470000
400°C, 10 мин	221000–560000	401000
400°C, 30 мин	270000–430000	306000

[13]. Ранее проведенные исследования показали, что поверхность ленты исследуемого сплава взаимодействует с ацетоном [13]. Каталитическое окисление и гидрирование ацетона [14, 15] вызывает уменьшение концентрации атомов водорода и кислорода, внедренных в поверхность ленты при ее взаимодействии с водой или паром [16, 17]. При этом в ленте индуцируются преимущественно плоские сжимающие напряжения, которые в состоянии с отрицательной константой магнито-стрикции способствуют переориентации намагниченности в плоскость ленты, уменьшая долю объема доменов с ортогональной намагниченностью. Ослабление стабилизации границ доменов с планарной намагниченностью доменами с ортогональной намагниченностью приводит к повышению максимальной магнитной проницаемости приповерхностного слоя. В результате полевая зависимость магнитной проницаемости приобретает бимодальный вид.

В табл. 1 представлены результаты влияния различных режимов ТО на максимальную магнитную проницаемость образцов ленты аморфного сплава Co–Ni–Fe–Cr–Mn–Si–B. Термообработки проводили на сериях из 10 образцов без подбора идентичности образцов по магнитным характеристикам внутри серии. В качестве граничных значений интервала указаны наименьшее и наибольшее значение максимальной магнитной проницаемости внутри серии. В качестве среднего значения приведено среднее арифметическое по всем образцам внутри серии. Термообработки проводили в интервале температур 300–400°C с разными длительностями изотермической выдержки: от 10 до 60 мин. Анализ результатов показывает, что при всех режимах термообработки имеет место существенная неоднородность максимальной магнитной проницаемости образцов исследуемого сплава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты, представленные в настоящей работе, полностью соответствуют результатам ранее проведенных исследований. Наиболее вероятной причиной высокой неоднородности магнитных свойств может являться неоднородность внутренних напряжений, обусловленная различной скоростью теплоотвода при изготовлении ленты. Тем не менее на основании полученных результатов можно заключить, что имеется возможность снизить неоднородность ленты оптимизацией условий ее изготовления.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации FEUZ-2020-0051.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dai J., Wang Y.G., Yang L., Xia G.T., Zeng Q.S., Lou H.B. Structural aspects of magnetic softening in Fe-based-metallic glass during annealing // *Scr. Mater.* 2017. V. 127. P. 88–91.
2. Орлова Н.Н. Влияние механических напряжений на структуру, фазовые превращения и свойства аморфных сплавов: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07: Институт физики твердого тела РАН. Черноголовка, 2014. 133 с.
3. Evenson Z., Koschine T., Wei S., Gross O., Bednarcik J., Gallino I., Kruzic J.J., Rätzke K., Faupel F., Busch R. The effect of low-temperature structural relaxation on free volume and chemical short-range ordering in a $\text{Au}_{49}\text{Cu}_{26.9}\text{Si}_{16.3}\text{Ag}_{5.5}\text{Pd}_{2.3}$ bulk metallic glass // *Scr. Mater.* 2015. V. 103. P. 14–17.
4. Nagel C., Rätzke K., Schmidtke E., Wolff J., Geyer U., Faupel F. Free-volume changes in the bulk metallic glass $\text{Zr}_{46.7}\text{Ti}_{8.3}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{B}_{27.5}$ and the undercooled liquid // *Phys. Rev.* 1998. V. 57 B. № 17. P. 10224.
5. Скулкина Н.А., Иванов О.А., Павлова И.О., Минина О.А. Длительность изотермической выдержки во время термообработки на воздухе и магнитные свойства лент аморфных магнитомягких сплавов на основе железа // *ФММ.* 2011. Т. 112. № 6. С. 613–619.
6. Скулкина Н.А., Иванов О.А., Шубина Л.Н., Блинова О.В. Распределение намагниченности в исходном состоянии ленты аморфного магнитомягкого сплава и эффективность термической обработки // *ФММ.* 2016. Т. 117. № 11. С. 1121–1129. <https://doi.org/0.7868/S0015323016110127>
7. Скулкина Н.А. Распределение намагниченности и магнитные свойства кристаллических, аморфных и нанокристаллических магнитомягких материалов: Дис. ... д-ра. физ.-мат. наук: 01.04.11: Уральский государственный университет им. А.М. Горького. Екатеринбург, 2008. 340 с.
8. Скулкина Н.А., Иванов О.А., Мазеева А.К., Кузнецов П.А., Степанова Е.А., Блинова О.В., Михалицына Е.А., Денисов Н.Д., Чекис В.И. Влияние полимерного покрытия и прессуемого давления на магнитные свойства аморфных сплавов на основе

- кобальта // ФММ. 2017. Т. 118. № 12. С. 1248–1256. <https://doi.org/10.7868/S0015323017120026>
9. *Плотников В.С.* Микроструктура аморфных металлических сплавов и ее динамика в процессах релаксации и кристаллизации: автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07: Дальневосточный государственный университет. Владивосток, 2004. 34 с.
 10. *Крахмалев П.В.* Структура и свойства магнитомягких аморфных сплавов на основе железа и кобальта при термической, механотермической и термомагнитной обработке: дисс. ... канд. техн. наук. Технический университет. Санкт-Петербург, 1999. 142 с.
 11. *Masanori Fujinami and Yusuke Ujihira.* Transmission and conversion electron Mossbauer studies of the crystallization transformation in the quaternary amorphous $\text{Fe}_{80,5}\text{B}_{12}\text{Si}_{(4.5+x)}\text{C}_3$ ($x = 0, 2$) ribbons // *J. Non-Crystal. Solids.* 1985. V. 69. P. 361–369.
 12. *Minič Dragica M., Minič Dušan M., Žák Tomáš, Roupcová Pavla, Bohumil David.* Structural transformations of $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$ amorphous alloy induced by heating // *J. Magn. Magn. Mater.* 2011. V. 323. P. 400–404.
 13. *Скулкина Н.А., Денисов Н.Д., Боярченков А.С., Некрасов Е.С.* Влияние химически активной среды на магнитные характеристики аморфного магнитомягкого сплава на основе кобальта // ФММ. 2020. Т. 121. № 6. С. 576–582. <https://doi.org/10.31857/S0015323020060157>
 14. *Суздальев И.П.* Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
 15. *Шуткина О.В.* Гидроалкилирование бензола ацетоном на бифункциональных катализаторах. Дис. ... канд. хим. наук. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Москва, 2014. 116 с.
 16. *Скулкина Н.А., Иванов О.А., Павлова И.О., Минаева О.А.* Взаимодействие поверхности лент аморфных магнитомягких сплавов с паром на разных стадиях термической обработки // ФММ. 2015. Т. 116. № 10. С. 1031–1039. <https://doi.org/10.7868/S0015323015100137>
 17. *Скулкина Н.А., Иванов О.А., Степанова Е.А., Блинова О.В., Кузнецов П.А., Мазеева А.К.* Влияние термообработки на воздухе и химически активной среды на магнитные свойства аморфных магнитомягких сплавов на основе кобальта // ФММ. 2016. Т. 117. № 10. С. 1015–1022. <https://doi.org/10.7868/S0015323016100120>

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.213.26:537.622.4

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЛЕНТЫ С АЦЕТОНОМ И МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АМОРФНОГО МАГНИТОМЯГКОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА

© 2021 г. Н. А. Скулкина^{а, *, **}, Н. Д. Денисов^а, Е. С. Некрасов^а

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

*e-mail: nadezhda-skulkina@yandex.ru

**e-mail: nadezhda.skulkina@urfu.ru

Поступила в редакцию 21.04.2021 г.

После доработки 10.07.2021 г.

Принята к публикации 16.07.2021 г.

Проведенные исследования показали, что обработка ацетоном ленты аморфного магнитомягкого сплава Co–Ni–Fe–Cr–Mn–Si–В оказывает влияние на ее магнитные характеристики. Оно различно для состояний ленты с разными знаками константы магнитострикции (λ_s). В состоянии с $\lambda_s > 0$ наблюдается увеличение объема доменов с ортогональной намагниченностью и остроты магнитной текстуры в плоскости ленты; с $\lambda_s < 0$ имеет место уменьшение объема доменов с ортогональной намагниченностью, снижение остроты магнитной текстуры в плоскости ленты и повышение максимальной магнитной проницаемости. Увеличение длительности обработки усиливает ее влияние на объемную компоненту намагниченности и ослабляет воздействие на перераспределение намагниченности в плоскости ленты. Это может быть связано с повышением уровня сжимающих напряжений, индуцированных каталитическим окислением и гидрированием ацетона.

Ключевые слова: аморфные магнитомягкие сплавы, термообработка, магнитная проницаемость, распределение намагниченности, константа магнитострикции, ацетон, вода

DOI: 10.31857/S0015323021110152

ВВЕДЕНИЕ

Ацетон широко используется для очистки и обезжиривания поверхности различных материалов, входит в состав клеев, лаков, красок. Априори считается, что он не оказывает влияния на магнитные характеристики лент аморфных магнитомягких сплавов. Тем не менее известно, что в присутствии катализатора может иметь место реакция окисления ацетона. Например, катализаторами являются оксиды переходных металлов: хрома, железа, кобальта, марганца, никеля (Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , MnO_2 , NiO), которые присутствуют на поверхности лент исследуемых сплавов и обладают сравнительно низкой энергией связи кислорода на поверхности оксидов. Продуктами реакций каталитического окисления являются, например, уксусная кислота, углекислый газ, вода [1]. Известно также каталитическое гидрирование ацетона. Катализатором этой реакции, например, может выступать никель, а продуктом является изопропиловый спирт или пропан [2].

Исследования, проведенные в работе [3], показали, что обработка поверхности ленты аморфного сплава Co–Ni–Fe–Cr–Mn–Si–В ацетоном

оказывает эффект противоположного воздействия воды. В результате химических реакций при обработке поверхности ленты водой происходит ее окисление и гидрирование [4–11]. Внедренные в поверхность ленты атомы водорода и кислорода индуцируют преимущественно плоские анизотропные растягивающие напряжения, которые в зависимости от знака константы магнитострикции (λ_s) по-разному влияют на распределение намагниченности. Такие напряжения способствует снижению остроты магнитной текстуры в плоскости ленты и объема доменов с ортогональной намагниченностью ($V_{\text{орт}}$) в состоянии с $\lambda_s > 0$; повышению $V_{\text{орт}}$ и остроты магнитной текстуры в состоянии с $\lambda_s < 0$ [8–10]. В свою очередь, обработка ацетоном поверхности ленты в состоянии с $\lambda_s > 0$ приводит к увеличению остроты магнитной текстуры в плоскости ленты и объема доменов с ортогональной намагниченностью; а в состоянии с $\lambda_s < 0$ к снижению $V_{\text{орт}}$ и остроты магнитной текстуры. Это может быть следствием уменьшения напряжений, индуцируемых атомами кислорода и водорода, при снижении их концентрации на поверхности ленты в результате каталитического окисления и гидрирования ацетона [12]. Отсюда

следует, что грамотное использование ацетона в определенных целях способствует предотвращению нежелательных последствий ухудшения магнитных свойств, а также получению корректных результатов исследования. Поэтому в настоящей работе представлены результаты исследования влияния длительности обработки ацетоном на магнитные характеристики ленты аморфного магнитомягкого сплава Co–Ni–Fe–Cr–Mn–Si–B в состояниях с положительной и отрицательной константами магнитострикции.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили на образцах сплава АМАГ-172 (Co–Fe–Ni–Cr–Mn–Si–B) в форме полос размерами $100 \times 10 \times 0.020$ мм. В закаленном состоянии лента исследуемого сплава обладает низкими (10^{-7}) отрицательными значениями константы магнитострикции (λ_s). Важным моментом в выборе материала является тот факт, что подбором параметров термообработки можно формировать состояния ленты с разными знаками магнитострикции насыщения без вариации элементного состава. Исследования проводили на образцах в закаленном состоянии (ЗК) и после термообработок (ТО) на воздухе при 370 и 380°C с длительностями изотермической выдержки 10 и 40 мин, формирующих состояния с разными знаками константы магнитострикции [13]. Кривые намагничивания измеряли индукционно-импульсным методом с погрешностью измерения магнитной индукции и напряженности поля, не превышающей 2%, максимальной магнитной проницаемости – 3%. Распределение намагниченности в ленте определяли при помощи авторской методики по корреляционной зависимости между максимальными значениями остаточной индукции (B_{rs}) и объемом доменов с ортогональной намагниченностью, полученной с помощью мессбауэровских исследований, и измерения остаточной индукции частных петель гистерезиса [13, 14]. Относительная погрешность определения распределения намагниченности не превышала 5%. Знак константы магнитострикции определяли при помощи обработки поверхности ленты водой (ОВ) комнатной температуры в течение 15 мин без видимого окисления поверхности [3, 8, 9, 14]. Обработку ацетоном (ОА) проводили при комнатной температуре погружением ленты в ацетон. Учитывая медленную скорость реакций ацетона с элементами поверхности ленты, длительности обработки выбирали соизмеримыми с длительностью полимеризации клея БФ-2 при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования, результаты которых приведены в настоящей работе, являются продолжением ис-

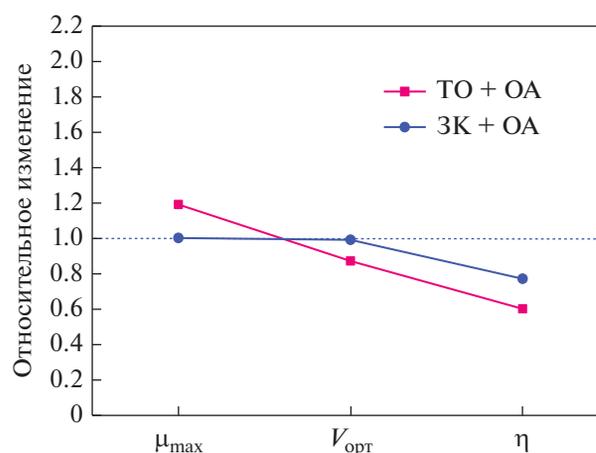


Рис. 1. Диаграмма изменения магнитных характеристик аморфного сплава Co–Fe–Ni–Cr–Mn–Si–B после обработки ацетоном в течение 20 ч ленты в состоянии с $\lambda_s < 0$ относительно исходного состояния (ТО 370°C, 10 мин и ЗК, серии 2.1 и 1.1).

следований, представленных в работе [12]. Обработку ацетоном поверхности ленты исследуемого сплава проводили на образцах в разных исходных состояниях: с положительной и отрицательной константами магнитострикции, которые получали с помощью различных режимов термообработок на воздухе [12]. В табл. 1 представлена информация об исходном состоянии образцов перед обработкой ацетоном, о знаке константы магнитострикции, их магнитных характеристиках в этом состоянии: максимальной магнитной проницаемости, значениях относительного объема доменов с ортогональной намагниченностью ($V_{орт}$) и остроте магнитной текстуры в плоскости ленты $\eta = V_{180}/V_{90}$ (V_{180} и V_{90} – значения относительных объемов доменов с намагниченностью, ориентированной параллельно плоскости ленты вдоль и поперек ее оси). Для большей наглядности изменения магнитных характеристик после обработки ленты ацетоном полученные результаты представлены в виде диаграмм на рис. 1–5. Знак константы магнитострикции исследуемых образцов определен в работе [12].

Приведенные на рис. 1 результаты показывают, что обработка ацетоном в течение 20 ч поверхности ленты в состоянии с $\lambda_s < 0$ (непосредственно после ТО 370°C с длительностью изотермической выдержки 10 мин) вызывает уменьшение и объема доменов с ортогональной намагниченностью, и остроты магнитной текстуры η в плоскости ленты. Это является следствием преимущественно плоских анизотропных сжимающих напряжений, индуцируемых снижением концентрации кислорода и водорода в поверхностном слое ленты в результате каталитического окисления и гидрирования ацетона. Такие напряжения в состоянии ленты с

Таблица 1. Магнитные характеристики исследуемых образцов в исходном (перед обработкой ацетоном) состоянии и длительность последующей обработки ацетоном

Серия	Состояние ленты перед обработкой ацетоном	μ_{\max}	$V_{\text{орт}}, \%$	η	Длительность ОА, час
Закаленное ($\lambda_s < 0$)					
1.1	ЗК	46000	13.1	1.88	20
1.2	ЗК + ОВ	50000	13.4	2.00	20
1.3	ЗК	38000	14.7	1.04	170
ТО 370°C, 10 мин ($\lambda_s < 0$)					
2.1	ТО	540000	13.4	2.71	20
2.2	ТО + ОВ	500000	13.6	2.14	20
ТО 380°C, 40 мин ($\lambda_s > 0$)					
3.2	ТО + ОВ	370000	11.5	2.85	20
3.3	ТО + ОВ	560000	7.4	1.28	46
3.4	ТО	430000	7.0	1.54	46

отрицательной константой магнитострикции способствуют переориентации намагниченности в плоскость ленты, уменьшению объема доменов с ортогональной намагниченностью. Переориентация намагниченности в плоскость ленты энергетически выгодна, поскольку способствует уменьшению полей рассеяния. Так как термообработку проводили на воздухе при температуре выше температуры Кюри, в результате взаимодействия с атмосферным паром повышенная концентрация внедренных в поверхность ленты атомов водорода и кислорода поперек ее оси образуется во время охлаждения при температуре ниже точки Кюри [11, 15]. Во время обработки поверхности ленты ацетоном скорость диффузии атомов из этого направления выше, что приводит к анизотропному сжатию поперек оси ленты. Индуцированные в этом направлении анизотропные сжимающие напряжения способствуют переориентации намагниченности поперек оси ленты и уменьшению остроты магнитной текстуры в плоскости ленты. Фактор ослабления стабилизации границ доменов с планарной намагниченностью доменами с ортогональной намагниченностью является в этом случае преобладающим и приводит к повышению максимальной магнитной проницаемости.

Аналогичное влияние оказывает обработка ацетоном поверхности ленты в закаленном состоянии. В этом случае также имеет место уменьшение остроты магнитной текстуры в плоскости ленты. Тем не менее вследствие высокого уровня обусловленных закалкой внутренних напряжений не наблюдается переориентации намагниченности в плоскость ленты и изменения максимальной магнитной проницаемости.

Увеличение концентрации внедренных в поверхность ленты атомов водорода и кислорода в

результате промежуточной обработки водой способствует повышению воздействия ацетона на распределение намагниченности в ленте (рис. 2). Более сильное уменьшение остроты магнитной текстуры в плоскости ленты в этом случае уже приводит к меньшему увеличению максимальной магнитной проницаемости (рис. 2а).

Результаты, представленные на рис. 3, показывают, что обработка ацетоном в течение 20 ч поверхности ленты в состоянии с положительной константой магнитострикции оказывает противоположное воздействие на магнитные характеристики. Преимущественно плоские анизотропные сжимающие напряжения, индуцируемые в результате каталитического окисления и гидрирования ацетона, вызывают переориентацию планарной намагниченности вдоль оси ленты, повышая остроту магнитной текстуры. Тем не менее в этом случае такие напряжения не способствуют увеличению объема доменов с ортогональной намагниченностью из-за того, что влияние энергии анизотропии формы и преимущественно плоских растягивающих напряжений, обусловленных поверхностной кристаллизацией ленты [16, 17] и взаимодействием с атмосферным паром во время отжига, преобладает над влиянием магнитоупругой энергии, индуцированной в результате взаимодействия поверхности ленты с ацетоном. Максимальная магнитная проницаемость в этом случае не изменяется.

Длительность обработки поверхности ленты ацетоном также оказывает влияние на степень изменения магнитных характеристик. Из рис. 4а видно, что в состоянии с положительной константой магнитострикции (после термообработки на воздухе при 380°C с длительностью изотермической выдержки 40 мин) преимущественно

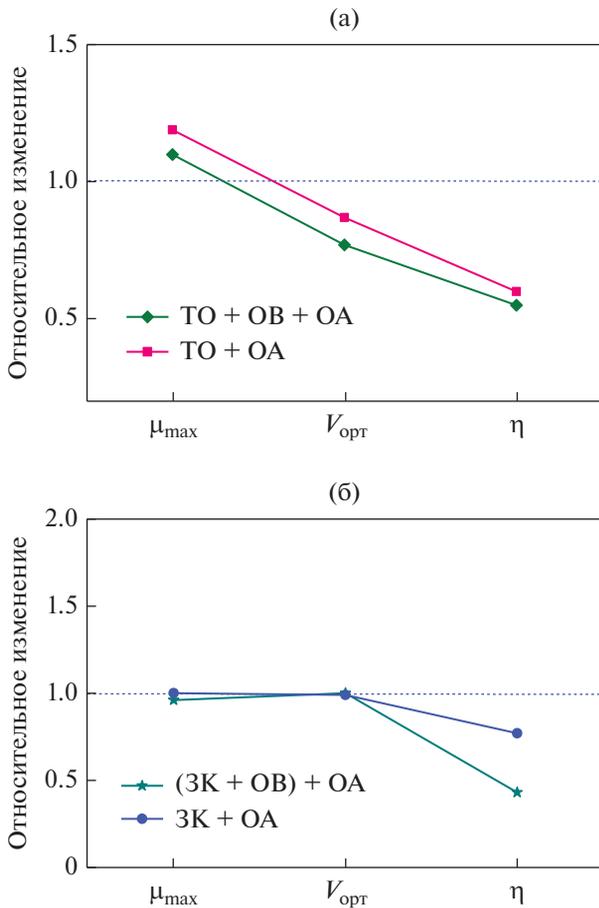


Рис. 2. Диаграмма изменения магнитных характеристик аморфного сплава Co–Fe–Ni–Cr–Mn–Si–B после обработки ацетоном в течение 20 ч с промежуточной обработкой поверхности водой и без нее ленты в состоянии с $\lambda_s < 0$ относительно исходного состояния (ТО 370°C, 10 мин и ЗК, серии 2.1, 2.2; 1.1 и 1.2, рис. а и б соответственно).

плоские сжимающие напряжения, индуцируемые обработкой поверхности ленты ацетоном в течение 46 ч, вызывают увеличение объема доменов с ортогональной намагниченностью. Это обусловлено повышением уровня сжимающих напряжений вследствие увеличения толщины поверхностного слоя, обедненного атомами кислорода и водорода. Меньшая степень роста остроты магнитной текстуры с увеличением длительности обработки ацетоном также может быть связана с анизотропией сжимающих напряжений, уровень которых поперек оси ленты может быть меньше в результате соответствующей анизотропии скорости диффузии атомов кислорода и водорода как изнутри, так и извне ленты. Ослабление внешнего воздействия может быть связано, например, с неполным окислением ацетона. В результате этой реакции одним из продуктов реакции является вода. С увеличением длительности обработки ленты ацетоном динамический процесс деокси-

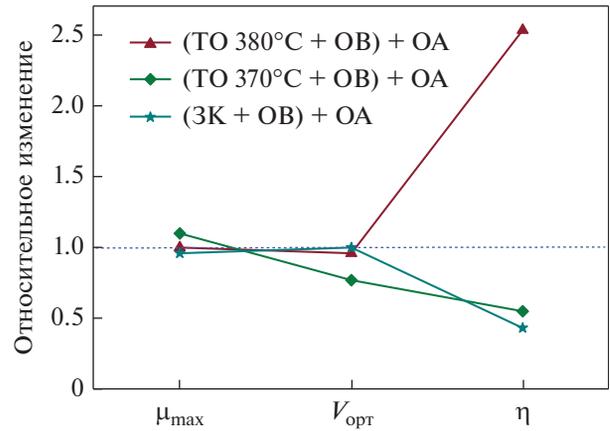


Рис. 3. Диаграмма изменения магнитных характеристик аморфного сплава Co–Fe–Ni–Cr–Mn–Si–B после обработки ленты ацетоном в течение 20 ч с промежуточной обработкой поверхности водой, лента в состояниях с $\lambda_s < 0$: ТО 370°C, 10 мин + ОБ и ЗК + ОБ, серии 2.1 и 1.1 и $\lambda_s > 0$: ТО 380°C, 40 мин + ОБ, серия 3.2.

дирования – окислирования и дегидрирования – гидрирования ее поверхности способствует сохранению большей концентрации внедренных в поверхность ленты атомов водорода и кислорода поперек ее оси и препятствует переориентации намагниченности вдоль оси ленты. Усиление стабилизации границ доменов с планарной намагниченностью доменами с ортогональной намагниченностью в этом случае является основной причиной уменьшения максимальной магнитной проницаемости.

На рис. 5 показано относительное изменение магнитных характеристик после обработки поверхности ленты ацетоном в течение 46 ч непосредственно после термообработки при 380°C с длительностью изотермической выдержки 40 мин и с промежуточной обработкой ее поверхности водой ($\lambda_s > 0$). Видно, что в этом случае промежуточная обработка поверхности ленты водой также повышает чувствительность магнитных характеристик к воздействию ацетона, аналогично данным, полученным при обработке ацетоном в течение 20 ч.

Рисунки 6 и 7 демонстрируют влияние длительности обработки поверхности ленты ацетоном на полевую зависимость магнитной проницаемости образцов исследуемого сплава после термообработки при 380°C в течение 40 мин, формирующей состояние с положительной константой магнитострикции. Видно, что в результате обработки поверхности ленты ацетоном продолжительностью 20 ч не изменяется не только максимальная магнитная проницаемость, но и ход ее полевой зависимости (рис. 6). Это также обусловлено недостаточностью уровня преимущественно плоских сжимающих напряжений,

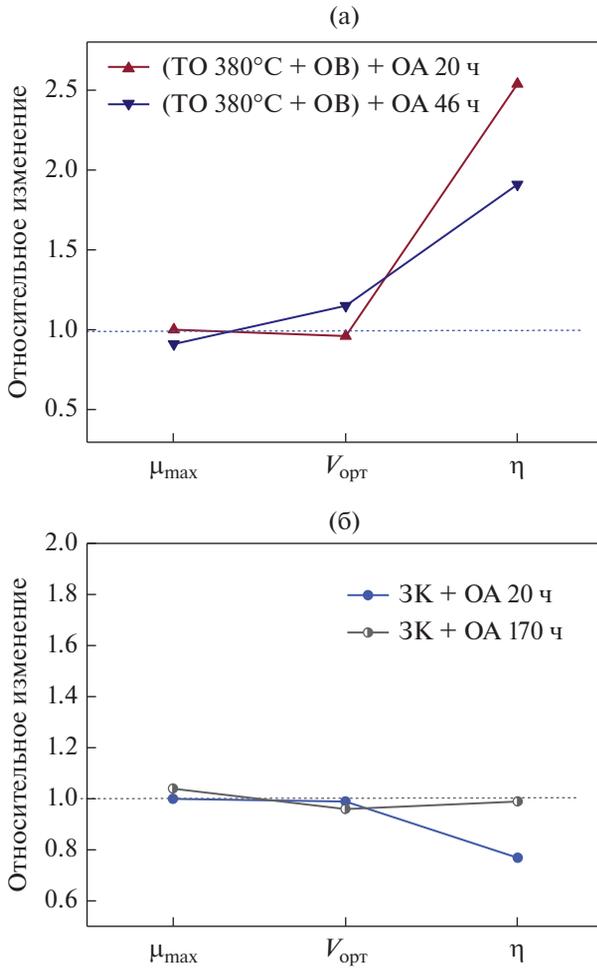


Рис. 4. Диаграмма изменения магнитных характеристик аморфного сплава Co–Fe–Ni–Cr–Mn–Si–B после обработки ленты ацетоном в течение 20 и 46 ч с промежуточной обработкой поверхности водой, лента в состоянии с $\lambda_s > 0$ (рис. 4а: ТО 380°C, 40 мин + ОВ, серии 3.2 и 3.3), и после обработки ленты ацетоном в течение 20 и 170 ч без промежуточной обработки поверхности водой, лента в состоянии с $\lambda_s < 0$ (рис. 4б: 3К, серии 1.1 и 1.3).

индуцированных взаимодействием поверхности ленты с ацетоном, для переориентации намагниченности перпендикулярно плоскости ленты. Другая ситуация имеет место при увеличении длительности обработки поверхности ленты ацетоном (рис. 7). В этом случае наблюдается не только уменьшение максимальной магнитной проницаемости, но и сдвиг максимума на полевой зависимости в область более сильных полей. Это связано с большим уровнем преимущественно плоских сжимающих напряжений в силу следующих причин. Повышение длительности обработки ацетоном способствует более сильному уменьшению внедренных в поверхность ленты атомов водорода и кислорода при взаимодействии поверхности ленты с водой и атмосферным

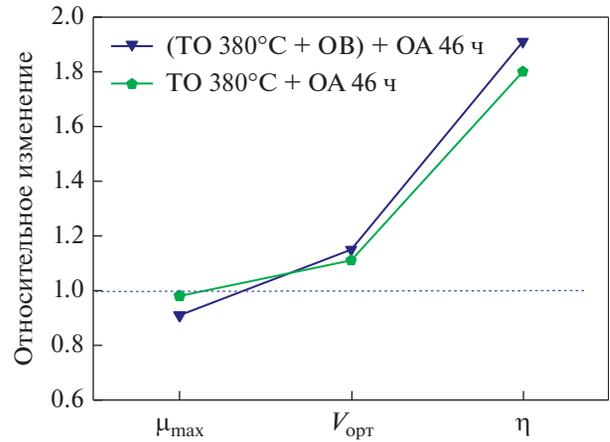


Рис. 5. Диаграмма изменения магнитных характеристик аморфного сплава Co–Fe–Ni–Cr–Mn–Si–B после обработки ленты ацетоном в течение 46 ч непосредственно после ТО и с промежуточной обработкой поверхности водой в состоянии с $\lambda_s > 0$ (ТО 380°C, 40 мин, серии 3.3 и 3.4).

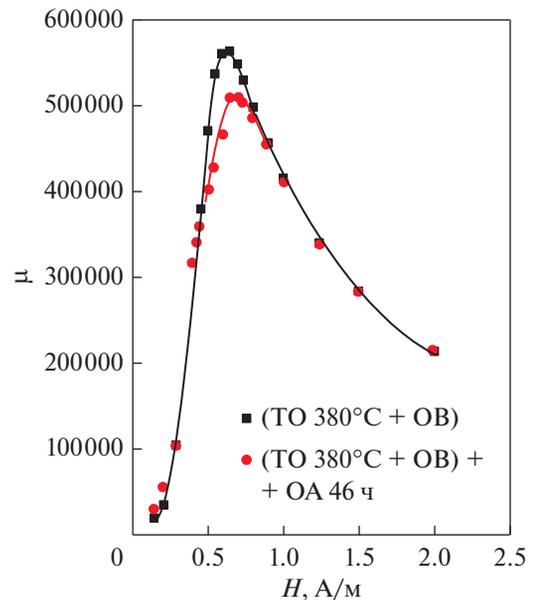


Рис. 6. Полевая зависимость магнитной проницаемости аморфного сплава Co–Fe–Ni–Cr–Mn–Si–B до и после обработки ленты ацетоном в течение 20 ч с промежуточной обработкой поверхности водой, лента в состоянии с $\lambda_s > 0$ (ТО 380°C, 40 мин, серия 3.2).

паром во время отжига. Кроме этого, также должно иметь место, увеличение толщины поверхностного слоя, обедненного атомами водорода и кислорода, поскольку диффузия внедренных атомов наиболее легко осуществляется через аморфную прослойку между кристаллитами в поверхностном аморфно-кристаллическом слое, выполняющую функцию границ зерен [18].

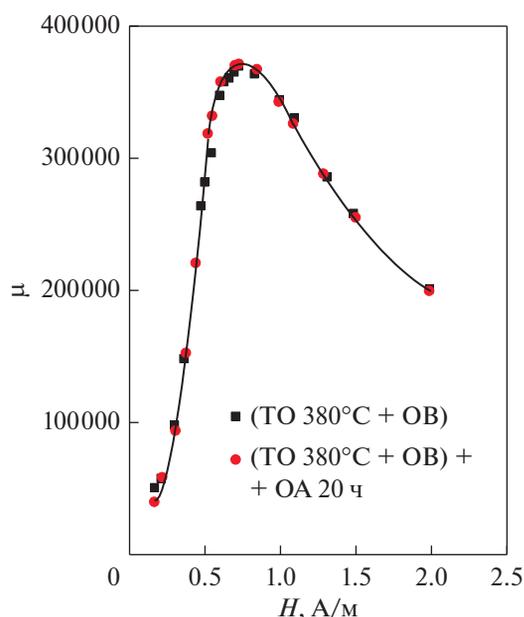


Рис. 7. Полевая зависимость магнитной проницаемости аморфного сплава Co–Fe–Ni–Cr–Mn–Si–B до и после обработки ленты ацетоном в течение 46 ч с промежуточной обработкой поверхности водой, лента в состоянии с $\lambda_s > 0$ (ТО 380°C, 40 мин, серия 3.3).

Результаты, представленные на рис. 4б, на примере ленты в закаленном состоянии показывают влияние длительности обработки ацетоном на магнитные характеристики ленты с отрицательной константой магнитострикции. Видно, что вследствие высокого уровня внутренних напряжений, обусловленных изготовлением ленты, повышение длительности обработки ацетоном с 20 до 170 ч практически не влияет на изменение объема доменов с ортогональной намагниченностью. Тем не менее в этом случае, те же причины, как и для ленты в состоянии с положительной константой магнитострикции, приводят к существенно меньшему перераспределению намагниченности в плоскости ленты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов исследования, представленных в настоящей работе, показал, что обработка ацетоном поверхности ленты аморфного магнитомягкого сплава Co–Ni–Fe–Cr–Mn–Si–B, способствуя перераспределению намагниченности, оказывает влияние на ее магнитные характеристики. Изменение магнитных характеристик различно для состояний ленты с разными знаками константы магнитострикции. В состоянии с $\lambda_s > 0$ наблюдается увеличение объема доменов с ортогональной намагниченностью и повышение остроты магнитной текстуры в плоскости ленты. Для состояния ленты с $\lambda_s < 0$, наоборот, имеет ме-

сто уменьшение объема доменов с ортогональной намагниченностью и снижение остроты магнитной текстуры в плоскости ленты. В этом случае влияние первого фактора является преобладающим и приводит к повышению максимальной магнитной проницаемости из-за уменьшения стабилизации границ доменов с планарной намагниченностью доменами с ортогональной намагниченностью. В свою очередь перераспределение намагниченности может быть следствием преимущественно плоских анизотропных сжимающих напряжений, индуцируемых в ленте в результате каталитического окисления и гидрирования ацетона. Повышение длительности обработки поверхности ленты ацетоном не изменяет характера ее влияния на перераспределение намагниченности и максимальную магнитную проницаемость. Тем не менее в этом случае наблюдается усиление влияния обработки на объемную компоненту намагниченности и ослабление воздействия на перераспределение намагниченности в плоскости ленты. Причина такого влияния может заключаться в повышении уровня сжимающих напряжений, индуцированных каталитическим окислением и гидрированием ацетона в результате увеличения толщины поверхностного слоя, обедненного атомами водорода и кислорода.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации FEUZ-2020-0051.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суздальев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
2. Шуткина О.В. Гидроалкилирование бензола ацетоном на бифункциональных катализаторах дис. ... канд. хим. наук. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Москва, 2014. 116 с.
3. Скулкина Н.А., Иванов О.А., Павлова И.О. Взаимодействие с водой лент аморфных магнитомягких сплавов на основе железа и их магнитные свойства // ФММ. 2011. Т. 112. № 12. С. 483–490.
4. Зубов В.Е., Кудачков А.Д., Левшин Н.Л. Поверхностная перпендикулярная магнитная анизотропия в аморфном ферромагнетике, индуцируемая процессами адсорбции–десорбции молекул воды // Сб. трудов XXI Международной конференции “Новое в магнетизме и магнитных материалах”. (Москва, 28 июня–4 июля 2009 г.). Москва, 2009. С. 32–34.
5. Wei G., Cantor B. The oxidation behavior of amorphous and crystalline $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ // Acta Metall. 1988. V. 36. P. 2293–2305.
6. Flanders P.J., Liebermann H.H., Graham C.D. Jr. Changes in curie temperature, physical dimensions, and magnetic anisotropy during annealing of amor-

- phous magnetic alloys // IEEE Trans. Magn. 1977. V. 13. № 5. P. 1541–1543.
7. *Bulavin L.A., Karbivskyy V., Artemyuk V., Karbivska L.* Relaxation and vitrification processes of disordered iron based systems // Springer Proceedings in Physics. 2018. V. 197. P. 331–372.
 8. *Скулкина Н.А., Иванов О.А., Степанова Е.А., Блинова О.В., Кузнецов П.А., Мазеева А.К.* Влияние термообработки на воздухе и химически активной среды на магнитные свойства аморфных магнитомягких сплавов на основе кобальта // ФММ. 2016. Т. 117. № 10. С. 1015–1022. <https://doi.org/10.7868/S0015323016100120>
 9. *Скулкина Н.А., Иванов О.А., Павлова И.О., Минина О.А.* Взаимодействие с паром поверхности лент аморфных магнитомягких сплавов на основе железа // ФММ. 2014. Т. 115. № 6. С. 563–572. <https://doi.org/10.7868/S0015323014060138>
 10. *Скулкина Н.А., Иванов О.А., Павлова И.О., Минина О.А.* Взаимодействие поверхности лент аморфных магнитомягких сплавов с паром во время изотермической выдержки при термообработке // ФММ. 2015. Т. 116. № 11. С. 1143–1152. <https://doi.org/10.7868/S0015323015120116>
 11. *Скулкина Н.А., Иванов О.А., Павлова И.О., Минина О.А.* Взаимодействие поверхности лент аморфных магнитомягких сплавов с паром на разных стадиях термической обработки // ФММ. 2015. Т. 116. № 10. С. 1031–1039. <https://doi.org/10.7868/S0015323015100137>
 12. *Скулкина Н.А., Денисов Н.Д., Боярченков А.С., Некрасов Е.С.* Влияние химически активной среды на магнитные характеристики аморфного магнитомягкого сплава на основе кобальта // ФММ. 2020. Т. 121. № 6. С. 576–582. <https://doi.org/10.31857/S001532302006015>
 13. *Скулкина Н.А., Иванов О.А., Мазеева А.К., Кузнецов П.А., Степанова Е.А., Блинова О.В., Михалицына Е.А., Денисов Н.Д., Чекис В.И.* Влияние полимерного покрытия и прессующего давления на магнитные свойства аморфных сплавов на основе кобальта // ФММ. 2017. Т. 118. № 12. С. 1248–1256. <https://doi.org/10.7868/S0015323017120026>
 14. *Скулкина Н.А.* Распределение намагниченности и магнитные свойства кристаллических, аморфных и нанокристаллических магнитомягких материалов дис. / Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Уральский государственный университет им. А.М. Горького. Екатеринбург, 2008. 340 с.
 15. *Кекало И.Б., Самарин Б.А.* Физическое металловедение прецизионных сплавов. Сплавы с особыми магнитными свойствами. М.: Металлургия, 1989. 496 с.
 16. *Modin E.B., Pustovalov E.V., Fedorets A.N., Dubinets A.V., Grudin B.N., Plotnikov V.S., Grabchikov S.S.* Atomic structure and crystallization processes of amorphous (Co,Ni)-P metallic alloy // J. Alloys Comp. 2015. V. 641. P. 139–143.
 17. *Minič Dragica M., Minič Dušan M., Žák Tomáš, Roupová Pavla, Bohumil David.* Structural transformations of Fe₈₁B₁₃Si₄C₂ amorphous alloy induced by heating // J. Magn. Magn. Mater. 2011. V. 323. P. 400–404.
 18. *Silveyra Josefina M., Illeková Emília.* Effects of air annealing on Fe–Si–B–M–Cu (M = Nb, Mo) alloys // J. Alloys Comp. 2014. V. 610. P. 180–183.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.216.2:537.621.2:537.623

ГИБКИЕ СПИНОВЫЕ КЛАПАНЫ: МЕЖСЛОЙНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И ДЕФОРМАЦИОННАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ

© 2021 г. Л. И. Наумова^а, *, Т. А. Чернышова^а, Р. С. Заворницын^а, М. А. Миляев^а,
И. К. Максимова^а, В. В. Проглядо^а, А. А. Захаров^а, В. В. Устинов^а

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

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

Поступила в редакцию 08.07.2021 г.

После доработки 19.07.2021 г.

Принята к публикации 22.07.2021 г.

На гибких полиимидных подложках магнетронным напылением были получены обменно-связанные спиновые клапаны на основе ферромагнитных сплавов CoFeNi и антиферромагнетика FeMn. Магниторезистивные свойства пленок и микрополосок спиновых клапанов измеряли при различной степени деформации изгиба образца. Выявлен характер зависимости деформационной чувствительности спинового клапана от взаимодействия между магнитными слоями и расположения осей анизотропии по отношению к вектору деформации. Обнаружено, что деформационная чувствительность снижается при увеличении полевого интервала между перемангничиванием свободного и закрепленного слоев в спиновом клапане.

Ключевые слова: спиновый клапан, сплав CoFeNi, полимерная подложка, магнитострикция, эффект Виллари, деформация, магнитная анизотропия

DOI: 10.31857/S0015323021110097

ВВЕДЕНИЕ

Преимуществами наноструктур на полимерных подложках являются их легкость, малая толщина, приспособляемость к измеряемой поверхности и ударопрочность. Гибкие дисплеи [1], магнитные датчики [2, 3], солнечные батареи, светодиоды [4–6], медицинские аппараты [7], пленочные транзисторы [8], микроприводы [9] изготавливаются на полимерных подложках (полиэтилентерефталат (PET), полиэтиленнафталат (PEN), полиимид (PI) [10]. Интерес для исследователей представляет как сохранение, так и значительное изменение функциональных характеристик при деформации [11–13].

Магнитные материалы обладают магнитострикцией, поэтому важно исследование влияния механического воздействия на магнитные характеристики пленок. В наноструктуре, состоящей из двух ферромагнитных (ФМ) слоев, разделенных немагнитным слоем, сопротивление зависит от угла между магнитными моментами ФМ слоев (гигантский магниторезистивный (ГМР) эффект). Помимо чувствительности к магнитному полю, направление намагниченности в ФМ-материале чувствительно к величине и направлению деформации, за счет эффекта Виллари (обратного магнитострикционного эффекта) [14]. При воздействии механического напряжения изменяется направ-

ление магнитного момента слоя, что приводит к изменению магнитосопротивления.

Сочетание магнитоупругого и ГМР-эффектов в наноструктурах на полимерных подложках предполагается использовать в датчиках напряжения, деформации, давления [15–24].

Спиновые клапаны – многослойные наноструктуры, обладающие ГМР-эффектом [25]. В спиновом клапане два ФМ-слоя разделены немагнитным, при этом один из слоев, закрепленный, связан обменным взаимодействием с соседним слоем антиферромагнитного сплава. Вследствие этого формируется однонаправленная анизотропия и выделенное направление – ось однонаправленной анизотропии (ООА). Петля гистерезиса перемангничивания закрепленного слоя смещена в область высоких полей. Второй (свободный) ФМ-слой перемангничивается в слабых полях. При напылении структуры в магнитном поле в этом слое наводится одноосная анизотропия, характеризующаяся осью легкого намагничивания (ОЛН).

В составе ФМ-слоев, обладающих ГМР-эффектом наноструктур, используются двойные сплавы NiFe и CoFe и тройные CoFeNi [26–28]. Согласно диаграмме тройной системы Co–Fe–Ni [29, 30], сплав Co₇₀Fe₂₀Ni₁₀ имеет близкую к нулю магнитострикцию насыщения λ_s . Варьируя про-

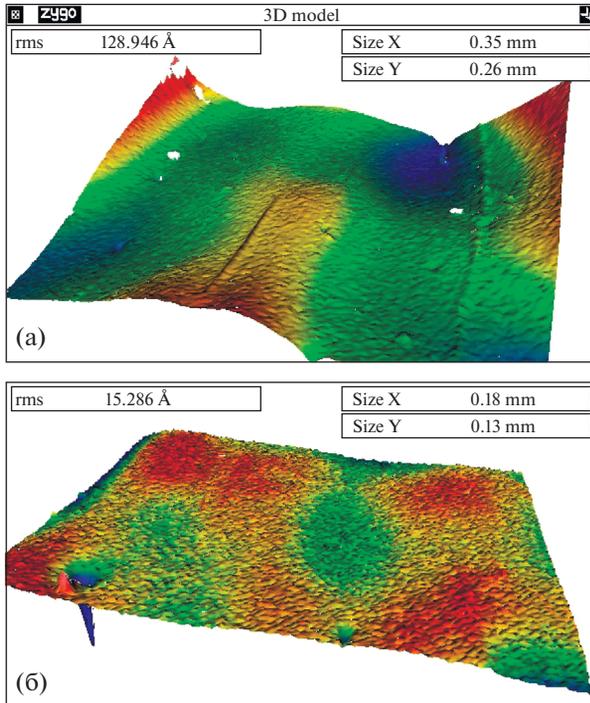


Рис. 1. Изображение поверхности и шероховатость PI подложки при различной площади исследуемой поверхности.

центный состав сплава, можно получить и существенно отличные от нуля величины λ_s . Для сплава $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{20}$ величина $\lambda_s = 1.5 \times 10^{-5}$.

Большое число публикаций посвящено гибким спиновым клапанам и устройствам на их основе, однако имеется мало работ, в которых исследуется зависимость магнитоупругих и магнитотранспортных свойств от материала слоев и особенностей магнитной анизотропии спиновых клапанов. В [31, 32] исследуется увеличение деформационной чувствительности спиновых клапанов при использовании в качестве материала свободного слоя магнитострикционных сплавов $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ ($\lambda_s \sim 10^{-4}$) и FeGa . В работах [33, 34] показано, что при многократном изгибе полимерной подложки анизотропия в спиновом клапане может быть усилена или ослаблена, в зависимости от магнитострикционных свойств ферромагнитных слоев.

Объединяя вопросы гибкой электроники и спинтроники, целью данного исследования является изучение корреляции между композицией спинового клапана и изменением его магниторезистивных характеристик при деформации изгиба. Особое внимание уделялось исследованию зависимости магниторезистивных характеристик от деформации при различном взаимном расположении осей анизотропии и вектора деформации. В качестве материалов ФМ слоев спинового клапана

служили сплавы $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{20}$, $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{10}$ с ненулевой и близкой к нулю магнитострикцией.

ЭКСПЕРИМЕНТ

На стеклянную подложку была наклеена полиимидная (PI) пленка толщиной $t_s = 60$ мкм, на поверхности которой методом магнетронного напыления выращивали наноструктуры типа “спиновый клапан”. После напыления PI-пленку отделяли от стекла. Спиновые клапаны имели композицию: буферный слой/ФМ1/Cu/ФМ2/ $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$ /Ta, где ФМ – ферромагнитные слои сплавов $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{20}$ и $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{10}$. Буферный слой представляет из себя наноструктуру $[\text{Ta}/(\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20})_{60}\text{Cr}_{40}]_n$. Толстый буферный слой ($n = 2, 5$ и 7) использован для выравнивания поверхности подложки. Благодаря высокому удельному электросопротивлению $\rho = 217$ мкОм см шунтирование тока было незначительным. Измерение ρ проводили на образце $[\text{Ta}(5)/\text{NiFeCr}(5)]_5$, изготовленном на подложке из стекла.

Оценка шероховатости поверхности PI подложек проведена с помощью оптического профилометра. Измерения проведены для большей (рис. 1а) и меньшей (рис. 1б) площади поверхности. При исследовании площадки 0.35×0.26 мм² среднеквадратичное отклонение (*rms*) составило 129 Å. При уменьшении площади исследования до размеров 0.18×0.13 мм² шероховатость поверхности уменьшилась до *rms* = 15 Å.

Можно предположить, что для микрообъектов высокая шероховатость поверхности гибкой подложки в меньшей степени скажется на целостности слоев и магниторезистивных характеристиках многослойной структуры.

Методом оптической литографии изготовлены микрополоски длиной 9 мм и шириной $h = 20, 40, 60, 80$ и 100 мкм. При формировании микрообъектов была реализована как параллельная, так и перпендикулярная ориентация ОЛН по отношению к длине микрополоски. Измерения сопротивления выполнены при комнатной температуре четырехконтактным методом при протекании постоянного тока в плоскости пленки. Магнитосопротивление определяли как $\Delta R/R_s = [(R(H) - R_s)/R_s]$, где $R(H)$ – сопротивление образца в магнитном поле, R_s – сопротивление в поле насыщения. Исследовали образцы размером 2×10 мм² и микрообъекты.

Полевые зависимости магнитосопротивления получали на установке, собранной на базе электромагнита фирмы Bruker. Исследуемые образцы помещали в специальном держателе между полюсными наконечниками магнита. Диаметр полюсных наконечников составлял 8 см, расстояние между ними 4 см, таким образом, гибкие спи-

новые клапаны полностью находились в области с однородным магнитным полем как в деформированном, так и в недеформированном состоянии. Образцы закрепляли с помощью клея на держателе, изготовленном из пластмассового уголка и немагнитных винта и гайки (рис. 2). Один край образца был фиксирован, второй двигался поступательно вместе с гайкой при вращении винта. Изгиб образца контролировали количеством оборотов винта N .

На рис. 2 показано схематичное изображение пленки наноструктуры толщины t_f на полимерной подложке в состоянии деформации изгиба подложки и растяжения пленки наноструктуры. Важно, что $t_f \ll t_s$, поэтому можно считать, что деформация пленки однородна по объему и сводится к линейному растяжению или сжатию, если пленка находится с нижней стороны полимерной подложки. Направление смещения точек тела при деформации обозначено вектором деформации \mathbf{u} . В качестве величин, характеризующих степень деформации, использовали радиус кривизны поверхности подложки r и относительное удлинение пленки наноструктуры $\epsilon = (l - l_0)/l_0$, где l_0 и l – длина образца в недеформированном и деформированном состоянии. Относительное удлинение связано с радиусом кривизны изгиба соотношением

$$\epsilon = (t_f + t_s)/2r. \quad (1)$$

Радиус кривизны r находится из решения уравнения

$$l_0 = 2r \arcsin(l_0 - Nd/2r), \quad (2)$$

где N – количество оборотов винта, d – шаг резьбы.

Чувствительность S магнитосопротивления к деформации рассчитывали как отношение разности максимальных значений магнитосопротивления в недеформированном и деформированном состояниях к значению в деформированном состоянии: $S = [(R_{\max}(l_0) - R_{\max}(l))/R_{\max}(l)]$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Магнитоупругие и магнитотранспортные свойства спиновых клапанов со слоями сплава $Co_{70}Fe_{10}Ni_{20}$

Мы ввели слой ФМ-сплава с ненулевой магнитострикцией ($Co_{70}Fe_{10}Ni_{20}$) в состав спинового клапана. Задачей данного этапа исследований было получение спиновых клапанов, сочетающих большую величину магнитосопротивления, слабый гистерезис перемагничивания свободного слоя и заметное изменение магниторезистивных характеристик при деформации. Спиновые клапаны $[Ta(5 \text{ нм})/NiFeCr(5 \text{ нм})]_2/CoFeNi(5.5 \text{ нм})/Cu(3.6 \text{ нм})/CoFeNi(3.5 \text{ нм})/FeMn(15 \text{ нм})/Ta(6 \text{ нм})$ обладают разной комбинацией расположения

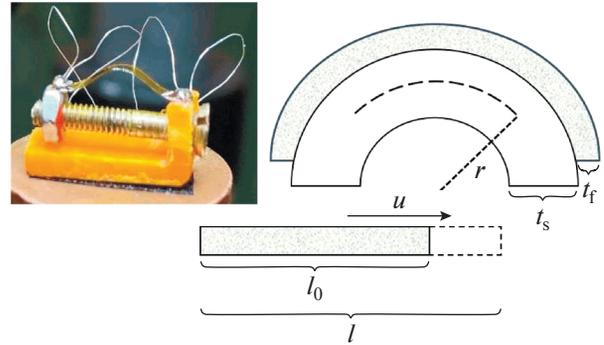


Рис. 2. Фотография держателя с образцом и схематичное изображение пленки наноструктуры толщины t_f на полимерной подложке толщины t_s , r – радиус кривизны поверхности изогнутой подложки. \mathbf{u} – вектор деформации. l_0 и l – длина образца в недеформированном и деформированном состоянии.

сплавов $Co_{70}Fe_{10}Ni_{20}$ и $Co_{70}Fe_{20}Ni_{10}$ в ФМ слоях (табл. 1).

Полевые зависимости магнитосопротивления (рис. 3) были измерены в: недеформированном состоянии и при деформациях, соответствующих растяжению ($\epsilon > 0$) и сжатию ($\epsilon < 0$) при $\mathbf{u} \parallel OOA \parallel OLN \parallel \mathbf{H}$ и $r = 12$ мм. При данной геометрии изгиб образца приводит к изменению проекции поля \mathbf{H} на плоскость пленки. В разных частях спинового клапана антипараллельное упорядочение магнитных ФМ-слоев реализуется при разных величинах приложенного поля, что уменьшает максимальное магнитосопротивление при деформации.

Для всех образцов магнитосопротивление при деформации уменьшается, причем при $\epsilon < 0$ (рис. 3в, 3е) уменьшение более заметно, чем при $\epsilon > 0$ (рис. 3б, 3д). Имеются два фактора, которые приводят к изменению магнитосопротивления. Первый связан с магнитоупругой анизотропией, второй с упомянутым выше изменением проекции \mathbf{H} на плоскость пленки. Второй фактор приводит к уменьшению магнитосопротивления как при $\epsilon < 0$, так и при $\epsilon > 0$. Следовательно, различия в изменении магнитосопротивления при $\epsilon < 0$ и $\epsilon > 0$ связаны с тем, что магнитоупругая анизотропия по-разному сочетается с одноосной и однонаправленной анизотропией. Вероятно, при $\epsilon > 0$

Таблица 1. Расположение ФМ-сплавов в слоях спинового клапана

№ обр.	Свободный слой	Закрепленный слой
1	$Co_{70}Fe_{10}Ni_{20}$	$Co_{70}Fe_{20}Ni_{10}$
2	$Co_{70}Fe_{20}Ni_{10}$	$Co_{70}Fe_{10}Ni_{20}$
3	$Co_{70}Fe_{20}Ni_{10}$	$Co_{70}Fe_{20}Ni_{10}$
4	$Co_{70}Fe_{10}Ni_{20}$	$Co_{70}Fe_{10}Ni_{20}$

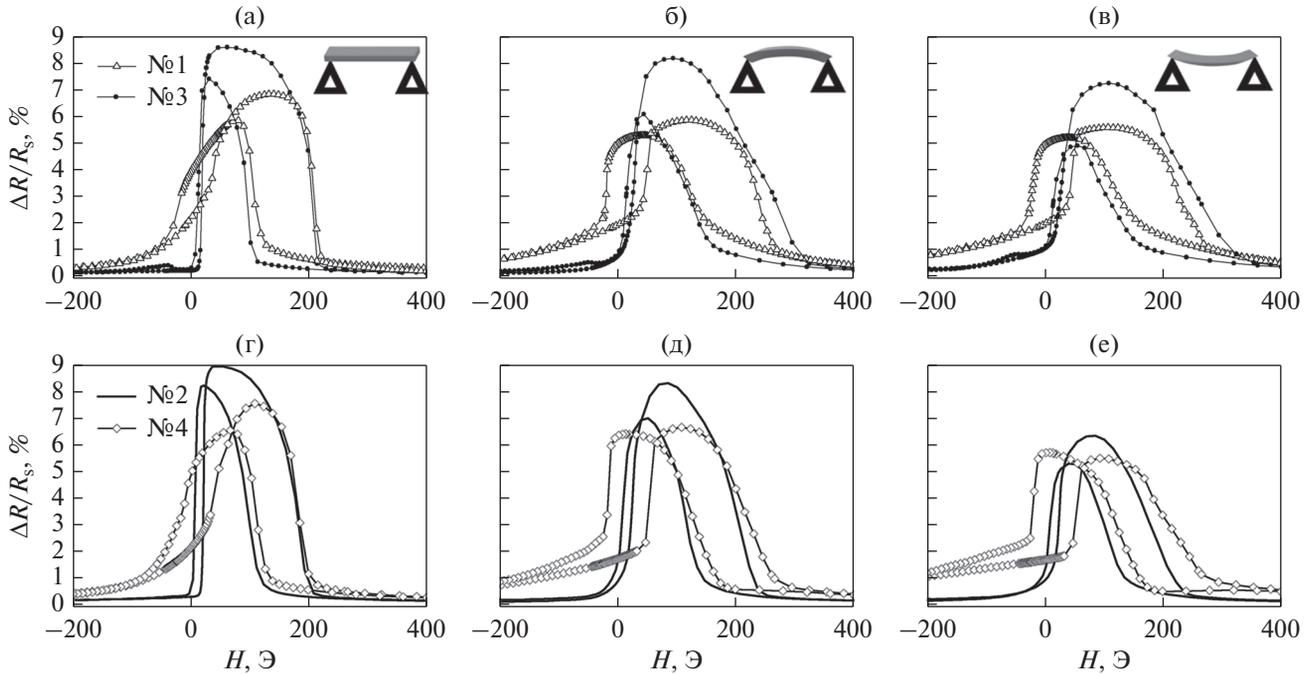


Рис. 3. Полевые зависимости магнитосопротивления спиновых клапанов в недеформированном (а, г) и при деформациях изгиба, $\epsilon > 0$ (б, д) и $\epsilon < 0$ (в, е) пленки наноструктуры.

происходит выстраивание локальных магнитных моментов вдоль ОЛН и ООА в свободном, закрепленном и антиферромагнитном слоях. Это способствует антиферромагнитному упорядочению магнитных моментов ФМ-слоев и увеличению магнитосопротивления. Таким образом, при деформации растяжения факторы 1) изменения проекции \mathbf{H} на плоскость пленки и 2) магнитоупругой анизотропии конкурируют. При $\epsilon < 0$, вероятно, происходит увеличение разориентации локальных магнитных моментов по отношению к ОЛН и ООА, что приводит к уменьшению магнитосопротивления.

Рассмотрим изменения формы магниторезистивной кривой, которые происходят при деформации спиновых клапанов с разным сочетанием сплавов в ФМ-слоях. Если свободный слой содержит сплав $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{20}$, то наклон низкополевой петли уменьшается, а ее ширина увеличивается как при $\epsilon > 0$, так и при $\epsilon < 0$. Возможным объяснением является изменение доменной структуры и механизма перемагничивания слоя, в частности, переход от когерентного вращения намагниченности к смещению доменных стенок.

Для спиновых клапанов со сплавом $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{10}$ в свободном слое низкополевая петля гистерезиса значительно уже, а максимальное магнитосопротивление выше. При деформации наклон низкополевой петли увеличивается, что говорит о преобладании механизмов когерентного вращения намагниченности и отсутствии до-

полнительного разбиения на домены. Наименьшим изменением магниторезистивного эффекта при деформации обладает образец № 3, в котором оба ФМ-слоя представлены сплавом с нулевой магнитострикцией.

Для образца № 2 были получены наибольшее магнитосопротивление, самая узкая низкополевая петля гистерезиса и самое большое изменение магнитосопротивления при деформации. Для дальнейших экспериментов была выбрана композиция спинового клапана № 2 со сплавом $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{10}$ в свободном и сплавом $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{20}$ в закрепленном слое.

Магнитоупругие свойства спиновых клапанов с разным межслойным взаимодействием

Взаимодействие ФМ-слоев в спиновом клапане характеризуется величиной сдвига середины низкополевой петли гистерезиса (H_j). Это взаимодействие является результатом конкуренции дипольного ферромагнитного, зависящего от шероховатости интерфейсов, и косвенного обменного, периодически изменяющегося с толщиной слоя меди (t_{Cu}) [25]. Шероховатость поверхности полимерной подложки и, следовательно, межслойных границ велика, поэтому преобладает дипольное взаимодействие. Его энергия снижается экспоненциально с увеличением t_{Cu} .

Обменное взаимодействие на границе закрепленного и антиферромагнитного слоев приводит

к появлению эффективного поля, действующего на магнитный момент закрепленного слоя. Это взаимодействие характеризуется полем обменного сдвига (H_{ex}), и определяемого по положению середины петли перемагничивания закрепленного слоя. В интервале $H_j < H < H_{ex}$ реализуется антипараллельное упорядочение магнитных моментов ФМ-слоев, и магнитосопротивление максимально.

Изменение толщины ФМ-слоев и слоя меди влияет на величину максимального магнитосопротивления и на поля сдвига H_j и H_{ex} . При уменьшении толщины закрепленного слоя (t_{pin}) величина H_{ex} увеличивается. Уменьшение t_{Cu} приводит к возрастанию H_j .

В спиновых клапанах композиции [Ta(5 нм)/NiFeCr(5 нм)]₂/Co₇₀Fe₂₀Ni₁₀(5.5 нм)/Cu(t_{Cu})/Co₇₀Fe₁₀Ni₂₀(t_{pin})/FeMn(15 нм)/Ta(6 нм), $t_{Cu} = 2.6-4$ нм и $t_{pin} = 2.5-4$ нм варьирование толщины направлено на получение разных величин H_j и H_{ex} . Полевые зависимости магнитосопротивления измеряли для образцов в недеформированном состоянии и при $\epsilon > 0$ и $\epsilon < 0$ ($r = 12$ мм).

На рис. 4 показаны зависимости S от величины интервала $H_{ex} - H_j$, характеризующего размер области плато на магниторезистивной кривой. В полях $H_j < H < H_{ex}$ магнитосопротивление максимально и взаимное расположение магнитных моментов ФМ-слоев близко к антипараллельному. Уменьшение ширины плато $H_{ex} - H_j$ приводит к возрастанию чувствительности S . Эта тенденция связана с тем, что, как отмечалось выше, при изгибе происходит изменение проекции приложенного поля на плоскость пленки. Соответственно, чем уже диапазон полей в котором магнитные моменты ФМ-слоев антипараллельны, тем значительнее уменьшение магнитосопротивления при изгибе.

При $\epsilon < 0$ чувствительность магнитосопротивления спиновых клапанов к деформации выше, чем при $\epsilon > 0$. Вероятным объяснением может быть следующее. Если $\mathbf{u} \parallel \text{ОЛН} \parallel \text{ООА}$, то при $\epsilon < 0$ магнитоупругая анизотропия способствует разупорядочению, а при $\epsilon > 0$ выстраиванию локальных моментов по отношению к ООА и ОЛН.

Несмотря на явно выраженную тенденцию изменения, на зависимостях $S(H_{ex} - H_j)$ имеется достаточно большой разброс экспериментальных точек. Это объясняется тем, что измерения проводили на образцах миллиметровых размеров. Большая шероховатость РІ подложки приводит к различию магниторезистивных характеристик спинового клапана в разных участках пленки. Для объектов микронных размеров это различие значительно меньше.

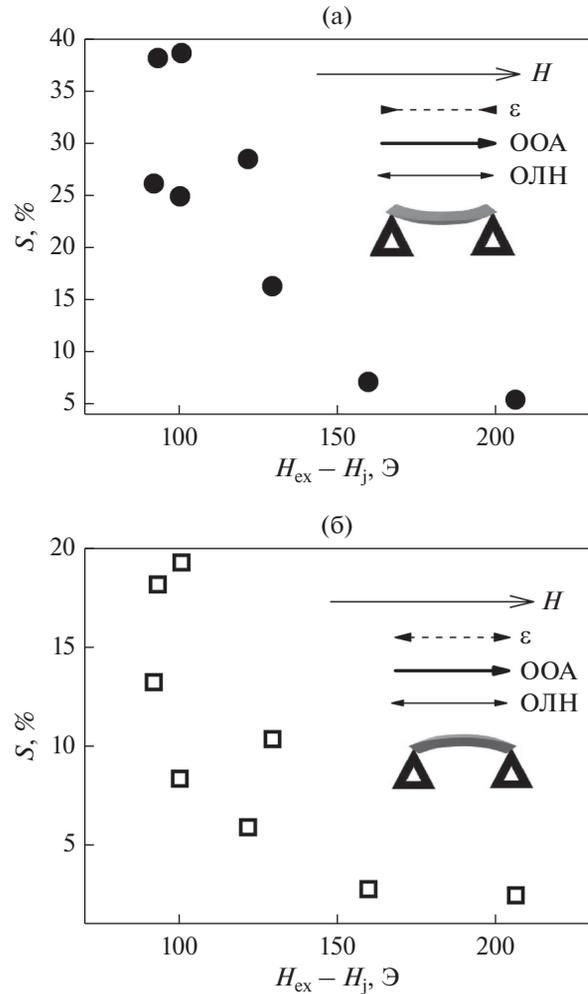


Рис. 4. Зависимость чувствительности магнитосопротивления к деформации от величины полевого интервала $H_{ex} - H_j$ при изгибе, соответствующем сжатию (а) и растяжению (б) пленки наноструктуры.

Зависимость магниторезистивных характеристик микрополосок спинового клапана от деформации

Из пленок спинового клапана [Ta(5 нм)/NiFeCr(5 нм)]_n/Co₇₀Fe₁₀Ni₂₀(5.5 нм)/Cu(2.6 нм)/Co₇₀Fe₁₀Ni₂₀(4 нм)/FeMn(15 нм)/Ta(6 нм), где $n = 5$ и 7 , были изготовлены микрообъекты. На рис. 5 показаны полевые зависимости электросопротивления микрополоски шириной 100 мкм до деформации, в деформированном состоянии ($r = 7.5$ и 5.3 мм, $\mathbf{u} \parallel \text{ОЛН} \parallel \text{ООА}$) и после возвращения в недеформированное состояние. В состоянии магнитного насыщения сопротивление микрообъекта практически не изменяется при деформации. Можно предположить, что изменения сопротивления при деформации в интервале полей, соответствующем плато на зависимости $R(H)$, обусловлены в первую очередь изменением магнитного состояния наноструктуры. Важно от-

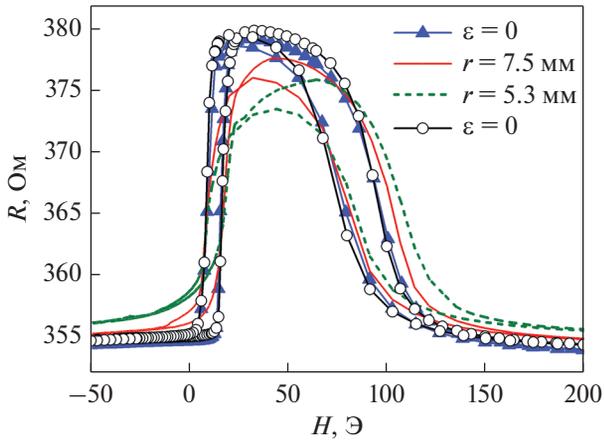


Рис. 5. Полевые зависимости магнитосопротивления микрополоски шириной 100 мкм до деформации (темные треугольники), в состоянии деформации $\varepsilon > 0$ (сплошная и штриховая линии) и после возвращения в недеформированное состояние (светлые круги).

метить, что зависимости $R(H)$, измеренные до деформации и после возвращения в недеформированное состояние, совпадают. Таким образом, в исследуемом диапазоне деформация является обратимой.

Для микрополосок разной ширины измеряли полевые зависимости магнитосопротивления с пошаговым увеличением деформации растяжения путем уменьшения r при $\mathbf{u} \parallel \text{ОЛН} \parallel \text{ООА}$. После возвращения образца в недеформированное состояние магниторезистивные характеристики спинового клапана совпадали с измеренными до деформации. Зависимости H_j , H_{ex} и максимальной величины магнитосопротивления от $1/r$ показаны на рис. 6. При увеличении деформации происходит уменьшение магнитосопротивления и увеличение полей сдвига H_j и H_{ex} . Характер зависимостей не меняется с изменением ширины микрополосок.

Для спинового клапана с более толстым буферным слоем ($n = 7$) получены меньшие величины магнитосопротивления из-за большего шунтирования тока. Увеличение толщины буферного слоя сглаживает поверхность PI подложки, что приводит к усилению обменного взаимодействия на границе $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{20}/\text{FeMn}$ и возрастанию H_{ex} . С другой стороны, выравнивание поверхности подложки уменьшает шероховатость межслойных границ, энергия дипольного межслойного взаимодействия уменьшается, и для образца с $n = 7$ поля H_j меньше. Таким образом, для образцов с более толстым буферным слоем плато на магниторезистивной кривой шире, а чувствительность S ниже. Действительно, при $n = 7$ наклон зависимости $\Delta R/R_s(1/r)$ меньше.

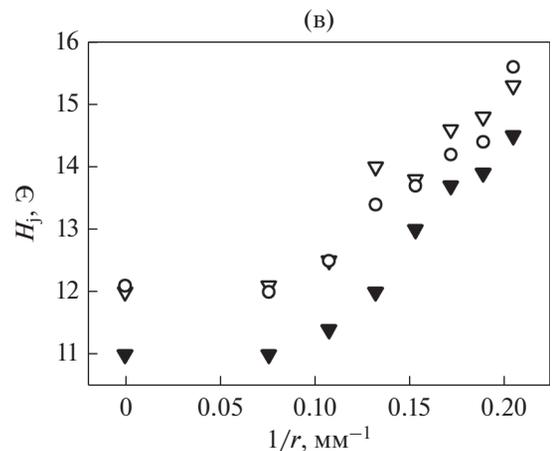
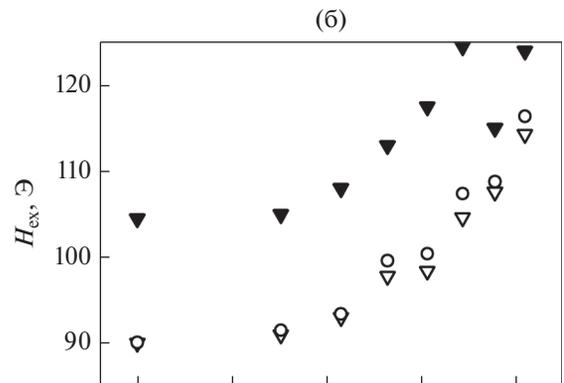
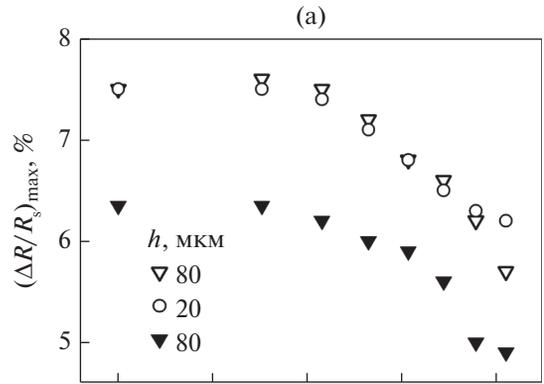


Рис. 6. Зависимости максимального магнитосопротивления и полей сдвига высоко- и низкочувствительной петли гистерезиса от обратного радиуса изгиба микрополосок ширины h . Светлыми и темными символами показаны данные для спиновых клапанов с $n = 5$ и 7 повторениями Ta/NiFeCr в буферном слое.

Деформационная чувствительность спинового клапана при различном взаимном расположении вектора деформации и осей анизотропии

Показанные в предыдущем пункте результаты получены при $\mathbf{u} \parallel \text{ООА} \parallel \text{ОЛН} \parallel \mathbf{H}$ (рис. 7а). Рассмотрим, как меняются характеристики спинового клапана при другом взаимном расположении этих направлений.

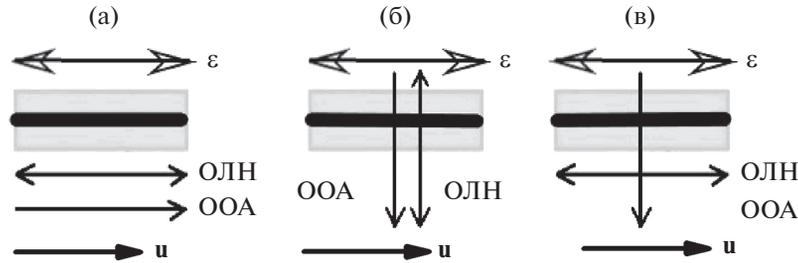


Рис. 7. Схематическое изображение взаимного расположения осей магнитной анизотропии спиновое клапана, и деформации ε по отношению к оси микрополоски: а – $u \parallel$ (ОЛН \parallel ООА); б – $u \perp$ (ОЛН \parallel ООА); в – $u \parallel$ ОЛН, $\epsilon \perp$ ООА.

Полевые зависимости магнитосопротивления микрополосок шириной 60 мкм спиновое клапана [Ta(5 нм)/NiFeCr(5 нм)]₇/Co₇₀Fe₁₀Ni₂₀(5.5 нм)/Cu(2.6 нм)/Co₇₀Fe₁₀Ni₂₀(4 нм)/FeMn(15 нм)/Ta(6 нм) измеряли при деформации $\epsilon > 0$ и разным направлении u по отношению к осям магнитной анизотропии (рис. 7). Перпендикулярное взаимное расположение ОЛН и ООА (рис. 7в) сформировано с помощью термомагнитной обработки микрообъекта. В процессе измерений $H \parallel$ ООА. При изгибе полоски изменение проекции H на плоскость пленки происходит только в случае, показанном на рис. 7а. На рис. 8 показаны полученные зависимости характеристик спиновых клапанов от $1/r$.

При $u \parallel$ (ОЛН \parallel ООА) характер изменения характеристик спиновое клапана аналогичен рассмотренному в предыдущем пункте.

Для образцов с $u \perp$ ООА (рис. 7б, 7в) H_{ex} уменьшается с увеличением деформации. Магнитоупругая энергия описывается выражением:

$$E_a = \frac{3}{2} \lambda_s \sigma \sin^2 \Theta, \quad (3)$$

где λ_s – магнитострикция насыщения, Θ – угол между осью приложения механического напряжения σ и намагниченностью. Энергия E минимальна при $\Theta = 0$. Таким образом, при $u \perp$ ООА магнитоупругое взаимодействие приводит к отклонению локальных магнитных моментов от ООА на границе ферромагнетик/антиферромагнетик и уменьшению энергии обменного взаимодействия. Отметим, что в случае $u \parallel$ ООА поле H_{ex} возрастает при увеличении деформации растяжения (рис. 6, 8).

Свободный слой спиновое клапана представлен сплавом с нулевой магнитострикцией, тем не менее деформация вызывает заметные изменения сдвига (H_j) петли перемагничивания этого слоя. С увеличением ϵ поле H_j возрастает при $u \parallel$ ОЛН и уменьшается при $u \perp$ ОЛН. Эти изменения поля межслойного взаимодействия, вероятно, вызваны соответствующей тенденцией упо-

рядочения и разупорядочения локальных магнитных моментов в закрепленном слое.

При перпендикулярном взаимном расположении вектора деформации и одной или обеих осей анизотропии максимальное магнитосопротивление практически не меняется при деформации образца (рис. 8). Незначительную тенденцию к уменьшению $(\Delta R/R_s)_{max}$ при $u \parallel$ ОЛН, $u \perp$ ООА можно объяснить характером изменения полей сдвига высоко- и низкосолевой петель гистерезиса. В данном случае H_j и H_{ex} меняются так, что происходит уменьшение области плато на магниторезистивной кривой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано что использование 5–7 повторений композиции [Ta(5 нм)/NiFeCr(5 нм)] в буферном слое позволяет эффективно снизить влияние шероховатости полимерной подложки на магнитосопротивление и характер межслойного взаимодействия в спиновом клапане. Такой буферный слой при большой толщине обладает слабым эффектом шунтирования тока из-за большой величины удельного электросопротивления (217 мкОм см).

Наличие сплава с ненулевой магнитострикцией (Co₇₀Fe₁₀Ni₂₀) в свободном слое спиновое клапана приводит к смене моды перемагничивания этого слоя при изгибе образца. Показано, что спиновый клапан с низкострикционным сплавом в свободном и сплавом с ненулевой магнитострикцией в закрепленном ферромагнитном слое обладает большим магнитосопротивлением, слабым гистерезисом перемагничивания свободного слоя и высокой чувствительностью магнитосопротивления к деформации изгиба.

Обнаружено, что чувствительность магнитосопротивления спиновое клапана к деформации изгиба снижается при увеличении полевого интервала между перемагничиванием свободного и закрепленного слоя. Эта зависимость может быть использована при выборе композиции спиновое клапана, оптимальной для получения высокой

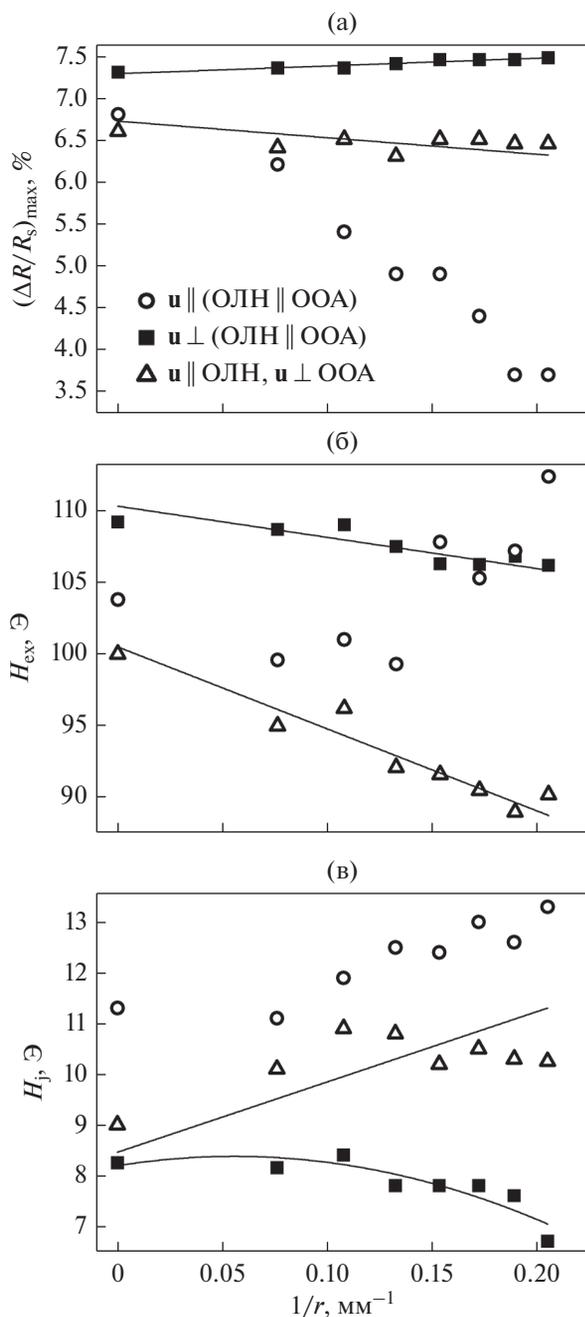


Рис. 8. Зависимости максимальной величины магнитосопротивления и полей сдвига низко- и высокополевой петли гистерезиса от обратного радиуса изгиба для микрополоски спинного клапана при разном взаимном расположении осей анизотропии и вектора деформации.

или низкой деформационной чувствительности наноструктуры.

При деформации изгиба спинного клапана с низкострикционным сплавом в свободном и сплавом с ненулевой магнитострикцией в закрепленном ферромагнитном слое магнитосопротивление уменьшается, если вектор деформации па-

раллелен оси однонаправленной анизотропии и не меняется при перпендикулярном взаимном расположении вектора деформации и оси однонаправленной анизотропии

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема “Спин” № АААА-А18-118020290104-2) при частичной поддержке РФФИ (проект № 20-42-660018 p_a).

Исследования наноструктуры выполнены в ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhou L., Wanga A., Wu S-Ch., Sun J., Park S., Thomas N. Jackson T.N. All-organic active matrix flexible display // Appl. Phys. Lett. 2006. № 88. P. 083502.
2. Kim D.-H., Lu N., Ma R., Kim U.-S., Kim R.-H., Wang S., Wu J., Won S.M., Tao H., Islam A., Yu K.J., Kim T., Chowdhury R., Ying M., Xu L., Li M., Chung H.-J., Keum H., McCormick M., Liu P., Zhang Y.-W., Omenetto F.G., Huang Y., Coleman T., Rogers J.A. Epidermal Electronics // Science. 2011. № 333. P. 838–843.
3. Hattori Y., Falgout L., Lee W. Multifunctional Skin-Like Electronics for Quantitative, Clinical Monitoring of Cutaneous Wound Healing // Adv. Healthcare Mater. 2014. № 3. P. 1597–1607.
4. Krebs F.C., Gevorgyan S.A., Alstrup J. A roll-to-roll process to flexible polymer solar cells: model studies, manufacture and operational stability studies // J. Mater. Chem. 2009. № 30. P. 5442–5451.
5. Fan Z., Razavi H., Javey A. Three-dimensional nanopillar-array photovoltaics on low-cost and flexible substrates // Nat. Mater. 2009. № 8. P. 648–653.
6. Liang J., Li L., Niu X., Yu Z., Pei Q. Elastomeric polymer light-emitting devices and displays // Nat. Photonics. 2013. № 7. P. 817–824.
7. Kim D.-H., Lu N., Ghaffari R., Kim Y.-S., Lee S. P., Xu L., Wu J., Kim R.-H., Song J., Liu Z., Viventi J., De Graff B., Erolampi B., Mansour M., Slepian M.J., Hwang S., Moss J.D., Won S.-M., Huang Y., Litt B., Rogers J.A. Materials for multifunctional balloon catheters with capabilities in cardiac electrophysiological mapping and ablation therapy // Nat. Mater. 2011. № 10. P. 316–323.
8. Nomura K., Ohta H., Takagi A., Kamiya T., Hirano M., Hosono H. Room-temperature fabrication of transparent flexible thin film transistors using amorphous oxide semiconductors // Nature. 2004. № 432. P. 488–492.
9. Kim J., Chung S.E., Choi S.-E., Lee H., Kim Junhoi, Kwon S. Programming magnetic anisotropy in polymeric microactuators // Nat. Mater. 2011. № 10. P. 747–52.
10. Choi M.C., Kim Y.K., Ha C.S. Polymers for flexible displays: From material selection to device applications // Prog. Polym. 2008. № 33. P. 581–630.
11. Sheng P., Wang B., Li R. Flexible magnetic thin films and devices // Journal of Semiconductors January 2018. V. 39. № 1. P. 011006(1–13).
12. Liu Yiwei, Zhan Qingfeng, Li Run-Wei Fabrication, properties, and applications of flexible magnetic films // Chin. Phys. B. 2013. V. 22. № 12. P. 127502.

13. *Melzer M., Makarov D., Schmidt O.G.* A review on stretchable magnetic field sensorics // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2019. V. 53. P. 083002 (34 p.).
14. *Ota S., Ando A., Chiba D.* A flexible giant magnetoresistive device for sensing strain direction // *Nature electronics.* 2018. № 1. P. 124–129.
15. *Asai R., Ota S., Namazu T., Takenobu T., Koyama T., Chiba D.* Stress-induced large anisotropy field modulation in Ni films deposited on a flexible substrate // *J. Appl. Phys.* 2016. № 120. P. 083906.
16. *Zhang X., Zhan Q., Dai G., Liu Y., Zuo Z., Yang H., Chen B., Li R.* Effect of mechanical strain on magnetic properties of flexible exchange biased FeGa/IrMn heterostructures // *Appl. Phys. Lett.* 2013. № 102. P. 022412.
17. *Lohndorf S., Dokupil J., Wecker M., Ruhrig M., Quandt E.* Characterization of magnetic tunnel junctions (MTJ) with magnetostrictive free layer materials // *J. Magn. Magn. Mater.* 2004. № 2023. P. 272–276.
18. *Fuji Y., Hara M., Higashi Y., Kaji S., Masunishi K., Nagata T., Yuzawa A., Otsu K., Okamoto K., Baba S., Ono T., Hori A., Fukuzawa H.* An Ultra-sensitive Spintronic Strain-gauge Sensor and a Spin-MEMS Microphone // *IEEE Transactions on Sensors.* 2018. № 138. P. 287–293.
19. *Ota S., Ando A., Chiba D.* A flexible giant magnetoresistive device for sensing strain direction // *Nat. Electron.* 2018. № 1. P. 124.
20. *Guo Q., Xu X.G., Zhang Q.Q., Liu Q., Wu Y.J., Zhou Z.Q., Zhu W.M., Wu Y., Miao J., Jiang Y.* Strain-controlled giant magnetoresistance of a spin valve grown on a flexible substrate // *RSC Adv.* 2016. № 6. P. 88090.
21. *Chen A., Zhao Y., Li P., Zhang X., Peng R., Huang H., Zou L., Zheng X., Zhang S., Miao P., Lu Y., Cai J., Nan C.* Angular Dependence of Exchange Bias and Magnetization Reversal Controlled by Electric-Field-Induced Competing Anisotropies // *Adv. Mater.* 2016. № 28. P. 363.
22. *Mamin H.J., Gurney G.A., Wilhoit D.R., Speriosu V.S.* A flexible exchange-biased spin valve for sensing strain direction // *Appl. Phys. Lett.* 1998. № 72. P. 3320.
23. *Cardoso S., Leitao D.C., Dias T.M., Valadeiro J., Silva M.D., Chicharo A., Silverio V., Gaspar J., Freitas P.P.* Challenges and trends in magnetic sensor integration with microfluidics for biomedical applications // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2017. V. 50. P. 213001.
24. *Shen H.-M., Hu L., Fu X.* Integrated Giant Magnetoresistance Technology for Approachable Weak Biomagnetic Signal Detections // *Sensors.* 2018. V. 50. № 18. P. 148.
25. *Kools J.C.S.* Exchange-Biased Spin-Valves for Magnetic Storage // *IEEE Trans. on Magn.* 1996. V. 32. № 4. P. 3165–3184.
26. *Milyaev M.A., Bannikova N.S., Naumova L.I., Proglyado V.V., Patrakov E.I., Glazunov N.P., Ustinov V.V.* Effective Co-rich ternary CoFeNi alloys for spintronics application // *J. Alloys and Compounds.* 2021. V. 854. P. 1–7.
27. *Наумова Л.И., Милев М.А., Заборнищын Р.С., Павлова А.Ю., Максимова И. К., Криницина Т.П., Чернышова Т.А., Проглядю В.В., Устинов В.В.* Высокочувствительные сенсорные элементы на основе спиновых клапанов с антиферромагнитным межслойным взаимодействием // *ФММ.* 2019. Т. 120. № 7. С. 710–716.
28. *Fukuzawa H., Iwasaki H., Koi K., Sahashi M.* Soft magnetic characteristics of an ultrathin CoFeNi free layer in spin-valve films // *J. Magn. Magn. Mater.* 2006. V. 298. P. 65–71.
29. *Zhang Y., Zhang M., Li D., Zuo T., Zhou K., Gao M., Sun B., Shen T.* Computational Design of soft magnetic high entropy alloys by minimizing magnetostriction coefficient in $(\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.2})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ system // *Metals.* 2019. V. 9. № 3. P. 382. doi:10.3390/met9030382
30. *Meguro K., Hirano S., Jimbo M., Tsunashima S., Uchiyama S.* Composition dependence magnetoresistance effect in NiFeCo/Cu multilayers // *J. Magn. Magn. Matter.* 1995. № 140e144. P. 601e602.
31. *Duenas T., Sehrbrock A., Lohndorf M.L., Ludwig A., Wecker J., Grunberg P., Quandt E.* Micro-sensor coupling magnetostriction and magnetoresistive phenomena // *JMMM.* 2002. № 242–245. V. 2. P. 1132–1135.
32. *Liu L., Zhan Q., Yang H., Li H., Zhang S., Liu Y., Wang B., Tan X., Li R.* Magnetostrictive GMR spin valves with composite FeGa/FeCo free layers // *AIP Adv.* 2016. № 6. P. 035206.
33. *Kwon J.-H., Kwak W.-Y., Ki Cho B.* Magnetization Manipulation of a Flexible Magnetic Sensor by Controlled Stress Application // *Scientific reports.* 2018. V. 8. № 15765. P. 1–9.
34. *Kwon J.-H., Kwak W.-Y., Choi H.Y., Kim G.H., Cho B.K.* Effects of repetitive bending on the magnetoresistance of a flexible spin-valve // *J. Appl. Phys.* 2015. № 117. P. 17E120.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622.4:539.213.27:53.096:53.098

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ИМПЕДАНСА АМОРФНЫХ УПРУГОДЕФОРМИРОВАННЫХ ЛЕНТ CoFeSiB

© 2021 г. Д. А. Букреев^{a, *}, М. С. Деревянко^a, А. А. Моисеев^a,
Г. В. Курляндская^{b, c}, А. В. Семиров^a

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

^bУниверситет Страны Басков, Лейоа, 48940 Испания

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

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

Поступила в редакцию 09.07.2021 г.

После доработки 17.07.2021 г.

Принята к публикации 20.07.2021 г.

Исследована температурная зависимость магнитного импеданса быстроокаленных аморфных лент сплава $\text{Co}_{68.5}\text{Fe}_4\text{Si}_{15}\text{B}_{12.5}$ в диапазоне температур от 295 до 405 К. Обнаружено, что растягивающие механические напряжения оказывают значительное влияние на характер температурной зависимости импеданса. Предложена модель, хорошо согласующаяся с результатами эксперимента, учитывающая температурные изменения намагниченности насыщения, константы эффективной магнитной анизотропии, константы магнитострикции и ее зависимость от величины механических напряжений.

Ключевые слова: магнитоимпеданс, аморфные сплавы, магнитомягкие сплавы, сенсоры

DOI: 10.31857/S001532302111005X

ВВЕДЕНИЕ

Неослабевающий интерес исследователей к аморфным магнитомягким лентам обусловлен многообразием процессов перемагничивания, наблюдающихся в материалах данного типа и обуславливающих широкие возможности их приложений в технике и медицине [1, 2]. Один из наблюдающихся в образцах в виде лент эффектов — магнитный импеданс (МИ). Явление МИ заключается в изменении комплексного электрического сопротивления ферромагнитного проводника протекающему по нему переменному току под действием внешнего магнитного поля [3, 4]. Сильные изменения импеданса имеют место тогда, когда магнитная проницаемость как функция поля имеет выраженные особенности. Такая ситуация реализуется, например, в аморфных и нанокристаллических лентах, в которых магнитную анизотропию можно изменять с помощью, например, отжига или термомеханической обработки [5, 6].

Высокие значения МИ, его чувствительности по отношению к внешнему магнитному полю и относительная простота измерений импеданса быстроокаленных лент открывает широкие перспективы использования аморфных магнитомягких лент в качестве измерительных преобразователей датчи-

ков слабых магнитных полей [7], предназначенных, в том числе, и для биомедицинских приложений [8].

В последнее время уделяется повышенное внимание изучению влияния температуры на импеданс и магнитный импеданс. Исследования в этом направлении важны для определения температурных диапазонов термической стабильности и термообратимости МИ-сенсоров [9, 10], а высокая чувствительность импеданса к изменениям температуры, достигаемая в некоторых случаях, позволяет говорить о создании температурных сенсоров, широко востребованных для контроля различных устройств. Так, было обнаружено, что температурное изменение МИ аморфной ленты CoFeMoSiB в присутствии механических напряжений может достигать 3%/К [11]. С фундаментальной точки зрения такие исследования позволяют изучить температурные изменения магнитоупругих свойств аморфных магнитомягких сплавов, что немаловажно, ведь магнитная анизотропия аморфных сплавов имеет преимущественно магнитоупругую природу [12]. Например, в работах, посвященных изучению температурных изменений импеданса упругодеформированных лент [11] и проволок [13] на основе кобальта было обнаружено изменение знака магнитострикции и определена температура ее компенсации. При ис-

следовании лент CoFeSiB ранее было показано, что характер магнитоимпедансных зависимостей в присутствии растягивающих напряжений может существенно изменяться при изменении температуры [14].

В настоящей работе представлены результаты исследования температурных зависимостей импеданса в диапазоне температур от 295 до 405 К для упругодеформированных аморфных лент CoFeSiB, прошедших термообработку при температуре 425 К.

ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Аморфные ленты сплава $\text{Co}_{68.5}\text{Fe}_4\text{Si}_{15}\text{B}_{12.5}$, полученные методом быстрой закалки из расплава на вращающийся барабан, имели толщину 24 мкм и ширину 710 мкм. Их подвергали термообработке при температуре 425 К в течение 8 ч. Аморфное состояние образцов до и после обработки было подтверждено данными рентгенофазового анализа, выполненного на установке PANalytical X'Pert PRO X-ray Diffractometer в $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении, длина волны $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$. Отжиг в выбранном режиме не привел к сколько-нибудь существенному изменению структурного состояния (рис. 1).

Для исследования магнитных свойств и электрического импеданса использовали образцы длиной 30 мм. Магнитные свойства изучали индукционным методом в продольном магнитном поле, изменяющемся с частотой 1 кГц и амплитудой 1.5 кА/м.

Модуль импеданса образцов Z измеряли на разработанной ранее автоматизированной установке, описание которой представлено в работе [14]. Измерения Z проводили на частоте переменного тока $f = 10 \text{ МГц}$, вблизи которой наблюдается максимальный МИ [14]. Действующее значение силы тока составляло 1 мА.

Измерения импеданса проводили в диапазоне температур от 295 до 405 К, что значительно ниже температуры Кюри $T_C \approx 630 \text{ К}$ данных материалов.

Внешнее магнитное поле H было ориентировано вдоль длины ленты, его максимальная напряженность в эксперименте составляла $H_{\max} = 12 \text{ кА/м}$. Растягивающие напряжения σ создавались силой, действующей вдоль длинной стороны образца. Их максимальное значение составляло $\sigma_{\max} = 690 \text{ МПа}$.

Относительное температурное изменение Z рассчитывали по формуле для термоимпеданса (TI):

$$TI(T) = \frac{Z(T) - Z(T = 295 \text{ К})}{Z(T = 295 \text{ К})} \times 100\%. \quad (1)$$

Основной задачей настоящей работы является исследование температурных зависимостей им-

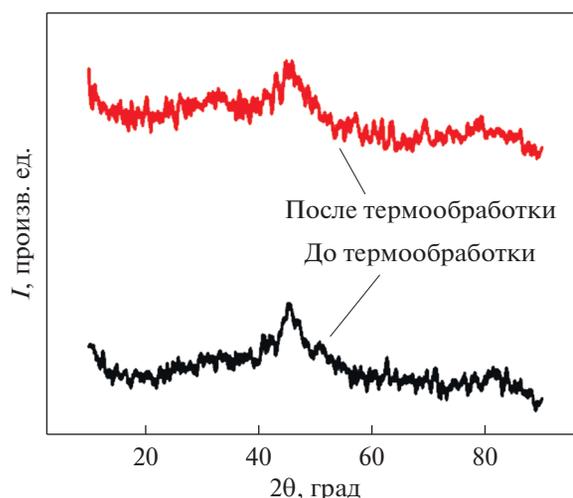


Рис. 1. Дифрактограммы ленты сплава $\text{Co}_{68.5}\text{Fe}_4\text{Si}_{15}\text{B}_{12.5}$ до и после термообработки при температуре 425 К в течение 8 ч.

педанса в диапазоне температур, интересных с точки зрения практических приложений датчиков различных физических величин, но также мы использовали особенности МИ для сравнительного анализа с TI . Магнитоимпедансный эффект рассчитывали по формуле

$$MI(H) = \frac{Z(H) - Z(H_{\max})}{Z(H_{\max})} \times 100\%, \quad (2)$$

где $Z(H)$ и $Z(H_{\max})$ – модули импеданса в магнитных полях H и H_{\max} соответственно.

Перед началом каждого измерения образец (в отсутствие внешних механических напряжений и внешнего магнитного поля) нагревали до 405 К, а затем охлаждали до комнатной температуры. Это способствовало достижению повторяемости результатов с высокой точностью 1%.

РЕЗУЛЬТАТЫ

При комнатной температуре намагниченность насыщения M_s ленты $\text{Co}_{68.5}\text{Fe}_4\text{Si}_{15}\text{B}_{12.5}$ приближенно равна 560 кА/м (рис. 2). При повышении температуры M_s уменьшается. При этом ее экспериментальные значения (рис. 2, маркеры) аппроксимировали функцией $M_s(T) = M_{s0} (1 - T/T_C)^{0.32}$, где $M_{s0} = 685 \text{ кА/м}$ (рис. 2, линия). Из петли магнитного гистерезиса (рис. 2, вставка) видно, что лента имеет преимущественно продольную эффективную магнитную анизотропию.

На рис. 3 сплошными линиями показано относительное изменение импеданса с температурой. В отсутствие механических напряжений импеданс практически линейно убывает при повышении температуры. Приложение механических напря-

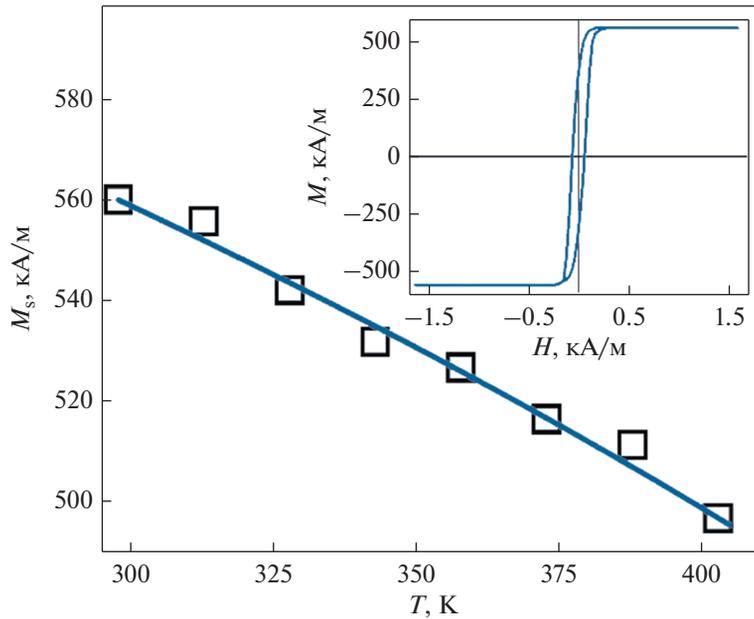


Рис. 2. Намагниченность насыщения аморфной ленты $\text{Co}_{68.5}\text{Fe}_4\text{Si}_{15}\text{B}_{12.5}$ в диапазоне температур от 295 до 405 К. На вставке приведена петля гистерезиса, полученная при комнатной температуре.

жений приводит к тому, что зависимость $TI(T)$ сначала становится возрастающей, а затем на ней появляется максимум. С увеличением механических напряжений максимум смещается влево. Отметим, что в диапазоне температур от 295 до 350 К и $\sigma = 690$ МПа чувствительность импеданса к температуре достигает приблизительно $0.8\%/K$. При этом максимальное значение TI превышает 25%.

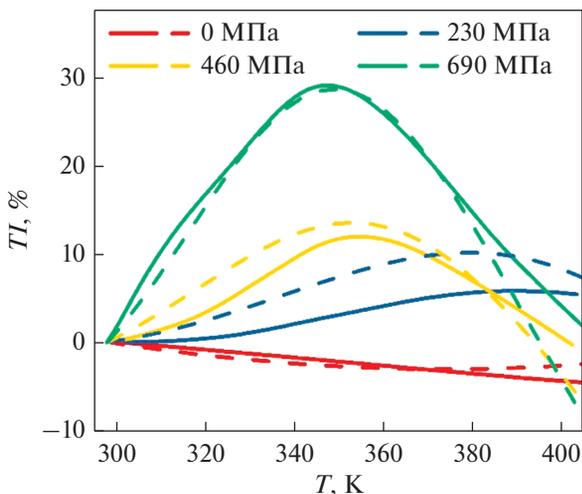


Рис. 3. Относительное температурное изменение импеданса аморфной ленты $\text{Co}_{68.5}\text{Fe}_4\text{Si}_{15}\text{B}_{12.5}$. Зависимости получены при различных значениях растягивающих механических напряжений. Сплошные линии — экспериментальные зависимости, пунктирные — зависимости, рассчитанные с использованием выражений (4)–(7). Угол α принимали равным 0.77 рад.

Рассмотрим зависимости $MI(H)$ (рис. 4). Если $\sigma = 0$ МПа, то зависимости $MI(H)$ во всем исследованном диапазоне температур имеют восходящий участок, что свидетельствует о том, что магнитная анизотропия кроме продольной составляющей имеет и поперечную (рис. 4а). Напряженность магнитного поля H_p , необходимая для достижения максимального значения магнито-импедансного эффекта MI_{\max} , с повышением температуры изменяется незначительно (рис. 4, вставка). Величина MI_{\max} при этом уменьшается от 210 до 190%.

Если механические напряжения отличны от нуля, то повышение температуры приводит к уменьшению восходящего участка на зависимостях $MI(H)$ и уменьшению MI_{\max} от 230 до 130% (рис. 4б). При этом H_p также становится меньше (рис. 4, вставка). При некоторой температуре, которую обозначим как T_0 , восходящий участок полностью исчезает, а величина H_p становится равной нулю. Так, при $\sigma = 690$ МПа $T_0 \approx 350$ К. Отметим, что вблизи T_0 находится максимум на зависимости $TI(T)$ (рис. 3).

Для косвенного измерения константы магнитострикции использовали особенности МИ аморфных лент — определяли приращение поля H_p , вызванное изменением σ (рис. 4, вставка) [15]. Предполагали, что величина поля H_p близка к величине поля магнитной анизотропии. Также было учтено то обстоятельство, что константа магнитострикции зависит от величины механических напряжений следующим образом [16, 17]:

$$\lambda_s = \lambda_{s0} - \beta\sigma. \quad (3)$$

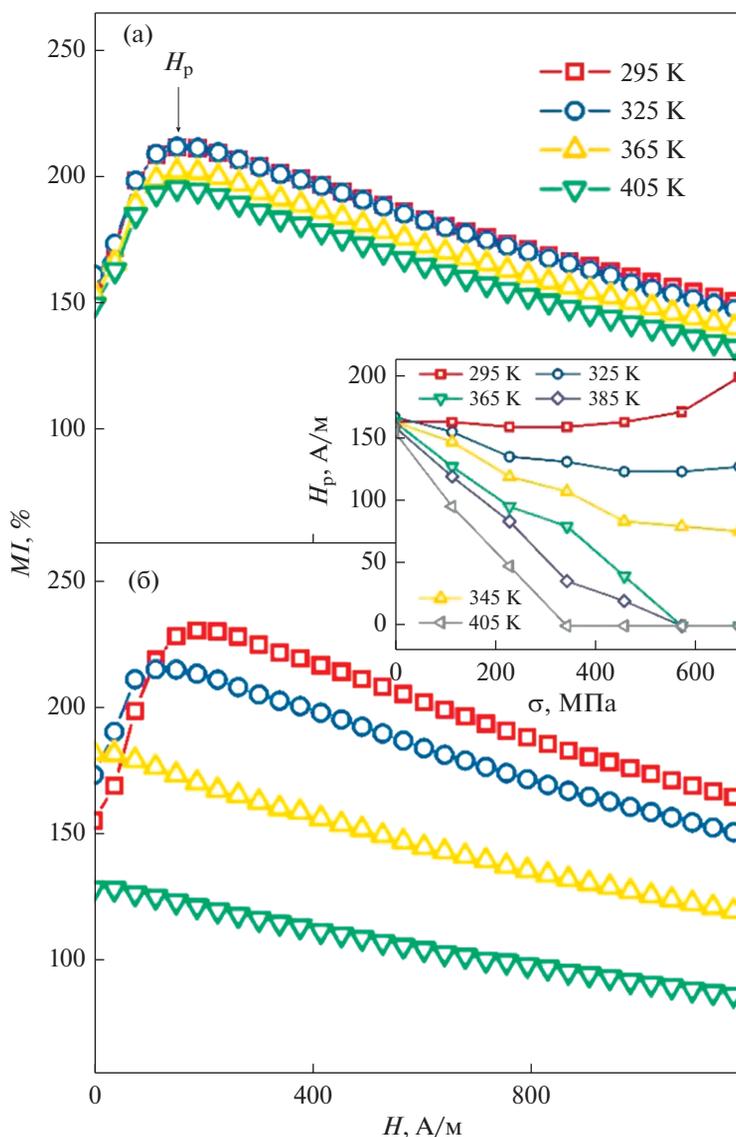


Рис. 4. Магнитоимпедансные зависимости $MI(H)$ аморфной ленты $Co_{68.5}Fe_4Si_{15}B_{12.5}$, полученные при растягивающих механических напряжениях (а) 0 и (б) 690 МПа. На вставке: зависимости поля максимума H_p от растягивающих механических напряжений в диапазоне температур от 295 до 405 К.

Здесь λ_{s0} – константа магнитострикции в отсутствие механических напряжений, β – коэффициент, определяющий влияние механических напряжений на величину магнитострикции. Величина λ_{s0} в исследованном диапазоне монотонно возрастает по закону, близкому к квадратичному (рис. 5). В то же время β изменяется немонотонно и, с учетом погрешности измерения, принимает значения в интервале от 0.4×10^{-10} до 2.7×10^{-10} МПа⁻¹ (рис. 5, вставка). Довольно большая абсолютная погрешность β обусловлена особенностями процедуры определения этой величины [15]. Близкие значения λ_{s0} и β были получены ранее и другими исследователями [15–17].

ОБСУЖДЕНИЕ

Представим качественное объяснение температурных зависимостей импеданса (рис. 3) при различных значениях механических напряжений. Модуль импеданса ферромагнитного планарного проводника толщиной d , опираясь на работу [18], можно представить в следующей форме:

$$Z = \frac{kR_{DC}}{2(chk - \cos k)} \times \sqrt{(\sin k + sh k)^2 + (\sin k - sh k)^2}, \tag{4}$$

где R_{DC} – сопротивление на постоянном токе; $k = d/\delta$; $\delta = (\rho/\pi f \mu_0 \mu_t)^{1/2}$ – толщина скин-слоя; f – частота переменного тока; ρ – удельное электро-

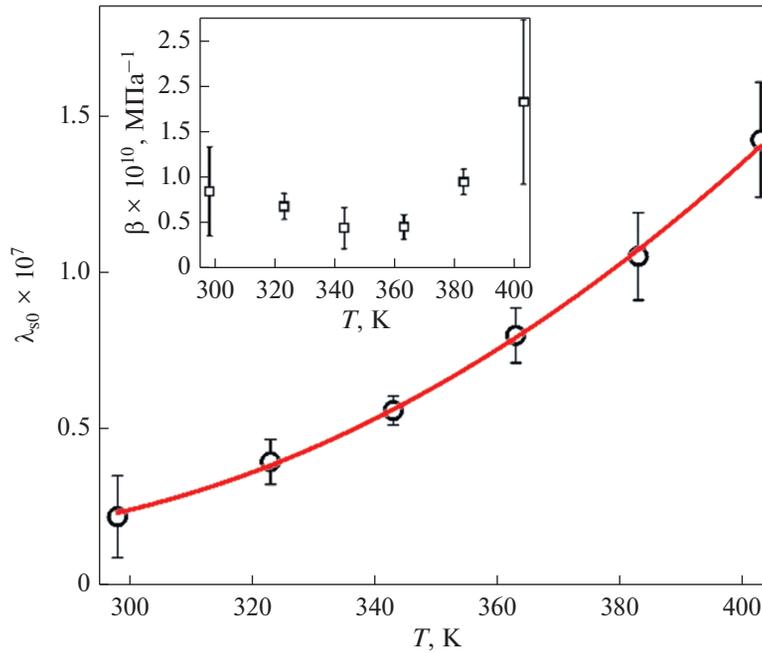


Рис. 5. Температурная зависимость магнитострикции аморфной ленты $\text{Co}_{68.5}\text{Fe}_4\text{Si}_{15}\text{B}_{12.5}$. Зависимость аппроксимирована кривой $\lambda_{s0} = AT^2 + BT + C$, где $A = 6.39 \times 10^{-12} \text{ K}^{-2}$, $B = -3.36 \times 10^{-9} \text{ K}^{-1}$ и $C = 4.57 \times 10^{-7}$. На вставке приведены значения коэффициента β в температурном диапазоне от 295 до 405 К.

сопротивление; μ_0 — магнитная постоянная вакуума; μ_t — эффективная поперечная (относительно направления протекания переменного тока) магнитная проницаемость. Таким образом, температурные изменения Z определяются температурными изменениями магнитных и электрических свойств. Отметим, что температурные изменения ρ и R_{DC} магнитомягких сплавов, как правило, незначительны по сравнению с температурными изменениями μ_t [9, 19].

Выражение для объемной плотности свободной энергии магнитной среды при ориентации вектора намагниченности и оси анизотропии в плоскости ленты имеет вид [20]:

$$W = K \sin^2 \theta + \frac{3}{2} \lambda_s \sigma \cos^2(\alpha + \theta) + \mu_0 M_s h \sin(\alpha + \theta), \quad (5)$$

где K — константа эффективной магнитной анизотропии; h — магнитное поле переменного тока; α — угол между осью анизотропии ленты и поперечным направлением; θ — угол между осью анизотропии и намагниченностью.

С помощью стандартной процедуры, описанной, например, в [11], из (5) можно определить поперечную магнитную проницаемость:

$$\mu_t = 1 + \frac{\mu_0 M_s^2 \sin^3(\alpha + \theta)}{3\lambda_s \sigma \sin(\alpha + \theta) - 2K \sin(\theta - \alpha)}. \quad (6)$$

Равновесную ориентацию намагниченности определяли из условий $\partial W / \partial \theta = 0$, $\partial^2 W / \partial \theta^2 > 0$ и в предположении, что поле h мало:

$$\theta = \frac{1}{2} \arctg \frac{3\lambda_s \sigma \sin 2\alpha}{2K - 3\lambda_s \sigma \cos 2\alpha}. \quad (7)$$

Зависимости $TI(T)$, рассчитанные с помощью выражений (4)–(7), приведены на рис. 3 (штриховые линии). Для расчета использовали значения намагниченности насыщения, приведенные на рис. 2, и значения константы магнитострикции, приведенные на рис. 5. При этом учитывали ее зависимость от механических напряжений (см. выражение (3)). Наилучшее приближение расчетных зависимостей к экспериментальным было достигнуто при $\beta = 0.45 \times 10^{-10} \text{ МПа}^{-1}$. Это значение близко к экспериментальным с учетом погрешностей (см. рис. 5, вставка). Константа эффективной магнитной анизотропии рассчитана по формуле $K = \mu_0 M_s H_p / 2$ в предположении, что величина поля H_p (рис. 4, вставка) близка к полю магнитной анизотропии.

Видно, что характер расчетных зависимостей $TI(T)$ согласуется с экспериментальными — так же наблюдается смещение максимума в область больших температур с увеличением механических напряжений. Это связано с тем, что чем больше σ , тем при меньшей температуре достигается значение угла θ (см. выражение (7)), соответствующее максимальному значению проницаемости μ_t , а значит, и Z (см. выражения (4) и (6)).

Расхождение расчетных и экспериментальных зависимостей $TI(T)$ связано с тем, что в предложенной модели не принимали во внимание влияние магнитной доменной структуры на равновесную ориентацию намагниченности [21], не учитывали частотную зависимость магнитной проницаемости [3], не рассматривали вклад дисперсии магнитной анизотропии [5, 22], а также температурную зависимость коэффициента β . Тем не менее представленная модель позволяет качественно объяснить экспериментальные результаты, а влияние неучтенных факторов может стать предметом обсуждения в дальнейших работах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, было обнаружено сильное влияние механических напряжений на зависимость импеданса аморфных лент $\text{Co}_{68.5}\text{Fe}_4\text{Si}_{15}\text{B}_{12.5}$, измеренного в нулевом внешнем магнитном поле, от температуры. Так, в отсутствие механических напряжений, импеданс при повышении температуры убывает. В присутствии растягивающих напряжений на температурной зависимости появляется возрастающий участок и максимум. При этом относительное температурное изменение импеданса превышает 25%, а его чувствительность к температуре достигает 0.8%/К. Для объяснения обнаруженных закономерностей была предложена модель, учитывающая температурные изменения намагниченности насыщения, константы эффективной магнитной анизотропии, константы магнитоstriction и зависимость последней от величины механических напряжений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ershev N.V., Fedorov V.I., Chernenkov Yu.P., Lukshina V.A., Shishkin D.A.* Effect of crystallization annealing under loading on the magnetic properties and the structure of a soft magnetic FeSiNbCuB alloy doped with chromium // *Phys. Solid State*. 2017. V. 59. P. 1748–1761.
2. *Skulkina N.A., Ivanov O.A., Mazaeva A.K., Kuznetsov P.A., Stepanova E.A., Blinova O.V., Mikhailitsyna E.A.* Magnetization processes in ribbons of soft magnetic amorphous alloys // *Phys. Met. Metal*. 2018. V. 119. P. 127–133.
3. *Beach R.S., Berkowitz A.E.* Sensitive field- and frequency-dependent impedance spectra of amorphous FeCoSiB wire and ribbon (invited) // *J. Appl. Phys*. 1994. V. 76. P. 6209–6213.
4. *Usov N., Antonov A., Dykhne A., Lagar'kov A.* Possible origin for the bamboo domain structure in Co-rich amorphous wire // *J. Magn. Magn. Mater*. 1997. V. 174. P. 127–132.
5. *Saad A., García J.A., Kuryandskaya G., Daniel Santos J., Elbaile L.* Influence of Residual Stresses and Their Relaxation on Giant Magnetoimpedance of CoFeSiB Metallic Glasses // *Jpn. J. Appl. Phys*. 2005. V. 44. P. 4939–4944.
6. *Kraus L.* Nonlinear Magnetoimpedance in Field- and Stress-Annealed Amorphous Ribbons // *IEEE Trans. Magn*. 2010. V. 46. P. 428–431.
7. *Makhotkin V.E., Shurukhin B.P., Lopatin V.A., Marchukov P.Y., Levin Y.K.* Magnetic field sensors based on amorphous ribbons // *Sensors Actuators A Phys*. 1991. V. 27. P. 759–762.
8. *Safronov A.P., Mikhnevich E.A., Lotfollahi Z., Blyakhman F.A., Sklyar T.F., Larrañaga Varga A., Medvedev A.I., Fernández Armas S., Kuryandskaya G.V.* Polyacrylamide Ferrogels with Magnetite or Strontium Hexaferrite: Next Step in the Development of Soft Biomimetic Matter for Biosensor Applications // *Sensors*. 2018. V. 18. 257.
9. *Malátek M., Ripka P., Kraus L.* Temperature offset drift of GMI sensors // *Sensors Actuators A Phys*. 2008. V. 147. P. 415–418.
10. *Nabias J., Asfour A., Yonnet J.-P.* Temperature effect on GMI sensor: Comparison between diagonal and off-diagonal response // *Sensors Actuators A Phys*. 2019. V. 289. P. 50–56.
11. *Semirov A.V., Bukreev D.A., Moiseev A.A., Derevyanko M.S., Kudryavtsev V.O.* Relationship Between the Temperature Changes of the Magnetostriction Constant and the Impedance of Amorphous Elastically Deformed Soft Magnetic Cobalt-Based Ribbons // *Russ. Phys. J*. 2013. V. 55 P. 977–982.
12. *Fujimori H., Obi Y., Masumoto T., Saito H.* Soft Ferromagnetic properties of some amorphous alloys // *Mater. Sci. Eng*. 1976. V. 23. P. 281–284.
13. *Bukreev D.A., Derevyanko M.S., Moiseev A.A., Semirov A.V.* Effect of tensile stress on cobalt-based amorphous wires impedance near the magnetostriction compensation temperature // *J. Magn. Magn. Mater*. 2020. V. 500. 166436.
14. *Bukreev D.A., Derevyanko M.S., Moiseev A.A., Semirov A.V., Savin P.A., Kuryandskaya G.V.* Magnetoimpedance and Stress-Impedance Effects in Amorphous CoFeSiB Ribbons at Elevated Temperatures // *Materials*. 2020. V. 13. 3216.
15. *Knobel M., Gómez-Polo C., Vázquez M.* Evaluation of the linear magnetostriction in amorphous wires using the giant magneto-impedance effect // *J. Magn. Magn. Mater*. 1996. V. 160. P. 243–244.
16. *Barandiarán J.M., Hernando A., Madurga V., Nielsen O.V., Vázquez M., Vázquez-López M.* Temperature, stress, and structural-relaxation dependence of the magnetostriction in $(\text{Co}_{0.94}\text{Fe}_{0.06})_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ glasses // *Phys. Rev. B*. 1987. V. 35. P. 5066–5071.
17. *Siemko A., Lachowicz H.K.* Temperature and stress dependence of magnetostriction in Co-based metallic glasses // *IEEE Trans. Magn*. 1988. V. 24. P. 1984–1986.
18. *Kraus L.* Theory of giant magneto-impedance in the planar conductor with uniaxial magnetic anisotropy // *J. Magn. Magn. Mater*. 1999. V. 195. P. 764–778.
19. *Barandiarán J.M., Fernández Barquín L., Sal J.C.G., Gorriá P., Hernando A.* Resistivity changes of some amorphous alloys undergoing nanocrystallization // *Solid State Commun*. 1993. V. 88. P. 75–80.
20. *Stoner E.C., Wohlfarth E.P.* A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys // *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A, Math. Phys. Sci*. 1948. V. 240. P. 599–642.
21. *Hubert A., Schäfer R.* *Magnetic Domains*. 3rd ed. Berlin, Heidelberg: Springer, 2009. 696 p.
22. *Atkinson D., Squire P.T.* Phenomenological model for magnetoimpedance in soft ferromagnets // *J. Appl. Phys*. 1998. V. 83. P. 6569–6571.

**СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ**

УДК 544.022.341, 544.022.382

**ДИФФУЗИЯ ДИМЕЖУЗЛИЙ В ОЦК-МЕТАЛЛАХ Fe И V,
ПОДВЕРЖЕННЫХ ВНЕШНИМ НАГРУЗКАМ РАЗНЫХ ТИПОВ**

© 2021 г. Д. Н. Демидов^а, *, А. Б. Сивак^а, П. А. Сивак^а

^аНИИ “Курчатовский Институт”, пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123098 Россия

*e-mail: Demidov_DN@nrcki.ru

Поступила в редакцию 21.02.2021 г.

После доработки 02.07.2021 г.

Принята к публикации 12.07.2021 г.

Анизотропная диффузия радиационных дефектов в полях упругих деформаций, создаваемых внешними нагрузками, оказывает значительное влияние на радиационное деформирование кристаллов (например, радиационная ползучесть), поэтому для развития физических моделей деформирования кристалла под повреждающим облучением необходимо уметь определять влияние внешних упругих полей на диффузионные характеристики радиационных дефектов. В настоящей работе разработаны методики молекулярно-динамического моделирования диффузии радиационных дефектов в ОЦК-кристаллах, подверженных нагрузкам различного типа (гидростатические и сдвиговые), и определения диффузионных характеристик дефектов по рассчитанным диффузионным траекториям. Эти методики использованы для расчета влияния внешних гидростатических и сдвиговых деформаций (в диапазоне значений от -1 до $+1\%$) на тензор диффузии димежузлий в ОЦК-металлах Fe и V в температурном диапазоне 350–800 К. По деформационным зависимостям тензора диффузии определены упругодиффузионные тензоры димежузлий и эффективные дипольные тензоры седловых конфигураций димежузлий в Fe и V.

Ключевые слова: димежузлие, анизотропная диффузия, тензор диффузии, молекулярная динамика, железо, ванадий, деформация, упругодиффузионный тензор, дипольный тензор

DOI: 10.31857/S0015323021110061

ВВЕДЕНИЕ

Молекулярно-динамические (МД) данные о первичной радиационной повреждаемости в ОЦК-металлах Fe и V свидетельствуют, что около 20% собственных межузельных атомов (СМА), образующихся в каскадах атомных столкновений с повреждающей энергией от 1 до 50 кэВ, объединены в димежузлия [1–4]. В матрице кристалла радиационные дефекты (РД) создают вокруг себя поле упругих деформаций, характеризуемое тензором дипольных моментов P_{ij} [5, 6]. Компоненты P_{ij} для димежузлий примерно в два раза больше, чем для одиночных СМА [7]. Это приводит к более сильному упругому взаимодействию димежузлий с внешними упругими полями по сравнению с одиночными СМА, т.к. в линейном приближении энергия взаимодействия равна [5]:

$$E^{\text{int}} = -P_{ij}\epsilon_{ij} = -P_{ij}S_{ijkl}\sigma_{kl}, \quad (1)$$

где S_{ijkl} – тензор упругих податливостей кристалла, а ϵ_{ij} – тензор упругих деформаций, создаваемых прилагавшим к кристаллу внешним полем напряжений σ_{ij} (здесь и далее используется правило Эйнштейна о суммировании по повторяю-

щимся индексам). Таким образом, вклад димежузлий в радиационное деформирование кристалла под каскадообразующим облучением может быть заметным несмотря на то, что их образуется меньше, чем одиночных СМА. Оценка вкладов разных механизмов в деформирование кристалла при радиационном воздействии под нагружением (радиационные ползучесть, рост) показало, что наибольшим по величине эффектом обладает анизотропия диффузии РД, индуцированная приложенным напряжением [8]. Благодаря этому эффекту возникает зависимость эффективностей дислокационных стоков (ДС) для РД от приложенных внешних нагрузок, что приводит к перераспределению баланса потоков СМА (как одиночных, так и объединенных в кластеры) и вакансий к различно ориентированным относительно внешней нагрузки дислокациям и, как следствие, к переползанию дислокаций и, соответственно, к деформированию кристалла. Эффективность ДС определяется как обратный квадрат диффузионной длины РД за время их жизни – от образования до гибели на стоке, нормированный на плотность дислокаций. ДС, у которого отсутствует дальнедействующее упругое

взаимодействие с РД, будем называть невзаимодействующим линейным стоком (НЛС). Относительные изменения эффективностей ДС и НЛС под действием приложенной нагрузки совпадают при относительно небольших величинах нагрузки (до 200–300 МПа в зависимости от температуры), как было показано в [9] кинетическим методом Монте-Карло (КМК). Это позволяет для описания влияния внешних нагрузок на эффективность ДС использовать полученное для НЛС аналитическое решение Саралидзе [8, 10]:

$$\xi_0(\sigma_{ij})/\xi_0(0) = 3D_{\perp}/\text{Tr}D_{ij}, \quad (2)$$

где $\xi_0(\sigma_{ij})$ – эффективность НЛС под действием внешнего поля напряжений σ_{ij} , $\xi_0(0)$ – эффективность НЛС в отсутствие внешнего поля напряжений, D_{ij} – тензор диффузии РД, $\text{Tr}D_{ij}$ – след тензора D_{ij} , D_{\perp} – средний коэффициент диффузии в плоскости, перпендикулярной направлению НЛС. Таким образом, для определения изменения эффективностей ДС необходимо знать зависимости D_{ij} от внешнего упругого поля σ_{ij} или ε_{ij} .

D_{ij} при малых деформациях можно записать как степенное разложение по деформациям, ограничившись линейным членом [11]:

$$D_{ij} = D_0\delta_{ij} + d_{ijkl}\varepsilon_{kl}, \quad (3)$$

где D_0 – треть следа тензора D_{ij} в отсутствие внешних деформаций, d_{ijkl} – упругодиффузионный тензор, δ_{ij} – символ Кронекера. Тензор d_{ijkl} имеет ту же симметрию, что и тензор упругих постоянных кристалла c_{ijkl} , а значит, имеет три независимых константы d_{11} , d_{12} , d_{44} (в нотации Фогта) для кристаллов кубической сингонии. В качестве трех независимых констант удобней выбрать три собственных значения тензора d_{ijkl} : $d^{(1)} = d_{11} + 2d_{12}$, $d^{(2)} = d_{11} - d_{12}$, $d^{(4)} = 2d_{44}$. Совместное использование решения Саралидзе (2) и линейного разложения тензора D_{ij} по напряжениям или деформациям (в линейном приближении нет разницы каким именно разложением пользоваться, так как напряжения и деформации связаны линейно законом Гука) описывает эффективность НЛС с точностью не менее 1% относительно более точных значений КМК-метода, не использующего разложение (3), при $|\sigma/T| \leq 0.34$ МПа/К в Fe и V (здесь T – температура, а σ – максимальная компонента тензора напряжений) [9]. Таким образом, для температурного интервала 300–1000 К разложение (3) можно считать выполняющимся с высокой точностью для деформаций меньших $(1-4) \times 10^{-3}$ (разброс обусловлен выбором материала и конкретного значения температуры).

Тензор деформаций можно разложить разными способами. Для наших целей наиболее удобным является разложение [11] (здесь и далее используется кристаллографическая система коор-

динат с осями вдоль $\langle 100 \rangle$, если не оговаривается иное):

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{\alpha} V_{ij}^{\alpha}, \quad \alpha = 1 \dots 6, \quad (4)$$

где

$$\begin{aligned} V_{ij}^1 &= \delta_{ij}, & V_{ij}^2 &= \delta_{i1}\delta_{j1} - \delta_{i2}\delta_{j2}, \\ V_{ij}^3 &= \delta_{ij} - 3\delta_{i3}\delta_{j3}, & V_{ij}^4 &= \delta_{i1}\delta_{j2} + \delta_{i2}\delta_{j1}, \\ V_{ij}^5 &= \delta_{i1}\delta_{j3} + \delta_{i3}\delta_{j1}, & V_{ij}^6 &= \delta_{i2}\delta_{j3} + \delta_{i3}\delta_{j2}. \end{aligned} \quad (5)$$

Соотношение (3) с учетом (4), (5) запишется как

$$D_{ij} = D_0\delta_{ij} + d^{(\alpha)}\varepsilon_{\alpha} V_{ij}^{\alpha}. \quad (6)$$

Таким образом, для полного определения d_{ijkl} достаточно рассмотреть всего три определенных схемы нагружения: например, \mathbf{V}^1 , \mathbf{V}^2 , \mathbf{V}^4 . Зная d_{ijkl} , можно определить значения дипольного тензора седловых конфигураций дефекта [11], позволяющие моделировать диффузию дефектов в неоднородных упругих полях.

Экспериментальное определение зависимости D_{ij} от внешнего упругого поля практически невозможно из-за значительных погрешностей [11], поэтому для определения таких зависимостей можно воспользоваться МД-методом.

Диффузионные характеристики димежузлий в Fe и V в отсутствие внешних упругих полей были получены нами МД-методом [12, 13]. В настоящей работе зависимости диффузионных характеристик димежузлий от величины однородной упругой деформации кристалла (в интервале от -1 до $+1\%$) для деформированных состояний \mathbf{V}^1 , \mathbf{V}^2 , \mathbf{V}^4 рассчитывали МД-методом для ОЦК-металлов Fe (350–800 К) и V (350–600 К). Верхняя граница рассмотренного диапазона температур в Fe выше, чем в V, так как димежузлия в Fe более устойчивы к термической диссоциации по сравнению с V и, по большей части, успевают достичь микроструктурных стоков (дислокационная сетка плотностью $3 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$) до диссоциации при температурах ниже 700–800 К [12]. По полученным деформационным зависимостям тензора диффузии димежузлий определяли упругодиффузионные тензоры димежузлий и эффективные дипольные тензоры седловых конфигураций димежузлий в Fe и V.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Молекулярно-динамическая модель. МД-расчеты проводили с помощью программы для ЭВМ, разработанной авторами настоящей работы. МД-методики моделирования диффузионных траекторий дефектов в настоящей работе близко следуют методикам, описанным в обзорной работе [14]. Моделирование проводили с использованием потенциалов межатомного взаимодействия [7] и [15]

для Fe и V соответственно, поскольку они хорошо описывают набор экспериментальных данных об объемных свойствах кристаллов и их собственных точечных дефектах [16]. Потенциалы разработаны в рамках подхода, в котором полная энергия модельного кристаллита представляется в виде суммы члена, зависящего от объема кристаллита, и члена, определяемого парными межатомными взаимодействиями. Модельный кристаллит представлял собой микроканонический ансамбль (постоянные число частиц, объем и полная энергия) с периодическими граничными условиями. Постоянную кристаллической решетки a до введения деформаций выбирали таким образом, чтобы при заданной температуре T давление P в кристаллите было равно нулю с точностью до 0.1 эВ/нм^3 . Величину временного шага выбирали таким образом, чтобы среднее перемещение атомов за одну итерацию составило $\sim 0.005a$. Интегрирование уравнений движения выполняли методом Верле [17]. Положения двух СМА, составляющих димежузие, определяли путем анализа заселенности ячеек Вигнера–Зейтца (ЯВЗ) атомами кристаллита. В качестве положения димежузлия использовалось положение одного из этих двух СМА.

Форма кристаллита представляла собой прямоугольный параллелепипед. Размер кристаллита подбирали таким образом, чтобы он оказался достаточен для исключения влияния граничных условий на определяемые величины.

При моделировании деформаций типа V^1 и V^2 использовали кристаллиты, содержащие $N = 4394 + 2$ атомов, с поверхностями типа $\{100\}$. При моделировании деформаций типа V^4 использовали кристаллиты, содержащие $N = 4212 + 2$ атомов, с поверхностями (110) , $(1\bar{1}0)$, (001) . При моделировании деформаций типа V^1 , длины ребер кристаллита задавали равными $13(1 + \varepsilon_1)a$. При моделировании деформаций типа V^2 , длины ребер вдоль направлений $[100]$, $[010]$, $[001]$ задавали равными $13(1 + \varepsilon_2)a$, $13(1 - \varepsilon_2)a$ и $13a$ соответственно. При моделировании деформаций типа V^4 , длины ребер вдоль направлений $[110]$, $[1\bar{1}0]$ и $[001]$ задавали равными $9\sqrt{2}(1 + \varepsilon_4)a$, $9\sqrt{2}(1 - \varepsilon_4)a$ и $13a$ соответственно. Величины ε_1 , ε_2 , ε_4 задавали равными 0 , ± 0.001 , ± 0.005 , ± 0.01 .

Деформированное состояние модельных кристаллитов создавали путем придания атомам модельного кристаллита смещений u_i :

$$u_i = e_{ij}x_j, \quad (7)$$

где x_j – координаты атома до деформации.

Для каждой температуры была произведена оценка времени, которое потребуется димежузлию, чтобы совершить 10^5 скачков, на основании ранее полученных данных для среднего физиче-

ского времени моделирования без деформации [13]. Это время служило критерием остановки моделирования каждой задачи.

Для каждого деформированного состояния при заданной температуре моделировали 100 диффузионных траекторий. Среднее число скачков, смоделированных для заданных температур и деформаций, составляло $\sim 6 \times 10^6$, а среднее физическое время моделирования – от 2.1 до 4.3 мкс. Такой объем полученных данных позволил вычислять диффузионные характеристики с настолько высокой точностью, что влияние на них деформаций кристалла становится заметно даже при уровне деформаций в 0.1%.

Рассчитываемые характеристики. Для расчёта тензора диффузии дефектов D_{ij} каждую смоделированную диффузионную траекторию дефекта разбивали на некоторое число изохронных интервалов длительностью τ . Величину τ при каждой температуре и деформации выбирали исходя из компромисса между необходимостью в большом числе изохронных интервалов для точности расчета и необходимостью того, чтобы внутри изохронных интервалов содержалось достаточное число скачков для того, чтобы воспроизвести основные корреляции и физические особенности диффузии дефекта [14]. Для каждого изохронного интервала определяли вектор перемещения димежузлия \mathbf{R}_{nm} , где n – номер траектории, а m – номер изохронного интервала. Затем вычисляли величину $\mathbf{D} = \langle \mathbf{R}_{nm} \otimes \mathbf{R}_{nm} \rangle / 2\tau$, где \mathbf{D} – матрица, определяющая тензор D_{ij} в кристаллографических координатах, а операция $\langle \dots \rangle$ означает усреднение по всем n и m . Коэффициент диффузии D определяли как $\text{Tr}D_{ij}/3$. Погрешности D и компонент тензора D_{ij} рассчитывали, как стандартные ошибки по указанному набору n и m .

Стартовая конфигурация димежузлия оказывает заметное влияние на рассчитываемый тензор диффузии димежузлия в Fe в отличие от V. Для того чтобы избавиться от этого влияния, при расчете диффузионных характеристик выбрасывали из обработки начальную часть каждой траектории, на которой имеется корреляция направлений миграции димежузлия с его стартовой ориентацией. Такая процедура эффективна для $T \geq 500 \text{ К}$. При более низких температурах эта корреляция сохранялась в течении всего времени моделирования траекторий, поэтому корректно определить тензоры диффузии димежузлий в Fe для $T < 500 \text{ К}$ не удалось, и значения их не приводятся.

Тензор диффузии для частных случаев. В процессе диффузии димежузлия в ОЦК-кристаллах Fe и V составляющие его СМА практически всегда совершают скачки в 1-е ближайшие соседи (БС). Доля скачков во 2-е БС составляет сотые доли процента от общего числа при всех рассматриваемых температурах и деформациях. Поэтому

далее полагается, что димежузлие совершает скачки только в 1-е БС. Если димежузлие совершает случайные блуждания с вероятностью n_k совершить скачок в направлении k ($k = 1, 2, 3, 4$ для направлений скачков, параллельных $[111]$, $[\bar{1}11]$, $[1\bar{1}1]$, $[11\bar{1}]$ соответственно, $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 1$), нормированный тензор диффузии \tilde{D}_{ij} имеет вид

$$\tilde{D}_{ij} = D_{ij}/D = 1 - 2A_{ij}, \quad (8)$$

где $A_{ij} = 0$ при $i = j$ и $A_{ij} = n_{i+1} + n_{j+1}$ при $i \neq j$. В табл. 1 приведены следующие из (8) частные случаи вида тензора \tilde{D}_{ij} для конкретных значений n_k , которые пригодятся ниже.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Деформации типа V¹. На рис. 1 приведены зависимости $D(\epsilon_1)$ в Fe и V. Здесь и далее погрешности на рисунке не указываются, если они меньше размера символов на графике. Зависимость D от ϵ_1 заметно сильнее в V, чем в Fe, что свидетельствует о малости объема миграции димежузлия в Fe по сравнению с V. По всей видимости, это обусловлено тем, что в Fe значительный вклад в диффузию димежузлия вносит краудионный механизм диффузии в отличие от V [13]. Для Fe и V при всех значениях T и ϵ_1 выполняется $\tilde{D}_{ij} = \delta_{ij}$ в пределах расчетных погрешностей.

Деформации типа V². На рис. 2 представлены зависимости $D(\epsilon_2)$ при 500 и 800 К в Fe и V. Зависимости $D(\epsilon_2)$ – четные, так как вследствие симметрии кристалла его поворот на 90° вокруг оси $[001]$ эквивалентен изменению знака деформированного состояния на противоположный, а поворот кристалла не может изменить свойства его дефектов. Для Fe и V при всех значениях T и ϵ_2 вы-

Таблица 1. Следующие из (8) частные случаи вида тензора \tilde{D}_{ij} для конкретных значений n_k

n_k	\tilde{D}_{ij}
$n_1 = n_2 = n_3 = n_4 = \frac{1}{4}$	δ_{ij}
$n_1 = n_4 = \frac{1}{2}, n_2 = n_3 = 0$	$\delta_{ij} + \delta_{i1}\delta_{j2} + \delta_{i2}\delta_{j1}$
$n_1 = n_4 = 0, n_2 = n_3 = \frac{1}{2}$	$\delta_{ij} - \delta_{i1}\delta_{j2} - \delta_{i2}\delta_{j1}$

полняется $\tilde{D}_{ij} = \delta_{ij}$ в пределах расчетных погрешностей.

Деформации типа V⁴. На рис. 3 представлены зависимости $D(\epsilon_4)$ в Fe и V для различных температур. Эти зависимости являются четными вследствие симметрии кристалла, как и в случае деформации типа V². При всех рассмотренных значениях T и ϵ_4 в пределах погрешности выполняются соотношения $\tilde{D}_{11} = \tilde{D}_{22} = \tilde{D}_{33} = 1, \tilde{D}_{23} = \tilde{D}_{13} = 0$. Компонента \tilde{D}_{12} ведет себя как нечетная функция (обусловлено симметрией кристалла), меняясь в пределах от -1 до 1 (рис. 4). Тензор \tilde{D}_{ij} имеет вид $\tilde{D}_{ij} = \delta_{ij} \pm \delta_{i1}\delta_{j2} \pm \delta_{i2}\delta_{j1}$ при $|\epsilon_4| \geq 1\%$ (“+” для $\epsilon_4 \geq 1\%$, “-” для $\epsilon_4 \leq -1\%$), что, как видно из табл. 1, соответствует двумерной диффузии димежузлий в плоскостях $(\bar{1}10)$ и (110) при $\epsilon_4 \geq 1\%$ и $\epsilon_4 \leq -1\%$ соответственно.

Упругодиффузионные и дипольные тензоры. Собственные значения $d^{(\alpha)}$ ($\alpha = 1, 2, 4$) для различных T получены путем аппроксимации МД-зависимостей $D_{ij}(\epsilon_\alpha)$ соотношениями (6) в области малых деформаций ($\epsilon_\alpha \in [-10^{-3}; 10^{-3}]$). Полученные температурные зависимости $d^{(\alpha)}$ хорошо

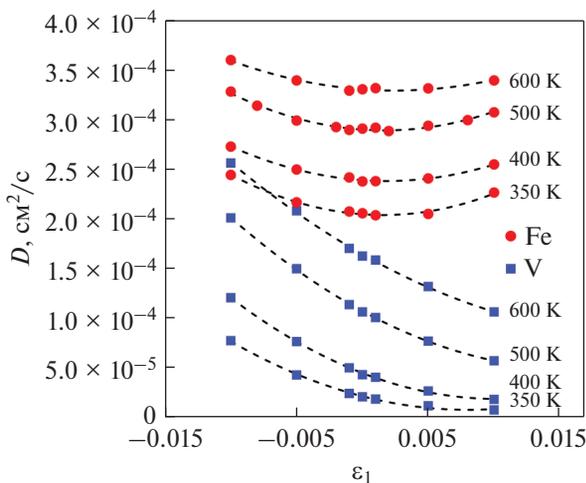


Рис. 1. Зависимости $D(\epsilon_1)$ при разных T в Fe и V.

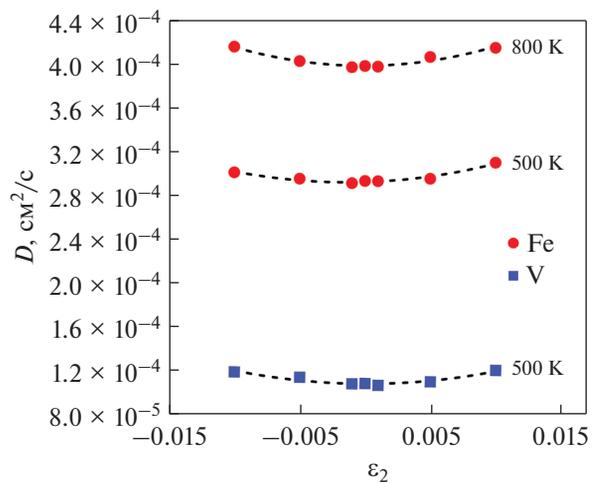


Рис. 2. Зависимости $D(\epsilon_2)$ при разных T в Fe и V.

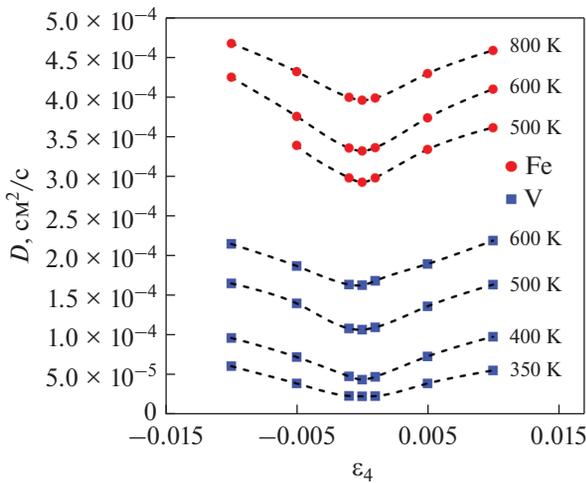


Рис. 3. Зависимости $D(\epsilon_4)$ при разных T в Fe и V.

описываются выражениями: $d^{(1)} = -0.15D_0\beta$, $d^{(2)} = 0$, $d^{(4)} = 20.64D_0\beta$ в Fe; $d^{(1)} = -2.25D_0\beta$, $d^{(2)} = 0$, $d^{(4)} = 12.80D_0\beta$ в V ($\beta = (k_B T)^{-1}$, где k_B – постоянная Больцмана).

В табл. 2 приведены полученные в [11] соотношения для кристаллов кубической сингонии, связывающие $d^{(\alpha)}$ с дипольными тензорами дефекта в основной P_{ij}^e и седловой P_{ij}^s конфигурациях при различной симметрии седловой конфигурации. В приведенных соотношениях используется обозначение $P_0^e = \frac{1}{3} \text{Tr} P_{ij}^e$. Величины P_0^e рассчитаны

Таблица 2. Упругодиффузионные константы для различных симметрий седловых конфигураций дефекта

Симметрия	α	$d^{(\alpha)}/(D_0\beta)$
Кубическая	1	$3(P_{11}^s - P_0^e)$
	2	0
	4	0
Тетрагональная	1	$(P_{11}^s + 2P_{22}^s) - 3P_0^e$
	2	$P_{11}^s - P_{22}^s$
	4	0
Тригональная	1	$3(P_{11}^s - P_0^e)$
	2	0
	4	$2P_{12}^s$
Орторомбическая	1	$(2P_{11}^s + P_{33}^s) - 3P_0^e$
	2	$(P_{11}^s - P_{33}^s)/2$
	4	P_{12}^s

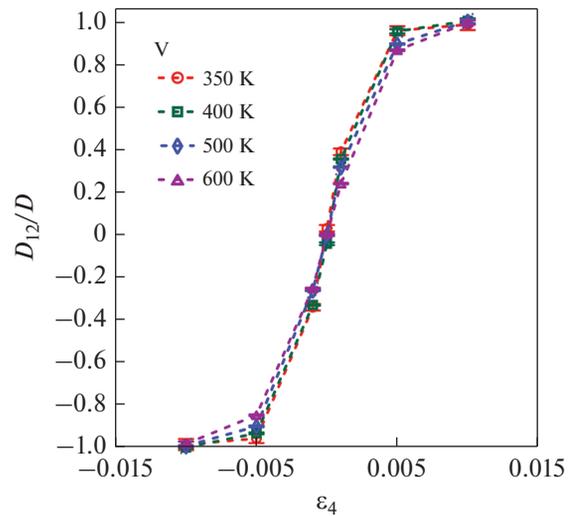
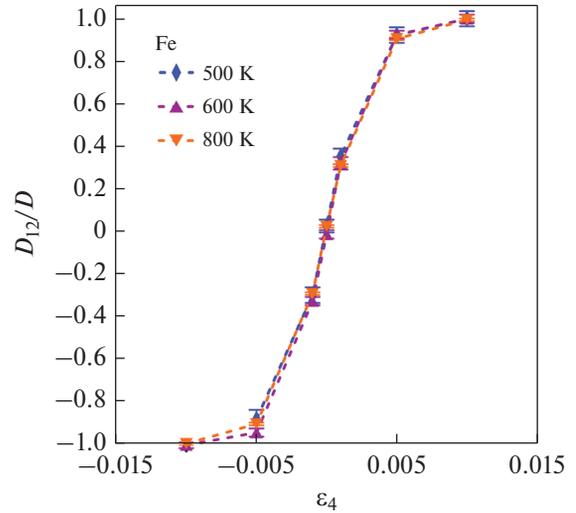


Рис. 4. Зависимости $\tilde{D}_{12}(\epsilon_4)$ при разных T в Fe и V.

нами методом молекулярной статистики: 36.11 эВ для Fe, 39.13 эВ для V.

Диффузия димежузлия происходит по разным механизмам, поэтому димежузлие обладает множеством различных седловых конфигураций. С помощью соотношений табл. 2 можно получить дипольный тензор “эффективной” седловой конфигурации, в который вносят вклад все реальные седловые конфигурации (каждая со своим весом). Из соотношения выражений в табл. 2 и полученных значений $d^{(\alpha)}$ видно, что для ОЦК-кристаллов Fe и V симметрия эффективной седловой конфигурации димежузлия является тригональной. Тогда получим: $P_{ij}^s = 36.06$ эВ при $i = j$ и $P_{ij}^s = 10.32$ эВ при $i \neq j$ для Fe; $P_{ij}^s = 38.38$ эВ при $i = j$ и $P_{ij}^s = 6.40$ эВ при $i \neq j$ для V.

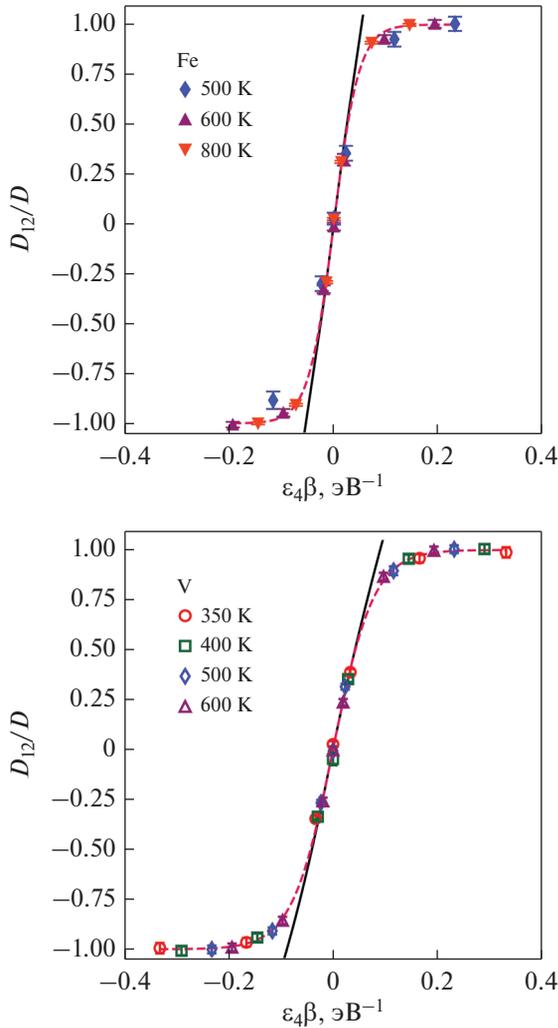


Рис. 5. Зависимости $\tilde{D}_{12}(\epsilon_4\beta)$ в Fe и V. Сплошные и штриховые линии – уравнения (6) и (10) соответственно.

Знание дипольного тензора седловой конфигурации дефекта позволяет моделировать КМК-методом анизотропную диффузию дефекта в механических полях, создаваемых внешними нагрузками кристалла и/или внутренними источниками (дислокации, субграницы, др.), учитывая как эффекты упругой анизотропии кристаллов, так и симметрии кристалла [18]. Используемые в КМК-методе вероятности n_k могут быть представлены в виде [18]:

$$n_k = \exp(-E_k^{\text{int}}\beta) / \sum_i \exp(-E_i^{\text{int}}\beta), \quad (9)$$

где E_k^{int} рассчитываются с помощью (1).

Продемонстрируем точность такого подхода на примере диффузии димежузлий в поле упругих

деформаций типа V^4 . Подставив в уравнение (8) для компоненты \tilde{D}_{12} выражения (1) и (9), получим

$$\tilde{D}_{12} = \text{th}(2P_{12}^s \epsilon_4 \beta). \quad (10)$$

На рис. 5 представлены зависимости $\tilde{D}_{12}(\epsilon_4\beta)$, рассчитанные МД-методом, а также с помощью выражений (6) и (10). Видно, что выражение (10), использующее в качестве параметра дипольный тензор, с высокой точностью описывает МД-данные для всех рассмотренных значений температур и деформаций, что выгодно отличает его от выражения (6), использующего в качестве параметра упругодиффузионный тензор, которое с хорошей точностью описывает МД-данные только при $|\epsilon_4\beta| < 0.05 \text{ эВ}^{-1}$.

Таким образом, полученные в настоящей работе дипольные тензоры седловых конфигураций димежузлий для ОЦК-Fe и V, позволяют моделировать диффузию димежузлий в упругих полях различной природы, рассчитывать силы стока различных элементов микроструктуры кристаллов, а также влияние на них внешних упругих полей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны методики МД-моделирования диффузии радиационных дефектов в ОЦК-кристаллах, подверженных нагрузкам различного типа (гидростатические, сдвиговые), и определения тензора диффузии по рассчитанным диффузионным траекториям. Эти методики использованы для расчета влияния внешних гидростатических и сдвиговых деформаций (в диапазоне значений от -1 до $+1\%$) на тензор диффузии димежузлий в ОЦК-металлах Fe и V в температурном диапазоне 350–800 К.

2. По рассчитанным деформационным зависимостям тензора диффузии определены упругодиффузионные тензоры димежузлий и эффективные дипольные тензоры седловых конфигураций димежузлий в Fe и V.

3. Полученные результаты позволяют определять тензор диффузии димежузлий и моделировать их диффузию, используя эффективные дипольные тензоры седловых конфигураций, во внешних механических полях произвольного вида с учетом эффектов как упругой анизотропии кристаллов, так и симметрии кристаллов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (научный проект 18-08-01205-а) и НИЦ “Курчатовский институт” (приказ № 1934а от 28.09.2020) с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса” НИЦ “Курчатовский институт” (<http://ckp.nrcki.ru/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bacon D.J., Osetsky Yu.N., Stoller R., Voskoboinikov R.E. MD description of damage production in displacement cascades in copper and α -iron // J. Nucl. Mater. 2003. V. 323. P. 152–162.
2. Stoller R.E., Zarkadoula E. 1.20 – Primary Radiation Damage Formation in Solids // Comprehensive Nuclear Materials (Second Edition). Elsevier, 2020. P. 620–662.
3. Сивак А.Б., Демидов Д.Н., Зольников К.П., Корчуганов А.В., Сивак П.А., Романов В.А., Чернов В.М. Первичная радиационная повреждаемость в ОЦК-металлах Fe и V: анализ молекулярно-динамических данных // ВАНТ. Сер. Материаловедение и новые материалы. 2019. Т. 4(100). С. 25–57.
4. Shpanskiy Yu.S. and the DEMO-FNS project team. Progress in the design of the DEMO-FNS hybrid facility // Nucl. Fusion. 2019. V. 59. 076014. P. 1–8.
5. Kröner E. Allgemeine Kontinuumstheorie der Versetzungen und Eigenspannungen // Arch. Rational Mech. Anal. 1959. V. 4. P. 273–334.
6. Лейбфрид Г., Бройер Н. Точечные дефекты в металлах. М.: Мир, 1981. 439 с.
7. Романов В.А., Сивак А.Б., Чернов В.М. Кристаллографические, энергетические и кинетические свойства собственных точечных дефектов и их кластеров в ОЦК железе // ВАНТ. Сер. Материаловедение и новые материалы, 2006. Т. 1(66). С. 129–232.
8. Saralidze Z.K., Indenbom V.L. Dislocations in irradiated crystals // Elastic strain fields and dislocation mobility. Eds. Indenbom V.L. and Lothe J. Amsterdam: Elsevier, 1992. 778 p.
9. Сивак А.Б., Сивак П.А., Романов В.А., Чернов В.М. Влияние внешних напряжений на эффективность дислокационных стоков в ОЦК (Fe,V) и ГЦК (Cu)-кристаллах // Перспективные материалы. 2015. № 1. С. 31–40.
10. Саралидзе З.К. Радиационный рост, обусловленный анизотропией диффузии // Атомная энергия. 1978. Т. 45. № 1. С. 41–44.
11. Dederichs P.H., Schroeder K. Anisotropic diffusion in stress fields // Phys. Rev. B. 1978. V. 17. P. 2524–2436.
12. Демидов Д.Н., Сивак А.Б., Сивак П.А. Термическая диссоциация димежузлий в ОЦК Fe и V: Молекулярно-динамическое исследование // ВАНТ, Сер. Термоядерный синтез. 2019. Т. 42. № 2. С. 99–107.
13. Демидов Д.Н., Сивак А.Б., Сивак П.А. Кристаллографические, энергетические и диффузионные характеристики димежузлий в ОЦК-металлах Fe и V // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2019. Т. 42. № 3. С. 85–96.
14. Osetsky Yu.N. Atomistic study of diffusional mass transport in metals // Def. Dif. Forum. 2001. V. 188–190. P. 71–92.
15. Романов В.А., Сивак А.Б., Сивак П.А., Чернов В.М. Равновесные и диффузионные характеристики собственных точечных дефектов в ванадии // ВАНТ, Сер. Термоядерный синтез. 2012. Т. 35. № 2. С. 60–80.
16. Сивак А.Б., Романов В.А., Демидов Д.Н., Сивак П.А., Чернов В.М. Потенциалы межатомного взаимодействия для моделирования каскадов атомных столкновений и собственных точечных дефектов в ОЦК-металлах Fe и V // ВАНТ. Сер. Материаловедение и новые материалы. 2019. Т. 4(100). С. 5–24.
17. Verlet L. Computer “experiments” on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules // Phys. Rev. 1967. V. 159. P. 98–103.
18. Sivak A.B., Romanov V.A., Chernov V.M. Diffusion of self-point defects in body-centered cubic iron crystal containing dislocations // Crystallogr. Rep. 2010. V. 55. № 1. P. 97–108.

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 620.193.4:621.45.038.72

ВЛИЯНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ-МЕТОДА ГЕРМЕТИЗАЦИИ
НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ ПЛАЗМЕННО НАПЫЛЕННЫХ
ПОКРЫТИЙ WC–12% Co

© 2021 г. М. А. Ашраф^а, А. Салман^а, М. У. Манзур^{а, *}, А. Фарук^а

^аИнститут металлургии и материаловедения, Университет Пенджаба, Лахор, 54590 Пакистан

*e-mail: umar.imtme@pu.edu.pk

Поступила в редакцию 06.02.2019 г.

После доработки 14.06.2021 г.

Принята к публикации 24.06.2021 г.

Покрытия WC–12% Co, полученные плазменным напылением, благодаря своим превосходным механическим свойствам находят применение, например, в износостойких соплах, а также, в режущих инструментах и сверлах. Однако коррозионные свойства этих покрытий ухудшаются из-за их пористости, что позволяет агентам агрессивных сред проникать сквозь покрытие и достигать металлической подложки. Цель данной работы – повышение коррозионной стойкости покрытий WC–12% Co, получаемых плазменным напылением, посредством герметизации их пор золь-гель методом. Степень пористости в напыленных и герметизированных покрытиях оценивали по стандартному методу Международной организации стандартов (ASTM). При этом наличие герметика в порах было подтверждено методами растровой электронной микроскопии и энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии. Электрохимические испытания в 3.5 вес. % растворе NaCl были использованы для изучения коррозионной стойкости напыленных и герметизированных покрытий. Результаты оценки пористости показали значительное снижение (на 75%) пористости покрытия после герметизирующей обработки. Электрохимические испытания показали, что покрытие после герметизации обладает отличным антикоррозионным потенциалом (–452 мВ) по сравнению с Ag/AgCl, демонстрирует более низкую плотность тока коррозии (3.07 мкА/см²) и более высокое сопротивление поляризации (162.649 кОм см²) по сравнению с напыленным покрытием, следовательно, герметизация повышает коррозионную стойкость покрытия.

Ключевые слова: WC–Co, коррозия, пористость, герметик, плазменное напыление

DOI: 10.31857/S0015323021110024

ВВЕДЕНИЕ

WC–Co-покрытия обладают сочетанием высокой твердости и хорошей ударной вязкости благодаря твердым частицам карбида вольфрама WC и пластичной кобальтовой (Co) матрице [1]. Эти покрытия были нанесены на различные металлические материалы, чтобы повысить их износостойкость и твердость поверхности. Для нанесения этих покрытий используются такие методы термического напыления как воздушно-плазменное напыление (ВПН), высокоскоростное газоплазменное (ВСГП) напыление и детонационное напыление [2, 3]. В процессах термического напыления распыляемый материал получает тепло от источника тепла, и расплавленные или полурасплавленные частицы генерируются и направляются на поверхность подложки для образования покрытия заметной толщины. ВПН-процесс напыления обеспечивает высокотемпературную стабильность покрытий и их улучшен-

ное межфазное сцепление (30–70 МПа) с подложкой. Однако наличие трещин и высокая пористость (2–5%) покрытий плазменного напыления ухудшают их коррозионные свойства, позволяя агентам агрессивных сред проходить через поверхность покрытия и достигать подложки [4, 5].

Для уменьшения микроструктурных дефектов в покрытиях, полученных термическим напылением, были разработаны методы последующей обработки, такие как переплавка, термообработка и герметизация [6–8]. Процессы переплавки и термообработки позволяют значительно улучшить свойства покрытий [9]. Однако тепловые воздействия во время этих процессов могут вызвать термические напряжения и в конечном итоге привести к образованию трещин в покрытиях [10]. Процесс герметизации является удобным и широко используемым методом обработки покрытий, полученных термическим напылением. В этом процессе жидкие герметики проникают в несплошности покрытий, такие как поры и тре-

Таблица 1. Параметры плазменного напыления

Параметр	Значение
Электр. напряжение	40 В
Эл. ток	650 А
Скорость подачи порошка	50 г/мин
Расстояние до поверхности напыления	120 мм
Скорость подачи первичного газа (Ar)	30 л/мин
Скорость подачи вторичного газа (H ₂)	4 л/мин

щины, а последующая термическая обработка приводит к затвердеванию герметика с последующим запечатыванием приповерхностных пор и трещин [11].

Растворы герметиков должны обладать определенными характеристиками, такими как хорошее смачивание, низкая вязкость и высокое поверхностное натяжение, чтобы эффективно проникать в пористые структуры [12]. Различные растворы герметиков были использованы для запечатывания пор в покрытиях, полученных термическим напылением, чтобы повысить их коррозионные свойства. Ваном с соавт. изучено влияние использования герметиков из ортосиликата натрия, фосфата алюминия и соли церия на коррозионную стойкость покрытий на основе Fe и установлено, что герметики эффективно закрывают поры в покрытиях и повышают коррозионную стойкость этих покрытий [13]. Шао и др. обнаружили, что герметизация плазмонанпыленных покрытий $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ посредством фосфата алюминия повышает их коррозионные свойства [14]. Чжан с соавт. герметизировали ВСГП напыленные наноструктурированные металлокерамические покрытия WC–CoCr фосфатом алюминия методом уплотнения с ультразвуковым возбуждением. Их исследование показало, что герметичные покрытия демонстрируют превосходную коррозионную стойкость в двух различных электролитах [15].

Растворы золь-гель-герметиков также привлекли внимание для герметизации из-за их низкой вязкости. Amousoltani и др. исследовали применение раствора золь-гель герметика, содержащего смесь триизопрпилата алюминия и 1,2-пропандиола, для герметизации ВСГП напыленных покрытий WC–Co. Их результаты показали, что коррозионные и износостойкие свойства покрытий улучшились после герметизирующей обработки [16]. Раствор герметика, содержащий изопропоксид алюминия $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ и изопропиловый спирт ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$), был использован для герметизации покрытий YSZ, полученных плазменным напылением, и покрытий WC–CoCr, полученных ВСГП напылением, для улучшения их защитных характеристик [17, 18]. Предыдущие исследования до-

казали, что исходный золь-гель-реагент пропитывает термически напыленные покрытия, образуя мелкий порошок после гидролиза и конденсации *in situ*.

Из приведенного выше обзора литературы видно, что герметизирующая обработка проводилась на термически напыленных покрытиях различных типов. Вместе с тем герметизация может оказаться более эффективной в плазменно напыленных покрытиях из-за их более высокой пористости и присутствия структурных дефектов. Было установлено, что очень мало исследований проводится для улучшения коррозионных свойств плазмонанпыляемых покрытий методом герметизации. Кроме того, отсутствует литература о влиянии золь-гель герметизации на коррозионную стойкость покрытий WC–12% Co, полученных плазменным напылением. Поэтому целью данной работы было запечатать поры в покрытии WC–12% Co, полученном плазменным напылением, золь-гель герметиком для повышения коррозионной стойкости этого покрытия. Покрытие насыщали раствором золь-гель-герметика с последующей обработкой его отвердителем. Изучены и сопоставлены микроструктурные особенности и коррозионные свойства свеженапыленных покрытий и герметизированных покрытий.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Порошок WC–12% Co с размером частиц 15–75 мкм распыляли на подложки из нержавеющей стали AISI 321 ($\varnothing = 25.4 \times 3$ мм) методом воздушно-плазменного напыления. Перед напылением, подложки подвергали пескоструйной обработке (с использованием корунда дисперсностью 60 меш (60 частиц одинакового линейного размера на 1 линейный дюйм) при давлении 0.7–0.8 МПа и “прицельном” расстоянии 5–10 мм. После пескоструйной обработки подложки очищали ацетоном и этанолом с последующей сушкой в печи. Средняя шероховатость (R_a) поверхности подложки составила 4.6 мкм. Покрытия WC–12% Co были нанесены на подложки с помощью оборудования (модели SX-80) для атмосферного плазменного напыления; аргон использовался в качестве первичного газа, а водород – в качестве вторичного.

Подробная информация о параметрах плазменного напыления приведена в табл. 1.

Герметик был приготовлен посредством дефлегмирования смеси оптимизированных количеств изопропоксид алюминия и изопропанола при 90°C в течение 4 ч на нагревательной бане. Напыленные покрытия обезжиривали путем промывки в ацетоне и этаноле с последующей сушкой в печи. После этого образцы покрытий погружали в раствор герметика на 10 мин. Затем об-

разцы погружали в 0.1 молярный раствор HCl для катализа образования геля с последующим отверждением при 120°C в течение 24 ч для увеличения плотности геля оксида алюминия. Образцы покрытий после герметизации были слегка обработаны наждачной бумагой SiC (1200 зернистости), чтобы удалить излишки герметика с поверхности покрытия во избежание каких-либо ошибок в расчетах пористости и результатах электрохимических испытаний.

Пористость свеженанесенных и герметизированных покрытий измеряли стандартным методом ASTM (C20-00) для оценки эффективности герметизации [19].

В основе оценки пористости покрытий лежали следующие уравнения:

$$\text{Объем пор} = V = (M - S) / \rho_{\text{воды}}; \quad (1)$$

$$\text{Пористость (в \%)} = P = \frac{M - D}{V} \times 100, \quad (2)$$

где M – насыщенная H_2O масса (г); D – сухая масса (г); S – значение массы в окружении воды (“мокрая масса”) (г), $\rho_{\text{воды}}$ – плотность воды ($г/см^3$) (зависимость плотности воды от температуры не учитывается).

Фазовый состав нанесенного покрытия исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра (D8 Advance, Bruker, США) с изменением угла 2θ от 20° до 90°. Изменения морфологии и микроструктуры покрытий до и после герметизации исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ), работавшего при 20 кВ (SU8230, Hitachi, Япония). Наличие герметика в герметизированных покрытиях было подтверждено методом энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Коррозионные свойства свеженанесенных и герметизированных покрытий оценивали в процессе электрохимических испытаний в 3.5-вес. % растворе NaCl при комнатной температуре ($35 \pm 1^\circ C$). Эти испытания проводили в трехэлектродной ячейке, соединенной с потенциостатом (Interface 1000E, Gamry Instruments, США), в которой Ag/AgCl электрод (насыщенный KCl) использовали в качестве электрода сравнения, графитовый стержень в качестве вспомогательного электрода, а нанесенные покрытия с открытой площадью 1 $см^2$ в качестве рабочих электродов. Перед каждым испытанием рабочий электрод погружали в электролит на 1 час для стабилизации потенциала. Потенциал разомкнутой цепи (ПРЦ) измеряли в течение 1000 с, а графики потенциодинамической поляризации получали путем поляризации поверхности покрытия со скоростью сканирования 1 мВ/с в диапазоне сканирования – 0.5–1.5 В относительно ПРЦ. Кривые спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) всех образцов покрытия были получены в диапазоне частот от 100 кГц до

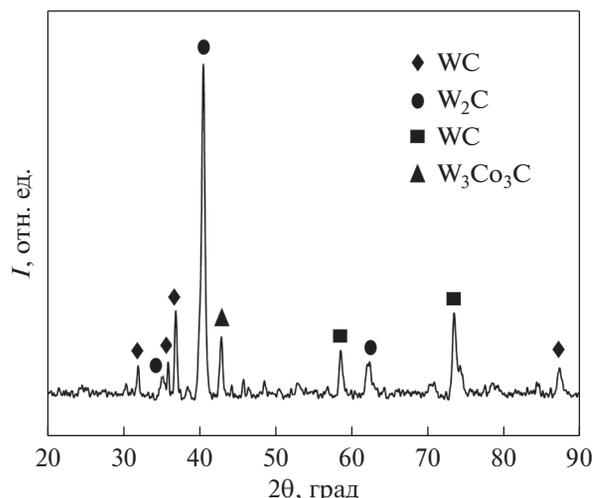


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма свеженанесенного покрытия.

0.01 Гц с пульсирующим потенциалом переменного тока ± 5 мВ. Софт “Echem Analyst” версии 6.03 использовали при измерении кинетических параметров и при подгонке модели эквивалентной электрической цепи (ЭЭЦ) для понимания механизма коррозии по кривым частотного разряда и СЭИ кривых соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена рентгенограмма, полученная со свеженанесенного покрытия WC–12% Co, подтверждающая присутствие в нем фаз WC, W_2C , W и W_3Co_3C . Образование фаз, не содержащих WC, указывает на значительное окисление и обезуглероживание покрытия во время его нанесения. В процессе нанесения, обезуглероживание (потеря углерода) частиц WC происходит в условиях высоких температур и в присутствии кислорода с образованием газа CO. Обезуглероживание приводит к образованию углерододефицитных фаз, таких как W_2C и чистый W, за счет карбида WC [20].

На рис. 2 показаны РЭМ микроизображения структуры плазменно-нанесенного покрытия WC–12% Co перед его герметизацией. Микроструктура покрытий отражает типичные особенности плазменно-наносимых покрытий, с определенными дефектами. Более того, “топография” покрытий указывает на шероховатую поверхность, содержащую открытые и полузакрытые поры. Пористость играет решающую роль в определении коррозионной стойкости покрытий, наносимых термическим нанесением.

Соединенные между собой поры позволяют ионам электролита проникать до подложки и вступать во взаимодействие с ней [21]. Наличие

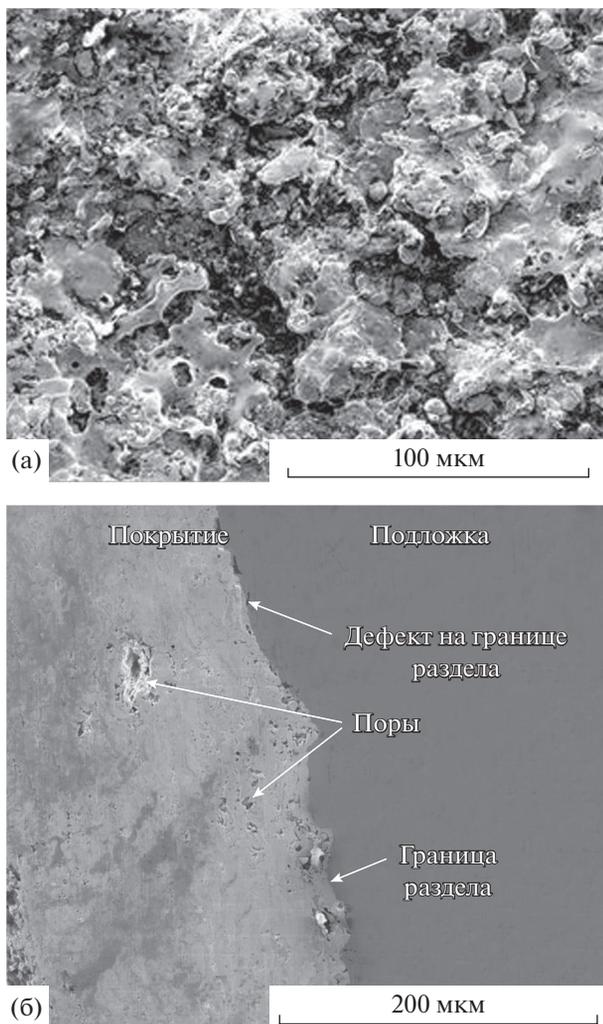


Рис. 2. РЭМ-изображения микроструктуры свеженанесенного покрытия: (а) поверхность, (б) поперечное сечение.

пористости (диаметр пор ≤ 10 мкм) в покрытиях обусловлено захватом воздуха или газов в процессе затвердевания покрытий и реакцией частиц осаждаемого материала с воздухом [22]. Средняя пористость свеженанесенного покрытия, измеренная по стандарту ASTM C20-00, составляет 3.51%. Толщина нанесенного покрытия составляет приблизительно 220 ± 10 мкм, и покрытие демонстрирует хорошую адгезию с подложкой, как показано на микрофотографии поперечного сечения образца (рис. 2б).

На рис. 3 показана морфология поверхности герметизированного покрытия WC–12% Co. Видимому, никаких видимых изменений в структуре покрытия после герметизирующей обработки не наблюдается. Однако на изображении при большем увеличении (рис. 3б) видно, что герметик присутствует в открытых порах поверхности покрытия, подвергшейся процедуре “герметизации”.

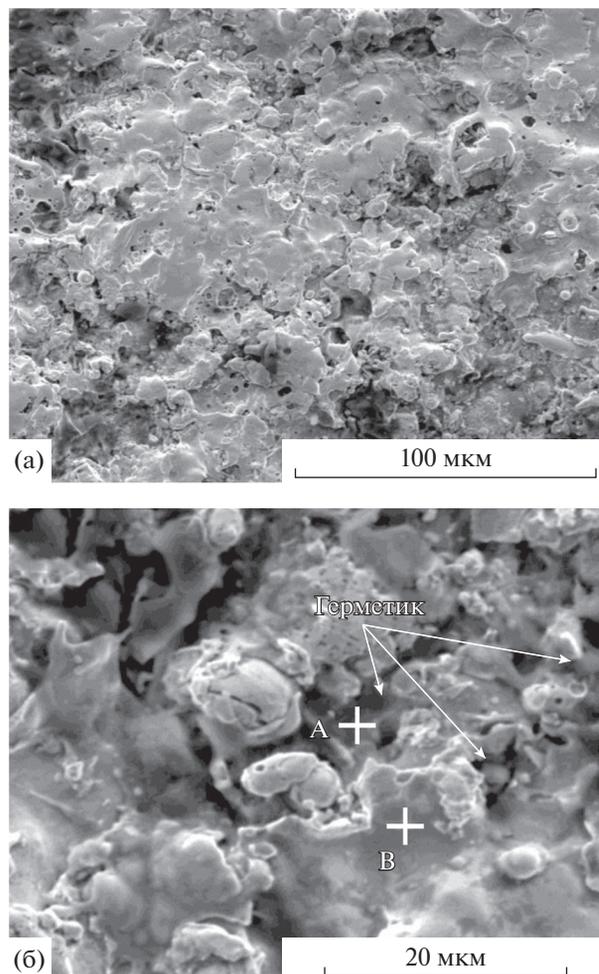


Рис. 3. РЭМ-микроизображения герметизированного покрытия при увеличении: (а) $\times 1500$ и (б) $\times 6000$.

На микроизображениях видно, что поры не полностью заполнены частицами герметика. Основная причина этого явления заключается в том, что первоначально, проникая в поры, герметик был жидким, и обработка, приводящая к отверждению герметика, вызвала чрезмерное испарение растворителя. Следовательно, герметик испытывает “декомпозицию” с образованием твердых частиц внутри пор [23]. Средняя пористость герметизированного покрытия, измеренная по методу ASTM C20-00, составляла 0.75%. Снижение пористости герметизированных покрытий подтверждает эффективность золь-гель-метода герметизации. Ожидается, что уменьшенная открытая пористость покрытия, прошедшего процедуру герметизации, повысит его коррозионную стойкость.

Присутствие включений герметика в порах герметизированного покрытия также подтверждается ЭДС-анализом. Точечный ЭДС анализ пористых областей (точка А) указывает на при-

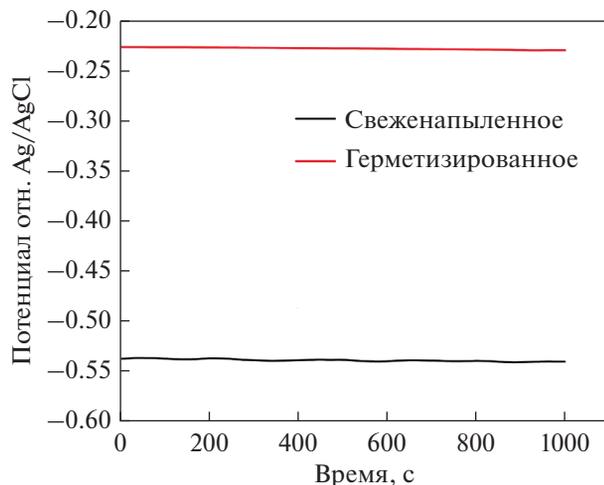


Рис. 4. ПРЦ-кривые для свеженапыленных и для герметизированных покрытий.

сутствие Al (25.90 вес. %) и O (36.16 вес. %) наряду с первичными элементами покрытий, такими как W, S и Co. В то время как в “плотной” области (точка В) присутствуют только первичные элементы, включая W (75.51 вес. %), S (13.01 вес. %) и Co (11.48 вес. %).

На рис. 4 изображены ПРЦ-кривые для свеженапыленных и для герметизированных покрытий WC–12% Co, погруженных в 3.5-вес. % раствор NaCl в течение 1000 с. Видно, что значения потенциала обоих покрытий оставались стабильными на протяжении всего испытания. В конце испытания значения ПРЦ потенциала свеженапыленных и герметизированных покрытий относительно Ag/AgCl электрода составляли: –539 и –229 мВ соответственно. Замечательный потенциал герметизированного покрытия был связан с его плотной микроструктурой, которая препятствовала проникновению электролита. Это означает, что поры внутри покрытия закрываются после герметизирующей обработки, и открытая пористость становится меньше, чем у свеженапыленного покрытия, благодаря чему герметизированное покрытие обладает лучшим барьерным эффектом [21].

Потенциодинамические поляризационные кривые свеженапыленных и герметизированных покрытий показаны на рис. 5. Катодная ветвь поляризационных кривых почти одинакова для обоих покрытий. Поскольку 3.5-вес. % раствор NaCl нейтрален по своей природе, то восстановление при катодной поляризации на поверхности покрытия будет реакцией восстановления кислорода в соответствии с реакцией, описываемой уравнением (3) [24].

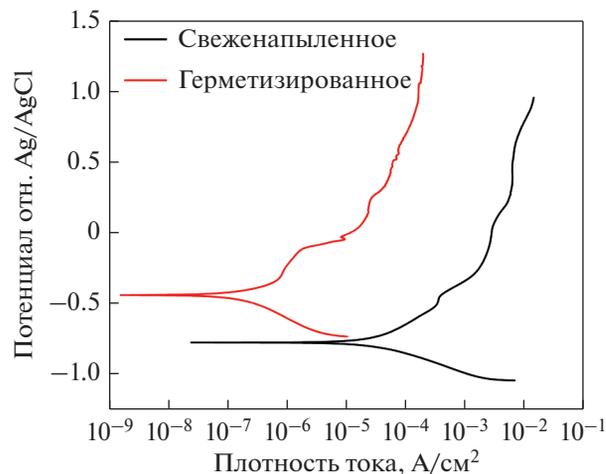
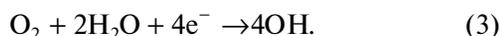


Рис. 5. Графики потенциодинамической поляризации свеженапыленных и герметизированных покрытий.

Соответствующая анодная ветвь для обоих образцов покрытия показывает область растворения или активации при низком потенциале и область поляризации эл. сопротивления при высоком потенциале. Кинетические параметры, такие как потенциал коррозии (E_{corr}), плотность тока коррозии (I_{corr}) и скорость коррозии свеженапыленных и герметизированных покрытий, рассчитываются по поляризационным кривым с помощью процедуры подгонки Тафеля в области активации анодной и катодной ветвей, их значения проиллюстрированы в табл. 2. Согласно результатам поляризации, можно наблюдать положительный сдвиг в значениях E_{corr} в случае герметизированного покрытия (–452 мВ отн. Ag/AgCl) относительно случая свеженапыленного покрытия (–771 мВ отн. Ag/AgCl). Как правило, характеристика E_{corr} описывает термодинамические свойства, и более высокое значение E_{corr} указывает на низкую склонность к коррозии [25]. Очевидно, что герметизированное покрытие имеет более высокое значение E_{corr} по сравнению со свеженапыленным покрытием, что связано с герметизацией пор, которая повысила барьерные характеристики покрытия, сделав его менее проницаемым для электролита [26]. Более низкое значение

Таблица 2. Значения кинетических параметров свеженапыленных и герметизированных покрытий в 3.5-вес. % NaCl

Образец покрытия	E_{corr} , мВ	I_{corr} , мкА/см ²	Скорость коррозии, м/год
Свеженапыленный	–771	35.40	15.30
Герметизированный	–452	3.07	1.31

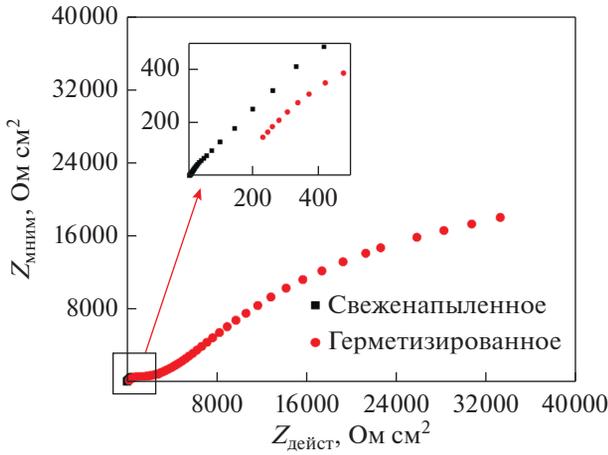


Рис. 6. Графики Найквиста свеженапыленных и герметизированных покрытий.

$E_{\text{согг}}$ свеженапыленного покрытия связано с его относительно более пористой и дефектной микроструктурой, которая обеспечивает проход химически активных ионов, таких как Cl, через покрытие. $I_{\text{согг}}$ является важным параметром для оценки кинетики коррозионной реакции, и более низкое значение $I_{\text{согг}}$ указывает на более высокую коррозионную стойкость [27]. Значения $I_{\text{согг}}$ для свеженапыленных и герметизированных покрытий составляют 35.40 и 3.07 мкА/см² соответственно. Очевидно, что величина $I_{\text{согг}}$ герметизированного покрытия намного ниже, чем у свеженапыленного покрытия. Это подтверждает снижение скорости коррозии более чем в десять раз после герметизирующей обработки. На основании полученных результатов можно предположить, что герметизирующая обработка повысила плотность микроструктуры покрытия и, следовательно, его коррозионную стойкость.

На рис. 6 показаны спектры импеданса (графики Найквиста) свеженапыленных и герметизированных покрытий после выдержки в 3.5-вес. % растворе NaCl. Можно видеть, что емкостная дуга для герметизированного покрытия выглядит как полукруг, в то время как дуга для свеженапыленного покрытия представляет собой “сплюснутую” дугу. Эта особенность свидетельствует о том, что характеристики защитных пленок были

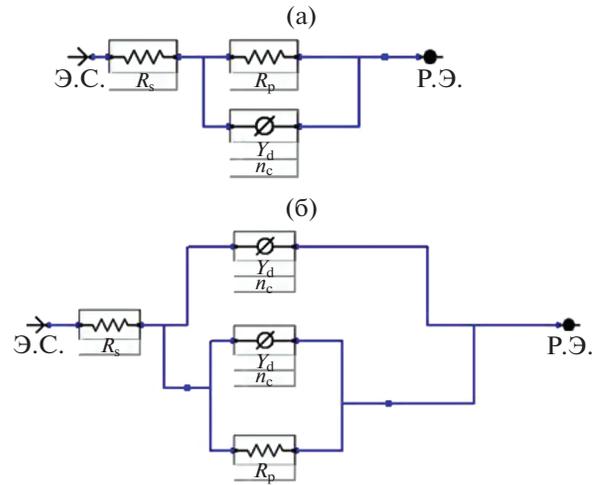


Рис. 7. Модели эквивалентной электрической цепи: (а) свеженапыленного покрытия и (б) герметизированного покрытия.

различными в соответствующих покрытиях [15]. Кроме того, график Найквиста позволяет сравнивать емкостную дугу для покрытий обоих типов. Хорошо известно, что больший радиус емкостной дуги соответствует более высокой коррозионной стойкости или большему сопротивлению переноса заряда из-за двойного слоя [28]. Из рис. 6 можно сделать вывод, что герметизированное покрытие обладает более высокой коррозионной стойкостью по сравнению со свеженапыленным покрытием.

Для расчета количественных параметров механизма деградации покрытия результаты импеданса, представленные на графиках Найквиста, прошли предварительную подгонку для приведения их в соответствие с результатами конкретной модели эквивалентной электрической цепи (ЭЭЦ).

Модели ЭЭЦ показаны на рис. 7, а полученные значения проиллюстрированы в табл. 3. В выбранной нами модели ЭЭЦ параметры R_s , R_p , Y_c и Y_d представляют сопротивление раствора (R_s) между покрытием (рабочим электродом) и электродом сравнения, поляризационное сопротивление (R_p), обеспечиваемое покрытием, неидеальная емкостная составляющая (Y_c) реактивного сопротивления границы раздела “покрытие/под-

Таблица 3. Параметры импеданса свеженапыленных и герметизированных покрытий, полученных с помощью подгонки (модель ЭЭЦ)

Образец покрытия	R_s Ом см ²	R_p кОм см ²	Y_c (См с ⁿ /см ²)	n_c	Y_d (См с ⁿ /см ²)	n_d
Свеженапыленный	5.375	0.326	9.831×10^{-3}	0.595	—	—
Герметизированный	8.137	162.649	6.843×10^{-6}	0.398	3.764×10^{-3}	0.634

ложка” и неидеальная емкостная составляющая (Y_d) реактивного сопротивления диэлектрического материала, присутствующего в покрытии. Видно, что значение R_p герметизированного покрытия (162.649 кОм см^2) выше, чем у свеженапыленного (0.326 кОм см^2) покрытия. Это означает, что герметизированное покрытие имеет наименьшую пористость среди всех покрытий, поэтому оно является наиболее коррозионноустойчивым [29]. Величина R_p определяется значением поляризации, поскольку герметизированное покрытие имеет более низкую скорость коррозии (1.31 м/год) по сравнению со свеженапыленным покрытием. Значение R_s почти то же, потому что раствор остается одинаковым для всех покрытий. Все покрытия демонстрируют неидеальное емкостное поведение из-за неоднородной морфологии поверхностей покрытий, из-за чего значение n лежит между 0 и 1 ($0 < n < 1$). Уменьшение величины Y_c указывает на хороший неидеальный емкостный слой на границе покрытия и электролита. Модель ЭЭЦ герметизированного покрытия несколько отличается от модели ЭЭЦ свеженапыленного покрытия. Это показано на рис. 76. Дополнительный компонент — Y_d обусловлен диэлектрическим характером герметика, заполняющего поры напыляемого покрытия, что делает механизм его коррозии отличным от других покрытий.

ВЫВОДЫ

Плазменно напыленное WC—Co-покрытие было герметизировано золь-гель методом для повышения его коррозионной стойкости. После герметизации пористость была значительно снижена, с 3.51 до 0.75%. Электрохимические испытания показали, что коррозионно-барьерные свойства герметизированного покрытия улучшились за счет уменьшения его пористости. Герметизированное покрытие показало более низкий ток коррозии, более высокий потенциал коррозии и улучшенную поляризационную стойкость по сравнению со свеженапыленным покрытием, что подтверждает превосходную коррозионную стойкость герметизированного покрытия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu X., Song X., Wang H., Liu X., Tang F., Lu H. Complexions in WC—Co cemented carbides // *Acta Mater.* 2018. V. 149. P. 164—178.
2. Tillmann W., Hagen L., Stangier D., Paulus M., Tolan M., Sakrowski R., Biermann D., Freiburg D. Microstructural characteristics of high-feed milled HVOF sprayed WC—Co coatings // *Surf. Coatings Technol.* 2019. V. 374. P. 448—459.
3. Myalska H., Lusvarghi L., Boelli G., Sassatelli P., Moskal G. Tribological behavior of WC-Co HVOF-sprayed composite coatings modified by nano-sized TiC addition // *Surf. Coatings Technol.* 2019. V. 371. P. 401—416.
4. Pawlowski L. *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings: Second Edition*, 2008.
5. Ivannikov A.Y., Kalita V.I., Komlev D.I., Radyuk A.A., Bagmutov V.P., Zakharov I.N., Parshev S.N. The effect of electromechanical treatment on structure and properties of plasma sprayed Ni—20Cr coating // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 655. P. 11—20.
6. Zhang L.M., Zhang S.D., Ma A.L., Hu H.X., Zheng Y.G., Yang B.J., Wang J.Q. Influence of sealing treatment on the corrosion behavior of HVOF sprayed Al-based amorphous/nanocrystalline coating // *Surf. Coatings Technol.* 2018. V. 353. P. 263—273.
7. Deen K.M., Afzal M., Liu Y., Farooq A., Ahmad A., As-selin E. Improved corrosion resistance of air plasma sprayed WC—12% Co cermet coating by laser re-melting process // *Mater. Lett.* 2017. V. 191. P. 34—37.
8. Zheng Z.B., Zheng Y.G., Sun W.H., Wang J.Q. Effect of heat treatment on the structure, cavitation erosion and erosion—corrosion behavior of Fe-based amorphous coatings // *Tribol. Int.* 2015. V. 90. P. 393—403.
9. Ciubotariu C.-R., Frunzäverde D., Mărginean G., Șerban V.-A., Birdeanu A.-V. Optimization of the laser re-melting process for HVOF-sprayed Stellite 6 wear resistant coatings // *Opt. Laser Technol.* 2016. V. 77. P. 98—103.
10. Batista C., Portinha A., Ribeiro R.M., Teixeira V., Costa M.F., Oliveira C.R. Morphological and microstructural characterization of laser-glazed plasma-sprayed thermal barrier coatings // *Surf. Coatings Technol.* 2006. V. 200. P. 2929—2937.
11. Wang Q., Ramachandran C.S., Smith G.M., Sampath S. Sliding wear behavior of air plasma sprayed Al_2O_3 coatings sealed with aluminum phosphate // *Tribol. Int.* 2017. V. 116. P. 431—439.
12. Smith G.M., Resnick M., Flynn K., Dwivedi G., Sampath S. Nature inspired, multi-functional, damage tolerant thermal spray coatings // *Surf. Coatings Technol.* 2016. V. 297. P. 43—50.
13. Wang Y., Jiang S.L., Zheng Y.G., Ke W., Sun W.H., Wang J.Q. Effect of porosity sealing treatments on the corrosion resistance of high-velocity oxy-fuel (HVOF)-sprayed Fe-based amorphous metallic coatings // *Surf. Coatings Technol.* 2011. V. 206. P. 1307—1318.
14. Shao F., Yang K., Zhao H., Liu C., Wang L., Tao S. Effects of inorganic sealant and brief heat treatments on corrosion behavior of plasma sprayed Cr_2O_3 — Al_2O_3 composite ceramic coatings // *Surf. Coatings Technol.* 2015. V. 276. P. 8—15.
15. Zhang Y., Hong S., Lin J., Zheng Y. Influence of ultrasonic excitation sealing on the corrosion resistance of HVOF-sprayed nanostructured WC—CoCr coatings under different corrosive environments // *Coatings.* 2019. V. 9. P. 724—732.
16. Amousoltani N., Salimijazi H., Golozar M. Study of alumina sealing of HVOF thermally sprayed WC—Co coatings by sol-gel method // *Mater. Res. Express* 2019. V. 7. P. 016410—016421.
17. Troczynski T., Yang Q., John G. Post-deposition treatment of zirconia thermal barrier coatings using sol-gel

- alumina // *J. Therm. Spray Technol.* 1999. V. 8. P. 229–234.
18. *Armada S., Tilset B.G., Pilz M., Liltvedt R., Bratland H., Espallargas N.* Sealing HVOF thermally sprayed WC–CoCr coatings by sol-gel methods // *J. Therm. Spray Technol.* 2011. V. 20. P. 918–926.
 19. ASTM C20-00, Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water, *Am. Soc. Test. Mater.* 00, 1–3 2015.
 20. *Jafari M., Enayati M.H., Salehi M., Nahvi S.M., Park C.G.* Comparison between oxidation kinetics of HVOF sprayed WC–12Co and WC–10Co–4Cr coatings // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. V. 41. P. 78–84.
 21. *Sadeghimeresht E., Markocsan N., Nylén P.* A comparative study of corrosion resistance for HVOF-sprayed Fe- and Co-based coatings // *Coatings.* 2016. V. 6. P. 26–28.
 22. *Zhou S., Dai X., Zheng H.* Microstructure and wear resistance of Fe-based WC coating by multi-track overlapping laser induction hybrid rapid cladding // *Opt. Laser Technol.* 2012. V. 44. P. 190–197.
 23. *Kathikeyan J., Berndt C.C., Ristorucci A., Herman H.* Ceramic impregnation of plasma sprayed thermal barrier coatings / in *Therm. Spray: Pract. Solut. Eng. Probl.* by ed. C.C. Berndt. ASM International, 1996. P. 477–482.
 24. *Pourbaix M.* Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution. NACE, 1974. 644 p.
 25. *Chen J., Song Y., Shan D., Han E.-H.* Modifications of the hydrotalcite film on AZ31 Mg alloy by phytic acid: The effects on morphology, composition and corrosion resistance // *Corros. Sci.* 2013. V. 74. P. 130–138.
 26. *Aw P.K., Tan A.L.K., Tan T.P., Qiu J.* Corrosion resistance of tungsten carbide based cermet coatings deposited by High Velocity Oxy-Fuel spray process // *Thin Solid Films.* 2008. V. 516. P. 5710–5715.
 27. *Ding J.-H., Zhao H.-R., Zheng Y., Zhao X., Yu H.-B.* A long-term anticorrosive coating through graphene passivation // *Carbon.* 2018. V. 138. P. 197–206.
 28. *Xu Z., Eduok U., Szpunar J.* Effect of annealing temperature on the corrosion resistance of MgO coatings on Mg alloy // *Surf. Coatings Technol.* 2019. V. 357. P. 691–697.
 29. *Ammar S., Ramesh K., Ma I.A.W., Farah Z., Vengadaesvaran B., Ramesh S., Arof A.K.* Studies on SiO₂-hybrid polymeric nanocomposite coatings with superior corrosion protection and hydrophobicity // *Surf. Coatings Technol.* 2017. V. 324. P. 536–545.

**СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ**

УДК 669.715:539.25

**ВЛИЯНИЕ ЖЕЛЕЗА И КРЕМНИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ
И МИКРОСТРУКТУРУ ДЕФОРМИРУЕМОГО СПЛАВА
Al–2% Cu–2% Mn (мас. %)**

© 2021 г. Н. А. Белов^{а,*}, С. О. Черкасов^а, Н. О. Короткова^а, А. О. Яковлева^а, К. А. Цыденов^а

^аНИТУ “МИСиС”, Ленинский проспект, 4, Москва, 119049 Россия

*e-mail: nikolay-belov@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.04.2021 г.

После доработки 17.05.2021 г.

Принята к публикации 05.07.2021 г.

С использованием экспериментальных и расчетных методов изучено влияние Fe и Si, как вероятных примесей, на фазовый состав и микроструктуру деформируемого сплава Al–2% Cu–2% Mn (мас. %). Установлено, что при совместном введении этих элементов в количестве до 0.4% они в основном связываются в эвтектические включения фазы $Al_{15}(Fe, Mn)_2Si_3$, которые не оказывают отрицательного влияния на технологичность при холодной прокатке. При этом значения твердости и удельной электропроводности отожженных холоднокатаных листов практически не снижаются по сравнению с соответствующими значениями базового сплава, приготовленного на основе высокочистого алюминия.

Ключевые слова: деформируемые алюминиевые сплавы, система Al–Cu–Mn–Fe–Si, фазовый состав, микроструктура, кристаллизация, отжиг

DOI: 10.31857/S0015323021110036

ВВЕДЕНИЕ

Среди стандартных деформируемых сплавов наиболее высокой термостойкостью обладают алюминиевые сплавы 2xxx серии, легированные медью, например, AA2219 (1201) [1–3]. Рабочие температуры таких сплавов составляют около 250°C, причем значительно повысить этот уровень в рамках традиционного легирования вряд ли возможно [4–6]. Существенным недостатком сплавов 2xxx серии является необходимость проведения операций гомогенизации для слитков и закалки для деформированных полуфабрикатов [7–11].

В работах [10, 12] на примере модельного сплава Al–2% Cu–2% Mn (мас. %) было показано, что он обладает преимуществами по сравнению с марочными сплавами типа AA2219, как по технологичности, так и по термической стабильности. В частности, после отжига при 400°C модельный сплав в виде холоднокатаных листов обладает существенно более высокими прочностными характеристиками: по временному сопротивлению – более, чем на 20%, по пределу текучести – более, чем в 2 раза. Сделан вывод о его перспективности в качестве основы для разработки высокотехнологичных термостойких алюминиевых сплавов как альтернативы существующим сплавам 2xxx серии.

Поскольку данный модельный сплав был приготовлен на основе алюминия высокой чистоты, то остается открытым вопрос о влиянии примесей Fe и Si, которые неизбежно присутствуют в подавляющем большинстве промышленных сплавов. В частности, наличие даже небольших количеств Fe и Si существенно усложняет фазовый состав сплавов на основе системы Al–Cu–Mn [10]. Если в базовой тройной системе кроме алюминиевого твердого раствора (далее (Al)) возможно образование только трех фаз (Al_6Mn , $Al_{20}Cu_2Mn_3$ и Al_2Cu), то в присутствии Fe и Si к ним добавляется еще 7: Al_3Fe , $(Al, Cu)_6(Fe, Mn, Cu)$, Al_7Cu_2Fe , $Al_{15}(Fe, Mn)_2Si_3$, Al_5FeSi , Al_8Fe_2Si и (Si). Особо следует отметить то, что железо, обладая очень низкой растворимостью в (Al) [13], практически полностью находится в тех или иных фазах кристаллизационного происхождения. Известно, что влияние Fe-содержащих фаз на механические свойства в значительной мере определяется их морфологией. Наиболее вредными являются иглообразные частицы (например, фазы Al_7Cu_2Fe и Al_5FeSi) [13]. Фаза $Al_{15}(Fe, Mn)_2Si_3$, эвтектические включения которой имеют компактную скелетообразную морфологию, представляется наиболее предпочтительной. Однако ее образование приводит к неизбежному снижению концентрации Mn в (Al), что соответственно уменьшает количество дисперсоидов

Таблица 1. Расчетные данные фазового состава сплавов системы Al–Cu–Mn–Fe–Si, содержащих 2% Cu и 2% Mn, при 400°C

№ п/п	Концентрация в сплаве, мас. %		Доля фаз, об. %						Концентрация в (Al), мас. %			
	Fe	Si	Al ₆	Al ₂₀	Al ₁₅	Al ₂	Al ₇	(Al)	Cu	Mn	Si	Fe
1	–	–		9.71	–		–	90.29	0.57	0.08	–	–
2	0.50	–	4.35	6.37	–	–	0.70	88.56	0.84	0.07	–	<0.01
3	–	0.50	–	2.23	5.33	0.41	–	92.03	1.47	0.05	0.05	–
4	0.50	0.50	–	3.74	5.92	0.63	–	90.27	1.47	0.05	0.03	<0.01

Al₂₀Cu₃Mn₂, от которых зависят механические свойства сплавов предложенного типа [14, 15]. Из этого вытекает необходимость оценки такой потери марганца и ее влияния на прочностные свойства.

Именно на решение данной задачи и была направлена настоящая работа, сфокусированная, прежде всего, на анализе влияния железа и кремния на фазовый состав деформируемого модельного сплава Al–2% Cu–2% Mn на различных стадиях технологического процесса.

АНАЛИЗ ФАЗОВОГО СОСТАВА СИСТЕМЫ Al–Cu–Mn–Fe–Si

Раздельное влияние железа и кремния на фазовый состав сплавов системы Al–Mn–Cu вытекает из строения соответствующих четверных диаграмм состояния. Согласно имеющимся данным [3, 11, 13] добавление железа к сплавам, легированным медью и марганцем, имеющим фазовый состав (Al) + Al₂Cu + Al₂₀Cu₂Mn₃, приводит к появлению фазы Al₇Cu₂Fe. Однако при значительной концентрации этого элемента возможно образование фазы (Al,Cu)₆(Fe,Cu,Mn). Хотя данная фаза и не находится в равновесии с Al₂Cu, она может присутствовать в структуре из-за неполного протекания перитектических реакций. В алюминиевом углу системы Al–Cu–Mn–Si новых фаз по сравнению с тройными системами (Al–Si–Cu и Al–Si–Mn) не образуется [3, 11, 13]. Добавление небольших количеств кремния к сплавам системы Al–Cu–Mn должно приводить к образованию только фазы Al₁₅Mn₃Si₂. В условиях неравновесной кристаллизации возможно появление и свободного кремния по эвтектической реакции $L \rightarrow (Al) + Al_2Cu + (Si) + Al_{15}Mn_3Si_2$ [16].

Строение системы Al–Cu–Mn–Fe–Si было предложено в работе [16] на основе анализа соответствующих четверных диаграмм. Из него следует, что совместное наличие примесей Fe и Si в сплавах системы Al–Mn–Cu должно привести в равновесных условиях только к образованию фазы Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂. Появление фаз Al₇Cu₂Fe и (Si)

возможно при явном избытке одной и этих примесей.

Для количественного анализа влияния Fe и Si на фазовый состав базового сплава Al–2% Mn–2% Cu проводили расчет с помощью программы “Thermo-Calc” (термодинамическая база TTAL5), что отражено на рис. 1, 2 и в табл. 1. Как видно из политермического разреза, рассчитанного при 2% Cu и 2% Mn (рис. 1а), в отсутствие железа добавление кремния в базовый сплав в количестве до 1% включительно приводит к образованию только одной фазы Al₁₅Mn₂Si₃. При этом кремний значительно снижает ликвидус и достаточно сильно солидус. При увеличении концентрации кремния в сплаве количество фазы Al₂₀Cu₂Mn₃, определяющей свойства базового сплава [12], должно уменьшаться. Как видно из табл. 1 (см. сплавы 1 и 3), при 0.5% Si ее объемная доля по расчету более, чем в 2 раза меньше по сравнению с долей фазы Al₁₅Mn₂Si₃. Дисперсоиды фазы Al₁₅Mn₂Si₃ играют существенную роль в структуре некоторых сплавов 3xxx и 2xxx серий [17–21]. Следует учесть, что табл. 1 отражает равновесный фазовый состав, установление которого требует длительной выдержки. Кроме того, данный расчет не позволяет определить происхождение фазы (кристаллизационное или вторичное).

При добавлении железа к сплаву Al–2% Mn–2% Cu–0.5% Si (т.е. в пятикомпонентных сплавах) фазовый состав существенно усложняется, что отражает политермический разрез, показанный на рис. 1б.

Железо в отличие от кремния повышает температуру ликвидуса, но мало влияет на солидус. При концентрации железа до 0.5% включительно данный элемент должен быть полностью связан в фазу Al₁₅(FeMn)₃Si₂, которая согласно расчету может присутствовать в виде двух составов (на разрезе Al₁₅ и Al₁₅^{''}).

Для анализа влияния Fe и Si на формирование литой структуры базового сплава использовали модель Шейля–Гулливера (Sheil–Gulliver). О

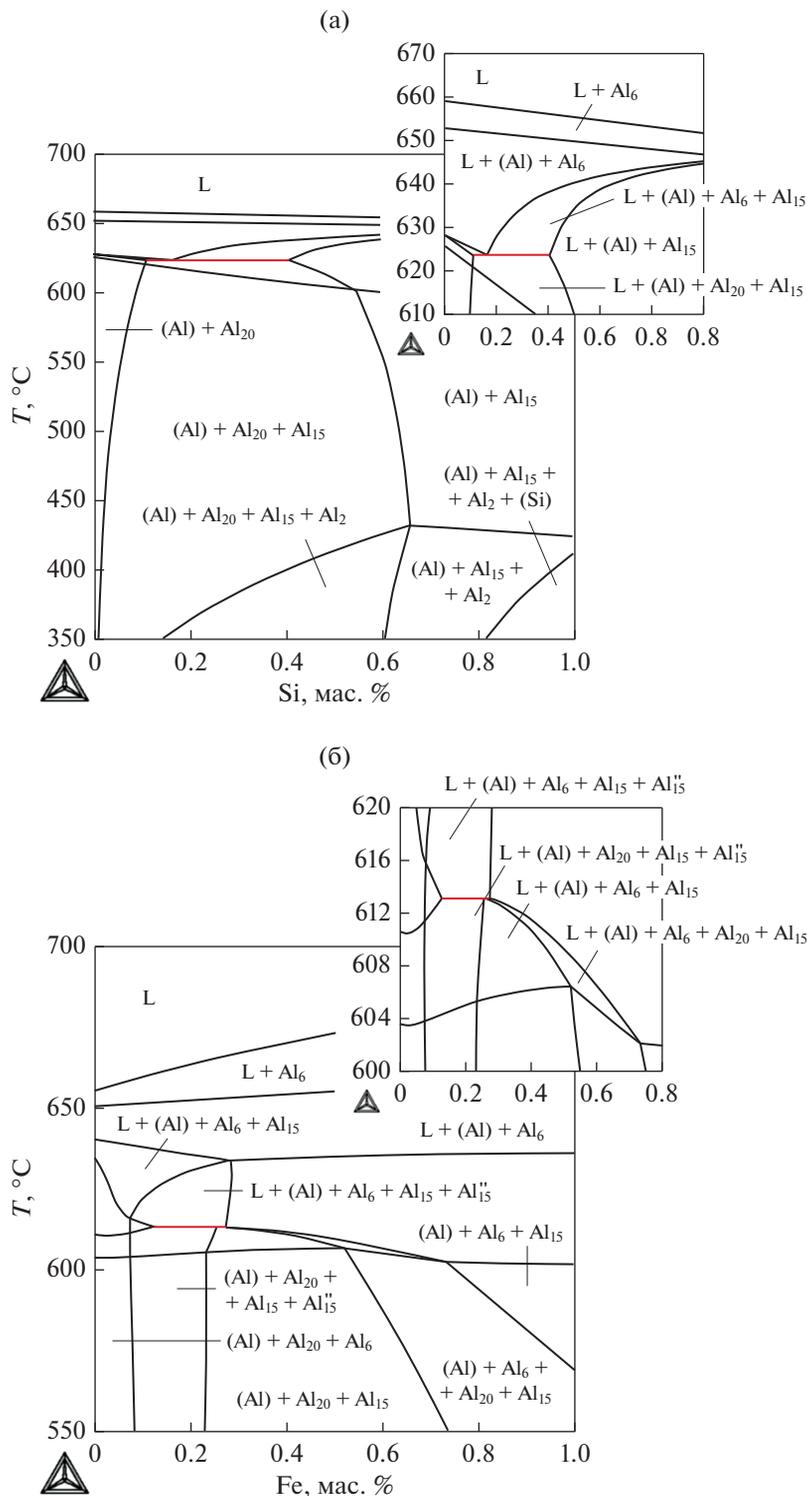


Рис. 1. Фрагменты политермических разрезов систем Al–Cu–Mn–Si (а) и Al–Cu–Mn–Fe–Si (б) при 2% Cu и 2% Mn: (б) при 0.5% Si, где Al₂₀–Al₂₀Cu₂Mn₃; Al₆ – (Al,Cu)₆(Fe,Cu,Mn); Al₂–Al₂Cu; Al₁₅–Al₁₅(Fe,Mn)₂Si₃.

влиянии 0.5% Fe можно судить по рис. 2а, согласно которому кристаллизация начинается с образования фазы (Al,Cu)₆(Fe,Cu,Mn), а заканчивается при 547°C по эвтектической реакции, в кото-

рой основными фазами являются (Al) и Al₂Cu. При добавлении 0.5% Si к четверному сплаву кристаллизация заканчивается при 525°C (рис. 2б), что отвечает эвтектической реакции L → (Al) +

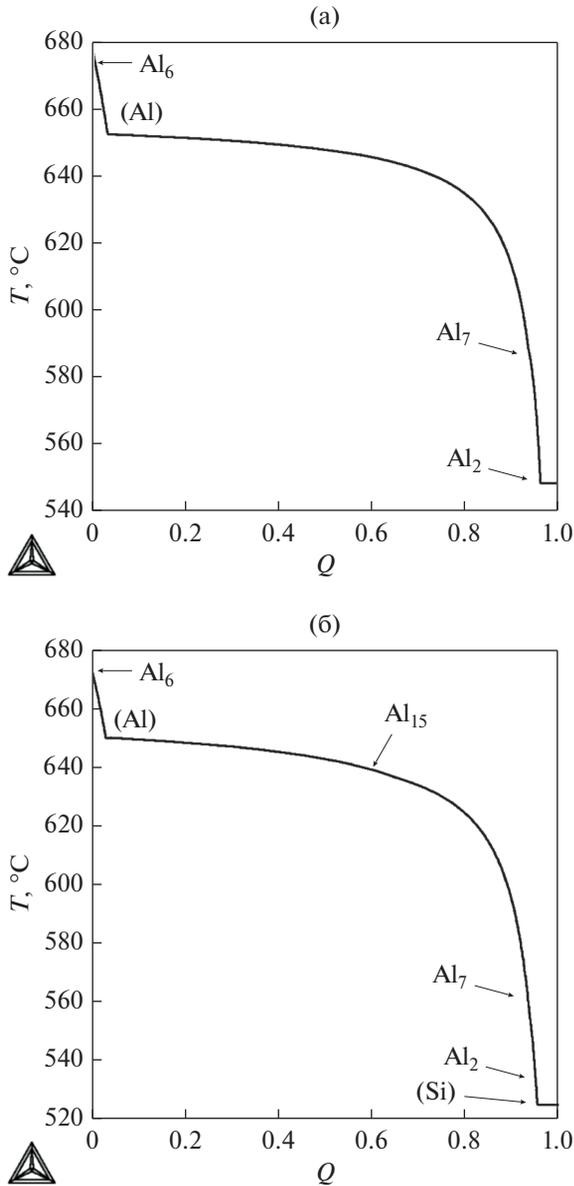


Рис. 2. Расчетные зависимости массовой доли твердых фаз (Q) от температуры (T) по модели неравновесной кристаллизации (Sheil–Gulliver) для сплавов Al–2% Cu–2% Mn–0.5% Fe (а) и Al–2% Cu–2% Mn–0.5% Fe–0.5% Si (б).

+ Al_2Cu + (Si) + Al_3FeSi + $\text{Al}_{15}(\text{FeMn})_3\text{Si}_2$ [8, 11]. Данная реакция является неравновесной, поскольку для ее протекания в равновесных условиях концентрация кремния должна быть существенно выше (по расчету ~1.5%).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования были слитки и холоднокатаные листы 4 сплавов системы Al–Cu–Mn, содержащих по ~2 мас. % Mn и Cu и различное количество Fe и Si. Все сплавы готовили на

основе первичного алюминия марки А85 (ГОСТ 11069–2001). Медь марки М1 (ГОСТ 859–2001) вводили в чистом виде, марганец и железо в виде двойных лигатур (Al–10% Mn и Al–10% Fe по ГОСТ 53777–2010), а кремний в виде силумина АК12пч (ГОСТ 1583–83). Плавку проводили в электрической печи сопротивления (GRAFICARBO) в графитном тигле при 740–760°C. Плоские слитки с размерами 10 × 40 × 180 мм получали литьем в графитовую изложницу (скорость охлаждения составляла около 20 К/с). Фактический химический состав экспериментальных сплавов приведен в табл. 2.

Нижние половины слитков отрезали и подвергали холодной прокатке на вальцах ВЭМ 3М до толщины 2 мм (степень обжатия $\epsilon = 80\%$), что позволяло оценить деформационную технологичность литых сплавов.

Отжиг слитков и листов проводили по многоступенчатым режимам в муфельной электропечи SNOL 8,2/1100 в интервале температур от 300 до 600°C (с шагом 50°C) с 3-часовой выдержкой на каждой ступени и последующим охлаждением на воздухе.

После каждого режима отжига на слитках и листах измеряли удельную электрическую проводимость ($UЭП$) и твердость (HV). Таким образом, все измерения для каждого сплава (как для слитка, так и для листа) проводили на одном образце. Значения $UЭП$ определяли методом вихревых токов на приборе ВЭ-26НП, используя в качестве эталона чистый алюминий (А99). Твердость по Виккерсу определяли на твердомере DUROLINE МН-6 при нагрузке 1 кгс. Микроструктуру слитков и листов изучали на световом (СМ) и электронном сканирующем (СЭМ) микроскопах: соответственно Axio Observer MAT и TESCAN VEGA 3, укомплектованном энергодисперсионной приставкой-микроанализатором OXFORD (MPCA). Для приготовления шлифов использовали как механическую, так и электролитическую полировку.

Таблица 2. Химический состав экспериментальных сплавов

Обозначение сплава	Концентрация, мас. %				
	Cu	Mn	Fe	Si	Al
0.3Fe	1.94	1.85	0.33	<0.01	Основа
0.1Fe0.5Si	2.02	1.97	0.11	0.47	
0.4Fe0.4Si	1.91	1.90	0.41	0.42	
0.7Fe0.4Si	1.92	1.68	0.68	0.41	

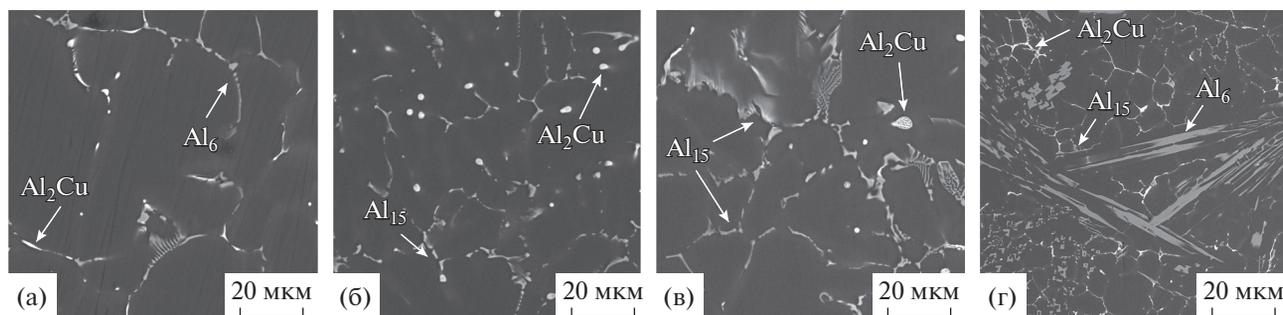


Рис. 3. Микроструктуры сплавов 0.3Fe (а), 0.1Fe0.5Si (б), 0.4Fe0.4Si (в) и 0.7Fe0.4Si (г) в литом состоянии, СЭМ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктуры экспериментальных сплавов в литом состоянии приведены на рис. 3. Их общей особенностью является наличие эвтектических колоний, обогащенных фазой Al_2Cu . Они имеют преимущественно компактную форму, а их размер не превышает 5 мкм. В сплаве 0.3Fe выявляются прожилки фазы $(\text{Al,Cu})_6(\text{Fe,Cu,Mn})$ (рис. 3а), а в сплаве 0.1Fe0.5Si — скелетообразные частицы фазы $\text{Al}_{15}(\text{FeMn})_3\text{Si}_2$ (рис. 3б) [21]. Идентификация этих фаз подтверждается результатами МРСА, а их морфология и расположение свидетельствуют об эвтектическом происхождении. Согласно приведенному в [11, 13, 16] анализу фазовых диаграмм Al-Cu-Mn-Fe и Al-Cu-Mn-Fe-Si и с учетом неравновесной кристаллизации (рис. 2) можно предположить последовательность образования фаз. В сплаве 0.3Fe после первичной кристаллизации (Al) формируется двойная эвтектика по реакции $L \rightarrow (\text{Al}) + (\text{Al,Cu})_6(\text{Fe,Cu,Mn})$, а затем тройная по реакции $L \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_2\text{Cu} + (\text{Al,Cu})_6(\text{Fe,Cu,Mn})$. Поскольку иглообразные частицы фазы $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ не выявляются, то можно считать, что перитектическая реакция $L + (\text{AlCu})_6(\text{CuFeMn}) \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe} + \text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ [16] не протекает из-за слишком быстрого охлаждения.

Наличие скелетообразных частиц фазы $\text{Al}_{15}(\text{FeMn})_3\text{Si}_2$ (т.е. двойной эвтектики) и отдельных включений кремниевой фазы в многофазных конгломератах в литой структуре сплава 0.1Fe0.5Si (рис. 3б) согласуется со строением политемпературной диаграммы пятерной системы [16]. Увеличение концентрации железа до 0.4% (сплав 0.4Fe0.4Si) мало меняет структуру, отмечается лишь увеличение количества Fe- и Si-содержащих частиц (рис. 3в). Следует отметить отсутствие в этом сплаве первичных кристаллов фазы $(\text{Al,Cu})_6(\text{Fe,Cu,Mn})$, образование которых вытекает из рис. 1б. Это можно объяснить влиянием скорости охлаждения. С другой стороны, в сплаве 0.7Fe0.4Si концентрация железа уже достаточно

высока, чтобы первичные кристаллы этой фазы образовались и в малоразмерных слитках. Некоторые кристаллы имеют иглообразную морфологию длиной до 100 мкм (рис. 3г). Очевидно, что такая структура, в отличие от остальных экспериментальных сплавов, является заведомо неблагоприятной для деформационной обработки, что подтвердилось экспериментально. При попытке прокатать слиток данного сплава произошло его разрушение при обжатии менее 30%.

Для оценки влияния скорости охлаждения на формирование литой структуры был проведен металлографический анализ медленно закристаллизованных сплавов. Как видно из рис. 4, снижение скорости охлаждения привело к ожидаемому огрублению микроструктуры, а именно увеличению размеров дендритной ячейки (Al) и расположенных по их границам избыточных фаз. Это свидетельствует об эвтектическом происхождении последних. В сплавах 0.3Fe и 0.4Fe0.4Si было также выявлено небольшое количество первичных кристаллов фазы $(\text{Al,Cu})_6(\text{Fe,Cu,Mn})$.

Как было показано в предыдущих работах по сплавам системы Al-Cu-Mn [8–10], состав (Al), сформировавшийся при литье, в значительной мере, определяет количество дисперсоидов, образующихся при отжиге [22, 23]. Поэтому для всех экспериментальных сплавов был проведен соответствующий анализ методом МРСА. Как видно из табл. 3, концентрация марганца в (Al) во всех сплавах кроме 0.7Fe0.4Si составляет не менее

Таблица 3. Состав алюминиевого твердого раствора экспериментальных сплавов в литом состоянии

Обозначение сплава	Концентрация, мас. %				
	Cu	Mn	Si	Fe	Al
0.3Fe	0.79	1.69	<0.01	<0.01	Основа
0.1Fe0.5Si	0.77	1.74	0.15	<0.01	
0.4Fe0.4Si	0.57	1.46	0.02	<0.01	
0.7Fe0.4Si	0.70	1.05	0.06	<0.01	

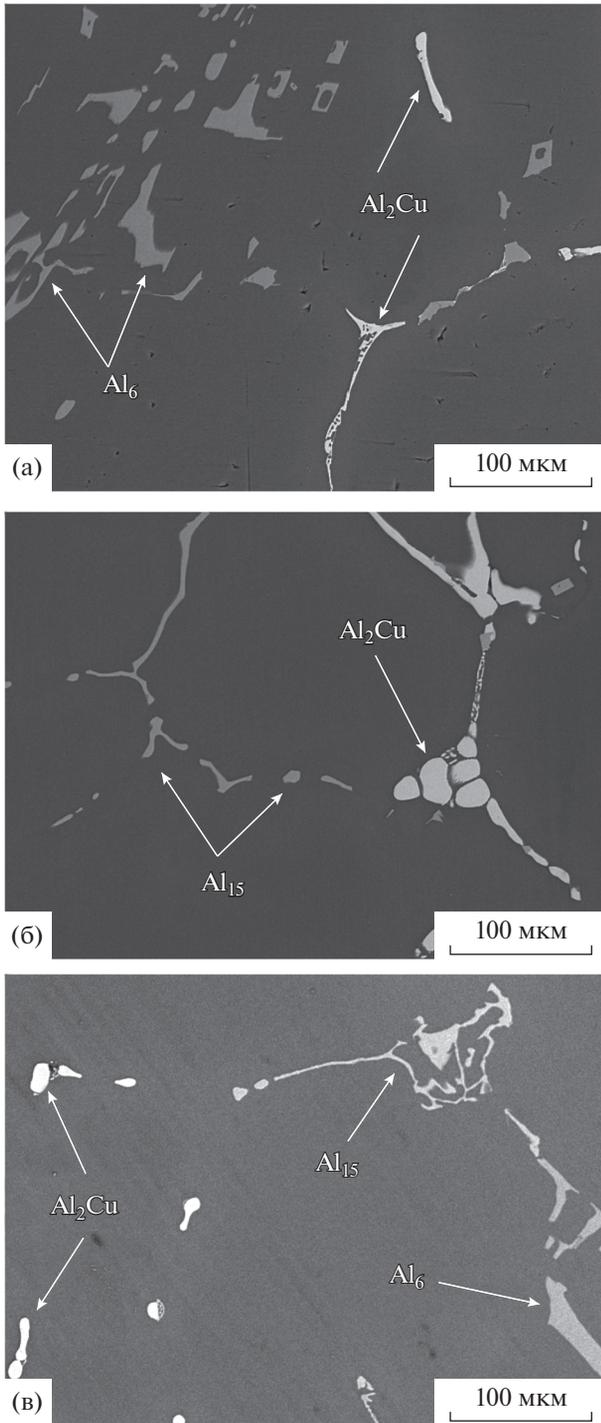


Рис. 4. Микроструктуры сплавов 0.3Fe (а) 0.1Fe0.5Si (б) и 0.4Fe0.4Si (в), после переплава и охлаждения в печи, СЭМ.

~1.5% (т.е. не менее 75% от его общего количества в сплаве). Концентрация меди составляет 0.6–0.8%, т.е. примерно такая же, как и в сплаве без Fe и Si [10]. В сплаве 0.1Fe0.5Si алюминиевый твердый раствор содержит также 0.15% Si, что предпо-

лагает формирование при отжиге дисперсоидов $\text{Al}_{15}\text{Mn}_2\text{Si}_3$ в достаточно большом количестве [16].

Компактная морфология и относительно равномерное распределение эвтектических фаз в слитках сплавов, содержащих до 0.4% Fe (рис. 3а–3в), позволили обеспечить достаточную деформационную технологичность при холодной прокатке. Из них были получены 2-мм листы без видимых дефектов. Более того, деформационная обработка привела к улучшению структуры, поскольку произошла фрагментация эвтектических частиц, а их распределение стало еще более равномерным. В первую очередь это относится к сплавам 0.1Fe0.5Si (рис. 5а) и 0.3Fe (рис. 5б), в которых средний размер частиц не превышает 2 мкм. Несколько хуже выглядит структура сплава 0.4Fe0.4Si, поскольку в нем в процессе прокатки сформировались строчки по границам дендритных ячеек (Al), вытянутых в направлении прокатки (рис. 5в). Это можно объяснить повышенным количеством интерметаллидов в исходной литой структуре (рис. 3в).

Как было показано в работе [12], при отжиге холоднокатаного листа тройного сплава с 2% Mn и 2% Cu, протекают несколько процессов: растворение эвтектических включений Al_2Cu в (Al), формирование дисперсоидов при распаде последнего, а также рекристаллизация при температурах выше 400°C. Те же процессы были выявлены и в экспериментальных сплавах, содержащих железо и кремний. В качестве примера на рис. 5г приведена типичная структура после отжига при 450°C. Она показывает, что частицы Al_2Cu полностью отсутствуют, в то время как Fe-содержащие частицы сохраняются практически такими же, как и в исходном состоянии (рис. 5а–5в).

В отожженных листах также выявляются Mn-дисперсоиды размером около 200 нм, а зеренная структура полностью рекристаллизованная.

Анализ зависимостей твердости и электропроводности холоднокатаных листов от температуры отжига позволяет оценить структурные изменения, протекающие при более низких температурах. Из рис. 6а видно, что при температуре отжига до 400°C наблюдается слабое разупрочнение всех трех сплавов.

Как было показано в работе [13], в которой рассматривался модельный сплав, содержащий по 2% Cu и 2% Mn, при таких температурах размер дисперсоидов $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ не превышает 100 нм, что делает их эффективными антирекристаллизаторами. При этом значения УЭП достигают максимума при 400°C (рис. 6б). Это можно объяснить снижением концентраций Cu и Mn в (Al) до минимальных значений, близких к равновесным, как это было показано в [24]. При более высоких температурах отжига происходит одновременное снижение, как твердости (рис. 6а), так и УЭП (рис. 6б). Это объясняется укрупнением Mn-со-

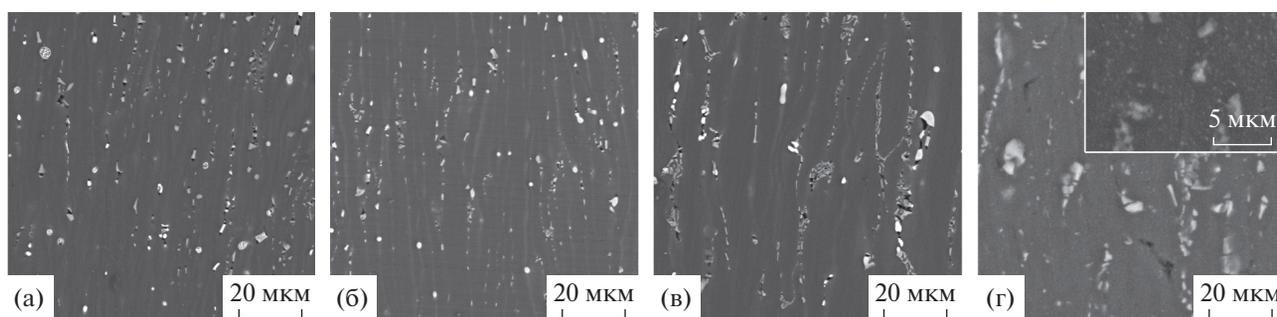


Рис. 5. Микроструктуры холоднокатаных листов сплавов 0.1Fe0.5Si (а), 0.3Fe (б) и 0.4Fe0.4Si (в, г) в исходном состоянии (а–в) и после отжига при 450°C (г), СЭМ.

держащих дисперсоидов и увеличением концентраций Cu и Mn в (Al) [25, 26]. В целом зависимости, приведенные на рис. 6, очень близки зависимостям, полученным на модельном сплаве, приготовленном на основе высокочистого алюминия [12]. Весьма близки к свойствам базового сплава и абсолютные значения HV и УЭП. В

частности, после отжига при 400°C они составляют 82–89 HV и 27–28 МСм/м соответственно. Из этого следует, что при содержании примесей железа и кремния до 0.4% включительно (это отвечает типичным концентрациям в промышленных сплавах), можно достигать такого же комплекса механических свойств, которой был достигнут на модельном сплаве [12]. Это позволяет рассчитывать на возможность использования дешевых шихтовых материалов для приготовления сплавов предложенного типа.

ВЫВОДЫ

1. Расчетным методом проанализировано раздельное и совместное влияние железа и кремния на фазовый состав сплава Al–2% Mn–2% Cu (мас. %). Показано, что при совместном введении этих элементов они в основном связываются в фазу $Al_{15}(Fe, Mn)_2Si_3$, эвтектического происхождения. Также возможно появления первичных кристаллов фазы $(Al, Cu)_6(Fe, Mn, Cu)$.

2. Показано, что при получении слитков со скоростью охлаждения ~ 20 К/с формирование первичных кристаллов $(Al, Cu)_6(Fe, Mn, Cu)$ подавляется, если концентрация железа не превышает 0.4%. Это позволяет получать в литых сплавах структуру, которая обеспечивает их способность к холодной прокатке со степенью обжатия до 80%. Это обусловлено относительно компактной морфологией эвтектических включений фаз $Al_{15}(Fe, Mn)_2Si_3$ и $Al_6(Fe, Mn, Cu)$, которые способны к фрагментации на субмикронные частицы в процессе холодной прокатки.

3. Установлено, что значения твердости и удельной электропроводности отожженных холоднокатаных листов сплавов экспериментального состава при наличии до 0.4% Fe и Si практически не снижаются по сравнению со свойствами базового сплава, приготовленного на основе высокочистого алюминия. Это позволяет рассчитывать на возможность использования дешевых шихтовых матери-

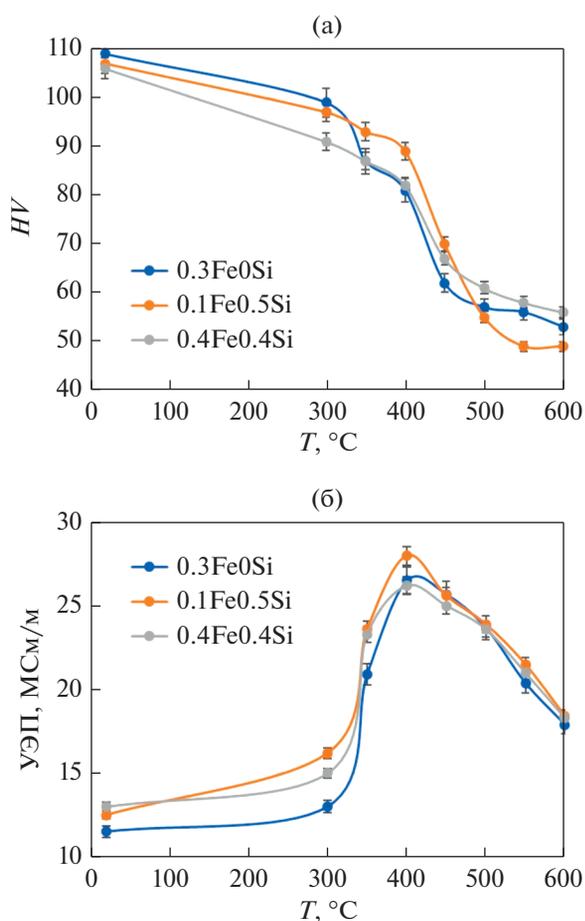


Рис. 6. Влияние температуры последней ступени отжига на твердость (а) и удельную электропроводность (б) холоднокатаных листов экспериментальных сплавов.

алов для приготовления сплавов предложенного типа.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 20-19-00249.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hatch J.E. (ed.)* Aluminum: Properties and Physical Metallurgy. ASM Metals. Park, Ohio, 1984. 424 p.
2. International alloy designations and chemical composition limits for wrought aluminum and wrought aluminum alloys. The Aluminum Association Publications. Arlington, 2015.
3. *Mondolfo L.F.* Aluminium alloys: Structure and properties. 1st ed., Butterworths, London, 1976. 218 p.
4. *Tiryakioglu M., Shuey R.T.* Quench sensitivity of 2219-T87 aluminum alloy plate // *Mater. Sci. Eng. A.* 2010. V. 527. № 18–19. P. 5033–5037. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.04.060>
5. *Chen Zh., Pei Ch., Ma C.* Microstructures and mechanical properties of Al–Cu–Mn alloy with La and Sm addition // *Rare Metals.* 2012. № 31. P. 332–335. <https://doi.org/10.1007/s12598-012-0515-6>
6. *Bakavos D., Prangnell P.B., Bes B., Eberl F.* The Effect of silver on microstructural evolution in two 2xxx-series Al alloys with a high Cu: Mg ratio during ageing to a T8 temper // *Mater. Sci. Eng. A.* 2008. V. 491. P. 214–223. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.03.014>
7. *Polmear I., StJohn D., Nie J.F., Qian M.,* Physical metallurgy of aluminium alloys/ In: *Light Alloys*, 5th ed. Elsevier, London, 2017. pp. 31–107. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-099431-4.00002-6>
8. *Belov N.A., Korotkova N.O., Akopyan T.K., Pesin A.M.* Phase Composition and Mechanical Properties of Al–1.5% Cu–1.5% Mn–0.35% Zr(Fe,Si) Wire Alloy // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 782. P. 735–746. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.240>
9. *Belov N., Korotkova N., Akopyan T., Tsydenov K.* Simultaneous increase of electrical conductivity and hardness of Al–1.5 wt % Mn alloy by addition of 1.5 wt % Cu and 0.5 wt % Zr // *Metals.* 2019. V. 9. P. 1246. <https://doi.org/10.3390/met9121246>
10. *Белов Н.А., Короткова Н.О., Шуркин П.К., Аксенов А.А.* Обоснование концентрации меди в термостойких деформируемых алюминиевых сплавах, содержащих 2 мас. % Mn // *ФММ.* 2020. Т. 121. № 12. С. 1315–1323. <https://doi.org/10.31857/S0015323020120037>
11. *Белов Н.А.* Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов. М.: Издательский дом МИСиС, 2010. 511 с.
12. *Belov N.A., Akopyan T.K., Shurkin P.K., Korotkova N.O.* Comparative analysis of structure evolution and thermal stability of experimental AA2219 and model Al–2 wt % Mn–2 wt % Cu cold rolled alloys // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 864. P. 158823. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158823>
13. *Glazoff M., Khvan A., Zolotarevsky V., Belov N., Dinsdale A.* Casting aluminum alloys: Their physical and mechanical metallurgy. 2nd ed., Butterworth-Heinemann, London, 2018. 562 p.
14. *Chen Z., Chen P.P., Li S.* Effect of Ce addition on microstructure of Al₂₀Cu₂Mn₃ twin phase in an Al–Cu–Mn casting alloy // *Mater. Sci. Eng. A.* 2012. V. 532. P. 606–609. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.11.025>
15. *Rios P.R., Fonseca G.S.* Grain boundary pinning by Al₆Mn precipitates in an Al–1 wt % Mn alloy // *Scripta Mater.* 2004. V. 50. № 1. P. 71–75. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2003.09.031>
16. *Belov N.A., Eskin D.G., Aksenov A.A.* Multicomponent phase diagrams: Applications for commercial aluminum alloys. Elsevier, London, 2005. 393 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044537-3.X5000-8>
17. *Chen S.P., Kuijpers N.C.W., van der Zwaag S.* Effect of microsegregation and dislocations on the nucleation kinetics of precipitation in aluminium alloy AA3003 // *Mater. Sci. Eng. A.* 2003. V. 341. P. 296–306. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00245-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00245-9)
18. *Robson J.D., Hill T., Kamp N.* The effect of hot deformation on dispersoid evolution in a model 3xxx alloy // *Mater. Sci. Forum.* 2014. V. 794–796. P. 697–703. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.794-796.697>
19. *Mondol S., Alam T., Banerjee R., Kumar S., Chattopadhyay K.* Development of a high temperature high strength Al alloy by addition of small amounts of Sc and Mg to 2219 alloy // *Mater. Sci. Eng. A.* 2017. V. 687. P. 221–231. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2017.01.037>
20. *Zhen K.K., Fung, Y.Q.* Direct observation of the transformation of the icosahedral phase in (Al₆Mn)_{1-x}Si_x into α(AlMnSi) // *Philos. Mag. B.* 1986. V. 54. P. 27–31.
21. *Flattum Muggerud A.M., Li Y., Holmestad R.* Orientation studies of α-Al(Fe,Mn)Si dispersoids in 3xxx Al alloys // *Mater. Sci. Forum.* 2014. V. 794–796. P. 39–44. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.794-796.39>
22. *Dar S.M., Liao H., Xu A.* Effect of Cu and Mn content on solidification microstructure, T-phase formation and mechanical property of AlCuMn alloys // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 774. P. 758–767. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.362>
23. *Zupanič F., Wang D., Gspan C., Bončina T.* Precipitates in a quasicrystal strengthened Al–Mn–Be–Cu alloy // *Mater. Charact.* 2015. V. 106. P. 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.05.013>
24. *Zupanič F., Gspan C., Burja J., Bončina T.* Quasicrystalline and L12 precipitates in a microalloyed Al–Mn–Cu alloy // *Mater. Today Commun.* 2020. V. 22. P. 100809. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100809>
25. *Feng Z.Q., Yang Y.Q., Huang B., Li M.H., Chen Y.X., Ru J.G.* Crystal substructures of the rotation-twinned T (Al₂₀Cu₂Mn₃) phase in 2024 aluminum alloy // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 583. P. 445–451. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.200>
26. *Vlach M., Stulikova I., Smola B., Piesova J., Cisarova H., Danis S., Plasek J., Gemma R., Tanprayoon D., Neuber V.* Effect of cold rolling on precipitation processes in Al–Mn–Sc–Zr alloy // *Mat. Sci. Eng. A.* 2012. V. 548. P. 27–32. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.03.06>

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 539.422.23

ЗЕРНОГРАНИЧНОЕ ПРОСКАЛЬЗЫВАНИЕ
ПО СПЕЦИАЛЬНЫМ АСИММЕТРИЧНЫМ ГРАНИЦАМ ЗЕРЕН
В БИКРИСТАЛЛАХ Al. АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОЛЕКУЛЯРНО-
ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2021 г. Л. Е. Карькина^a, *, И. Н. Карькин^a, Ю. Н. Горностырев^a

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

*e-mail: lidiakarkina@gmail.com

Поступила в редакцию 28.05.2021 г.

После доработки 10.07.2021 г.

Принята к публикации 15.07.2021 г.

Для выяснения механизмов, контролирующих процессы проскальзывания по границам зерен (ГЗ), энергетические характеристики зернограничных сдвигов для асимметричных ГЗ наклона $\Sigma 5\{010\}/\{340\}\langle 001 \rangle$ и $\Sigma 5\{110\}/\{710\}\langle 001 \rangle$ в бикристалле Al рассчитаны с использованием метода молекулярно-динамического моделирования. Определена энергия обобщенных зернограничных дефектов упаковки, установлены предпочтительные направления и энергетический барьер для зернограничного проскальзывания. Обнаружена характерная особенность асимметричных границ: число различающихся не эквивалентных сечений, параллельных плоскости ГЗ, для этих границ существенно выше, чем для симметричных. Показано, что тип ограничивающей ГЗ плоскости существенно влияет как на геометрию γ -поверхности, так и на энергетические характеристики зернограничного ДУ.

Ключевые слова: границы зерен, деформация, атомистическое моделирование, обобщенный дефект упаковки

DOI: 10.31857/S0015323021110073

ВВЕДЕНИЕ

Процессы проскальзывания по границам зерен (ГЗ) играют важную роль в пластической деформации поликристаллических материалов (см. работы [1–7] и ссылки в них). В общем случае они являются достаточно сложными и зависят от особенностей структуры ГЗ [3], развития аккомодационных процессов в стыках зерен, которые, в свою очередь, могут протекать с участием диффузионного массопереноса [2].

В последнее время внимание привлекают “консервативные” механизмы проскальзывания и миграции ГЗ, способные обеспечивать зернограничную пластичность при комнатной и более низких температурах, когда внутризеренная диффузия заморожена. Явление миграции ГЗ под действием напряжений, впервые изученное на бикристаллах [8, 9], в последнее время рассматривается как альтернативный механизм пластичности нанозеренных материалов [1, 2, 10–15]. Известным примером консервативного движения ГЗ, не связанного с какой-либо диффузионной перетасовкой атомов, является движение двойниковых границ.

Отметим, что нанодвойники играют большую роль в процессах пластической деформации нанозерен в ГЦК-материалах с низким значением энергии дефекта упаковки [16–18].

Для понимания процессов, контролирующих проскальзывание и миграцию ГЗ, необходим переход на микроскопический уровень описания, учитывающий особенности структуры ГЗ и межатомных взаимодействий в конкретных материалах. В [19–21] с использованием атомистического моделирования методом молекулярной динамики (МД) и первопринципных расчетов были проанализированы механизмы миграции и проскальзывания ГЗ в Al. Установлено, что существуют предпочтительные направления, для которых энергетический барьер зернограничного проскальзывания (ЗГП) является достаточно низким. При этом легкие процессы проскальзывания включают частичный сдвиг зерен, реализация которого сопровождается консервативной миграцией ГЗ. Поэтому они могут играть существенную роль в деформации поликристалла при пониженных температурах, когда контролируемые диффузией процессы заморожены.

В работах [19–22] процессы ЗГП были исследованы для нескольких типичных специальных симметричных ГЗ наклона $\Sigma 3$ (111), $\Sigma 5$ (012), $\Sigma 5$ (013) и $\Sigma 11$ (113) в бикристалле Al. Однако, в поликристаллических материалах ансамбль границ зерен включает в себя кроме симметричных специальных ГЗ, асимметричные специальные границы, несимметричные ГЗ, а также ГЗ общего типа. В настоящее время вопрос о механизмах ЗГП для ГЗ, ориентации которых отличаются от специальных симметричных, остается открытым. Расширение класса границ зерен, исследуемых методами атомистического моделирования, позволит ответить на ряд вопросов, возникающих при экспериментальном исследовании поликристаллических материалов.

В настоящей работе методами атомистического моделирования, мы анализируем энергетические характеристики процесса проскальзывания для двух асимметричных границ зерен специального типа ($\Sigma 5\{010\}/\{340\}\langle 001 \rangle$ и $\Sigma 5\{110\}/\{710\}\langle 001 \rangle$) в бикристалле Al. Показано, что механизмы проскальзывания симметричных и асимметричных специальных ГЗ существенно различаются. Исчезают легкие связанные между собой механизмы проскальзывания и миграции, характерные для симметричных ГЗ. Для асимметричных границ имеется несколько плоскостей, параллельных ГЗ, в которых процесс ЗГП отличается величиной и направлением зернограницного сдвига.

МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ

Энергетический барьер проскальзывания рассчитан для специальных асимметричных границ зерен $\Sigma 5\{010\}/\{340\}\langle 001 \rangle$ и $\Sigma 5\{110\}/\{710\}\langle 001 \rangle$ в ГЦК Al с осью наклона $\langle 001 \rangle$. Для ГЗ $\Sigma 5$ в Al как энергия ГЗ [23], так и величина избыточного объема [24] слабо зависят от ориентации плоскости границы. Так энергия рассматриваемых асимметричных ГЗ отличается на величину менее 10% от энергии симметричных ГЗ $\Sigma 5\{210\}$ и $\Sigma 5\{310\}$ с той же осью наклона $\langle 001 \rangle$. Как и в [19], чтобы охарактеризовать присущее данному типу ГЗ сопротивление зернограницному сдвигу мы провели расчет энергии обобщенного дефекта упаковки (GB–SF) для плоскости границы, разделяющей два зерна [20–22]. Расчет энергетической поверхности GB–SF проводили методом молекулярной динамики с использованием пакета LAMMPS [25]. При МД моделировании для Al использовался *adp*-потенциал межатомного взаимодействия, предложенный в работе [26]. Этот потенциал наилучшим образом описывает свойства алюминия [27].

В рассмотренных случаях использовали кристаллит, плоскость *YZ* которого совпадала с плоскостью ГЗ, ось *OZ* – параллельна оси наклона,

направление *OX* перпендикулярно плоскости границы. Кристаллит содержал 2 зерна, разделенные рассматриваемой ГЗ, расположенной в его центре. При МД моделировании кристаллит содержал в зависимости от типа ГЗ $\sim(15000–20000)$ атомов. Размер зерен вдоль направления *OX*, перпендикулярно плоскости ГЗ составлял ~ 20 нм. В этом направлении использовали свободные граничные условия. В двух других взаимно перпендикулярных направлениях, лежащих в плоскости ГЗ, использовали периодические граничные условия. Длина периода вдоль этих направлений была кратна трансляции вдоль заданного кристаллографического направления (*ba*, *5a* и $5\sqrt{2}a$ вдоль направлений $\langle 001 \rangle$, $\langle 430 \rangle$ и $\langle 170 \rangle$, соответственно, где *a* – параметр решетки).

На рис. 1 представлены фрагменты кристаллитов, содержащие асимметричную границу зерна специального типа $\Sigma 5\{010\}/\{340\}\langle 001 \rangle$ (рис. 1а) и ГЗ $\Sigma 5\{110\}/\{710\}\langle 001 \rangle$ (рис. 1б). В обоих случаях геометрия границ может быть описана на языке искаженных структурных единиц *B* и *C* [23], характерных для симметричных ГЗ $\Sigma 5\{210\}$ и $\Sigma 5\{310\}$ (выделены линиями на рис. 1). Для ГЗ $\Sigma 5\{010\}/\{340\}\langle 001 \rangle$ структурные единицы *B*, *C* чередуются; каждая пара со смещением $1/2\langle 001 \rangle$ вдоль оси наклона. Для ГЗ $\Sigma 5\{110\}/\{710\}\langle 001 \rangle$ структурные единицы *B*, *C* чередуются в последовательности *C*, *B*, *B*. Обе границы сконструированы из двух типов плоскостей: низко индексные плотно упакованные в ГЦК-решетке плоскости $\{110\}$ и $\{100\}$ с одной стороны ГЗ; и высоко индексные плоскости $\{710\}$ и $\{340\}$ с другой стороны. На рис. 1 цифрами помечены узлы решетки, входящие в структурные единицы, размер которых характеризует ширину рассматриваемой ГЗ. Можно отметить, что, по данной оценке, ширина асимметричных границ в ~ 1.5 раза выше симметричных, и составляет 4.4–4.6 Å.

Величину GB–SF вычисляли как изменение энергии кристаллита (отнесенное к площади границы) $\Delta E_{GB-SF}(\mathbf{f})$ при сдвиге на заданный вектор \mathbf{f} , лежащий в пределах элементарной ячейки решетки совпадающих узлов (PCY) в плоскости, параллельной ГЗ. После осуществления сдвига в точках локальных минимумов GB–SF проводили полную релаксацию кристаллита, а в других точках, отвечающих общему положению, проводили релаксацию в направлении *OX*, перпендикулярном плоскости ГЗ. Полученные таким образом значения $\Delta E_{GB-SF}(\mathbf{f})$ образуют так называемую γ -поверхность, анализ которой позволяет сделать выводы о существовании стабильных дефектов упаковки и определить сопротивление сдвигу вдоль того или иного направления в одной из выбранных плоскостей сдвига.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Внутри полосы, соответствующей ширине ГЗ, можно выделить 7 плоскостей, параллельных границе, отличающихся межплоскостными расстояниями (см. табл. 1). Несколько сечений состоят из близко расположенных плоскостей, образовавшихся в результате процедуры релаксации. Межплоскостные расстояния распределены очень неравномерно, также неравномерно происходит заполнение атомами ближайших атомных плоскостей. Оба эти обстоятельства оказывают влияние как на значения энергии GB–SF, так и на геометрию γ -поверхностей.

При расчете GB–SF, сдвиг одного зерна относительно другого проводили по одной из 7 плоскостей (сечений), параллельных границе. В обоих случаях наименьшим вектором трансляции является сдвиг в общем для обеих зерен направлении $\langle 001 \rangle$ вдоль оси наклона границ. Как и в случае симметричных ГЗ с той же осью наклона для зависимости энергии GB–SF от величины сдвига в направлении $\langle 001 \rangle$ характерны симметричные кривые с максимумом в точке $Z = 0.5a$.

На рис. 2 показаны энергии нестабильного GB–SF при сдвиге вдоль направления $\langle 001 \rangle$ в зависимости от номера сечения. Отметим, что во всех рассматриваемых случаях энергии поверхностных дефектов значительно изменяются после релаксации. Для ГЗ $\Sigma 5\{010\}/\{340\}\langle 001 \rangle$ для сечения 4 энергия нестабильного ДУ существенно ниже, чем в других сечениях для такого же сдвига; для ГЗ $\Sigma 5\{110\}/\{710\}\langle 001 \rangle$ наименьшее значение энергии GB–SF получено для сечения 3. На рис. 2а приведены также значения γ_{us} для плоскостей $\{010\}$ и $\{340\}$ в идеальной решетке, а на рис. 2б – значения γ_{us} для плоскостей $\{110\}$ и $\{710\}$ в идеальной решетке. Видно, что по сравнению с идеальной решеткой сопротивление проскальзыванию облегчено для большинства сечений. Так для ГЗ $\Sigma 5\{010\}/\{340\}\langle 001 \rangle$ для сечения 4 величина γ_{us} в 2–3 раза ниже, чем в идеальной решетке для плоскости $\{340\}$. Следует отметить, что для сечения 4 (ГЗ $\Sigma 5\{010\}/\{340\}\langle 001 \rangle$) релаксированное значение $\gamma_{us} = 0.26$ Дж/м², близко к значению для соответствующих сдвигов вдоль направления $\langle 001 \rangle$ для симметричных ГЗ $\Sigma 5\{012\}$ и $\Sigma 5\{013\}$ (0.25 и 0.38 Дж/м², соответственно) [19].

Таблица 1. Межплоскостные расстояния d (Å) в ГЗ1 $\Sigma 5\{010\}/\{340\}\langle 001 \rangle$ и ГЗ2 $\Sigma 5\{110\}/\{710\}\langle 001 \rangle$. Нумерация начинается от левого края ГЗ (точка 2 на рис. 1)

	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	d_7
ГЗ1	1.56	0.33	0.67	1.13	0.11	0.50	0.29
ГЗ2	1.17	0.30	0.43	0.53	0.42	0.60	0.98

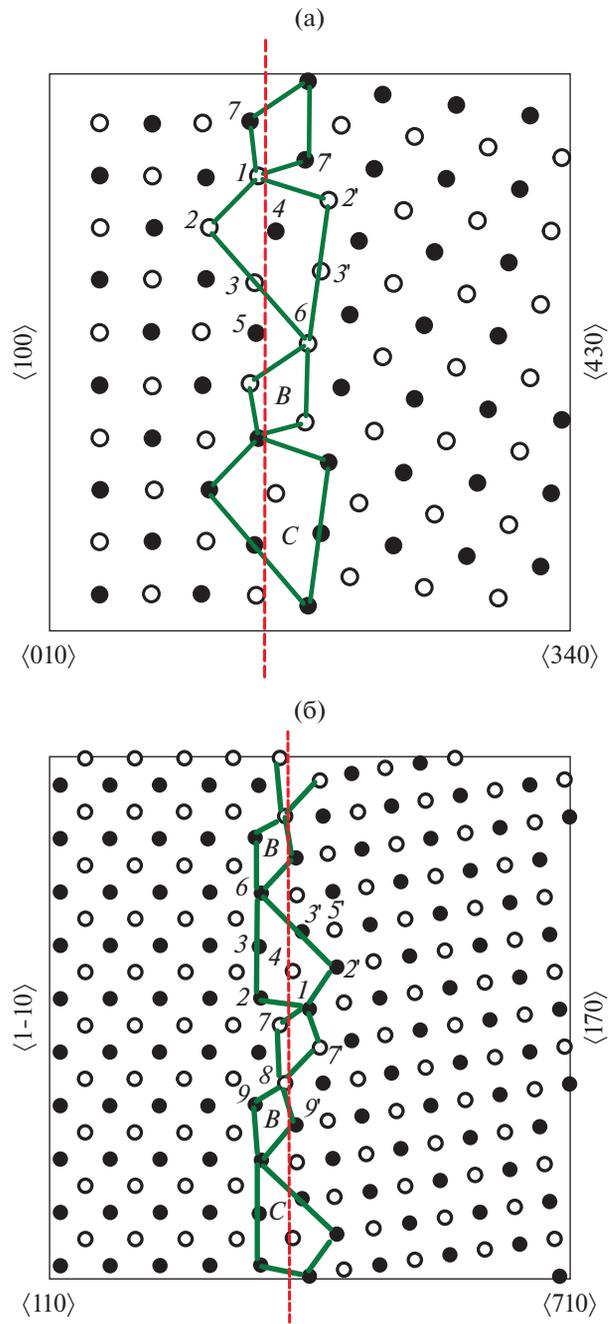


Рис. 1. Фрагменты кристаллита Al после МД релаксации, содержащие специальные асимметричные ГЗ $\Sigma 5\{010\}/\{340\}\langle 001 \rangle$ (а) и $\Sigma 5\{110\}/\{710\}\langle 001 \rangle$ (б) в проекции на плоскость $\{001\}$, перпендикулярную оси наклона. Открытые и заштрихованные кружки соответствуют атомам в соседних $\{001\}$ плоскостях. Сплошными линиями выделены структурные единицы B и C [22]. Штриховой линией обозначены сечения с минимальными значениями GB–SF энергии.

Значение $\gamma_{us} = 0.31$ Дж/м² для сечения 3 (ГЗ $\Sigma 5\{110\}/\{710\}\langle 001 \rangle$) несколько превышает полученное ранее для симметричной ГЗ $\Sigma 5\{012\}$ и близко к значению для $\Sigma 5\{013\}$. Наиболее энерге-

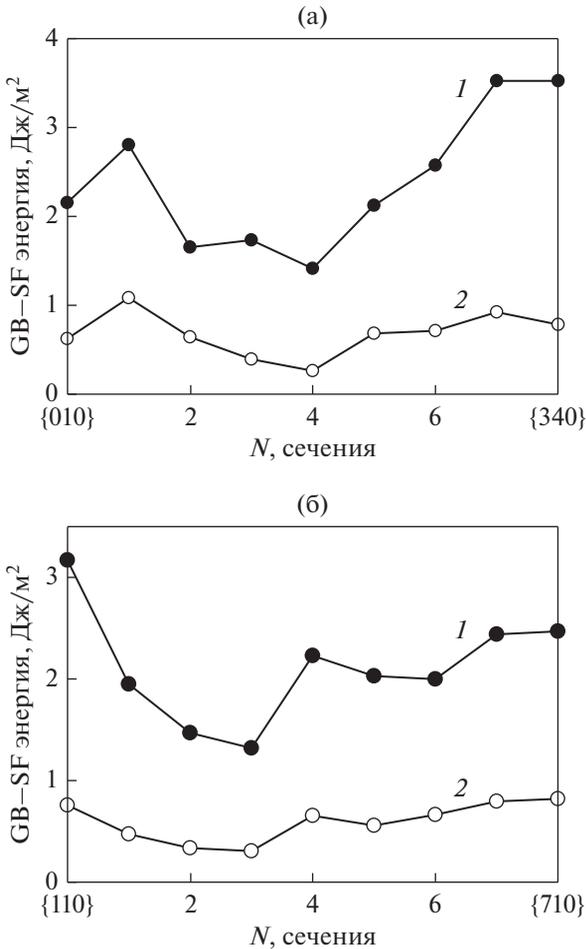


Рис. 2. Зависимость энергии нестабильного GB-SF от номера сечения при сдвиге вдоль оси наклона $\langle 001 \rangle$ для ГЗ $\Sigma 5\{010\}/\{340\}\langle 001 \rangle$ (а) и для ГЗ $\Sigma 5\{110\}/\{710\}\langle 001 \rangle$ (б). Кривые 1 – без релаксации, кривые 2 – с учетом релаксации.

тически выгодные сечения выделены штриховой прямой на рис. 1а, 1б. Отметим, что эти сечения имеют одни из самых высоких значений межплоскостных расстояний для рассматриваемых ГЗ (табл. 1), а ограничивающие их плоскости менее других “размыты” вследствие процессов релаксации, т.е. являются наиболее плотноупакованными.

Мы рассчитали энергии GB-SF для всех обсуждаемых выше семи плоскостей, параллельных рассматриваемой ГЗ. Полученные результаты характеризуют GB-SF геометрию и указывают предпочтительные направления для зернограничного проскальзывания. Ниже обсуждаются результаты расчетов для отдельных плоскостей, ограниченных направлениями, перпендикулярными оси наклона. Для ГЗ $\Sigma 5\{010\}/\{340\}\langle 001 \rangle$ это вектора $\langle 001 \rangle$ и $\langle 100 \rangle/\langle 430 \rangle$; для ГЗ $\Sigma 5\{110\}/\{710\}\langle 001 \rangle$ – вектора $\langle 001 \rangle$ и $\langle 1-10 \rangle/\langle 170 \rangle$. Мы сохранили здесь двойное обозначение векторов (обычно используемое для плоскостей), имея в виду, что рассматриваемые

направления параллельны в первом и втором зерне. Расчет показал, что для ГЗ1 и ГЗ2 геометрия GB-SF-поверхностей для плоскости 1 близка к геометрии идеальных плоскостей $\{010\}$ и $\{110\}$; геометрия GB-SF поверхностей для плоскости 7 близка к геометрии идеальных плоскостей $\{340\}$ и $\{710\}$. Для сечений с промежуточными номерами вид GB-SF-поверхностей последовательно изменяется от одного типа поверхности к другому. Изучены также некоторые другие направления в плоскостях ГЗ с низкими значениями GB-SF энергии.

ГЗ $\Sigma 5\{010\}/\{340\}\langle 001 \rangle$. На рис. 3 представлены GB-SF поверхность и изменение энергии GB-SF вдоль направления $\langle 100 \rangle/\langle 430 \rangle$ для сечения 4 ГЗ $\Sigma 5\{010\}/\{340\}\langle 001 \rangle$. Здесь и далее расстояния даны в единицах параметра решетки. На рис. 3 отмечены точки A_1, A_2 локальных минимумов, которые получены для нерелаксированного случая. Видно, что сдвиг в положительном и отрицательном направлениях $\langle 100 \rangle/\langle 430 \rangle$ не является симметричным. Без учета релаксации возможной траекторией скольжения была бы ломаная линия вдоль $O_1A_2A_1O_2$. После релаксации (кривая 2 на рис. 3б) существенным образом изменяется не только высота пиков, но и положение локальных минимумов. При этом формируются локальные минимумы с нулевой GB-SF-энергией в точках, соответствующих целому числу параметров решетки; их положение соответствует векторам трансляции в плоскости $\{100\}$ идеальной решетки. Действительно, левая часть рис. 1а, отвечающая системе плоскостей куба, доходит вплоть до позиции 4. При этом наиболее существенные смещения $\sim 0.8 \text{ \AA}$ при формировании ГЗ испытывают атомы в позициях, подобных 4 и 7. При образовании сдвига в сечениях 1–4 релаксация затрагивает эти атомы, восстанавливая структуру ГЗ до сдвига. Можно, однако, заметить, что форма кривых зависимости GB-SF энергии между точками минимума различается, повторяя лишь рисунок на длине периода $\langle 100 \rangle/\langle 430 \rangle$. Значения $\gamma_{us} \sim (0.24-0.27) \text{ Дж/м}^2$ близки к значениям энергии нестабильного ДУ при сдвиге вдоль оси наклона $\langle 001 \rangle$ (рис. 2а).

С учетом релаксации легким оказалось также направление сдвига вдоль $\langle 101 \rangle$ (линия OA'_2 на рис. 3а). На рис. 4 приведены GB-SF энергии в зависимости от сдвига вдоль направления $\langle 101 \rangle$ для сечений 1, 4, а также для идеальной решетки. После релаксации равное нулю значение GB-SF энергии достигается для сдвига $1/2\langle 101 \rangle$ (вектор OA'_2 на рис. 3а, 4). Минимальное значение энергии нестабильного GB-SF получено для сечения 4 ($\gamma_{us} \sim 0.26 \text{ Дж/м}^2$), что в 1.7 раза ниже, чем для идеальной решетки, и близко к значению γ_{us} при сдвиге вдоль направления $\langle 100 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$ (сечение 4).

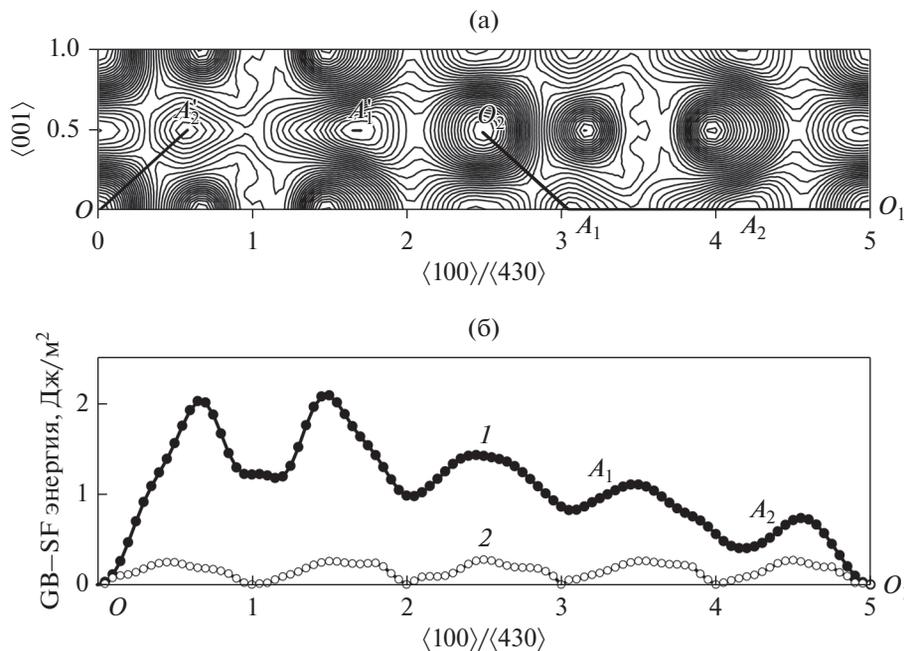


Рис. 3. GB–SF поверхность (а); зависимость GB–SF энергии (б) без релаксации (кривая 1) и с учетом релаксации (кривая 2) вдоль направления $\langle 100 \rangle / \langle 430 \rangle$ для сечения 4 ГЗ $\Sigma 5\{010\} / \{340\} \langle 001 \rangle$.

Для сечения 7 геометрия GB–SF поверхности качественно подобна (рис. 5а). Как и в предыдущем случае, сдвиги OO_1 и OO_2 соответствуют векторам трансляции. При этом зависимости для нерелаксированных и релаксированных значений GB–SF-энергии в целом повторяют друг друга (рис. 5б).

Сдвиг вдоль направления OO_1 вряд ли возможен, так как при подобном смещении кристаллитов встречаются три пика с высокими значениями GB–SF-энергии, а релаксация сохраняет значительный барьер для проскальзывания. Сдвиг скорее будет происходить по траектории $O_1A_1O_2$ из точки O_1 в O_2 , показанной на рис. 5а. Высота барьеров после релаксации составляет $0.5\text{--}0.8 \text{ Дж}/\text{м}^2$, что существенно выше, чем для сечения 4. Таким образом, наиболее легким вариантом для ГЗ $\Sigma 5\{010\} / \{340\} \langle 001 \rangle$ является скольжение по сечению 4 вдоль оси наклона $\langle 001 \rangle$, а также вдоль направлений $\langle 100 \rangle$ и $\langle 101 \rangle$ в плоскости ГЗ.

ГЗ $\Sigma 5\{110\} / \{710\} \langle 001 \rangle$. Геометрия GB–SF-поверхности для ГЗ $\Sigma 5\{110\} / \{710\} \langle 001 \rangle$ близка к той, которая реализуется в идеальной решетке только для сечения 1. Из рис. 1б видно, что для остальных сечений при GB–SF-сдвигах на вектор $1/2\langle 1-10 \rangle$ не все атомы вблизи поверхности данного сечения переходят в идентичные позиции, отличающиеся от исходной только релаксационной деформацией.

Только для сечения 1 на длине трансляции вдоль направления $\langle 1-10 \rangle / \langle 170 \rangle$ существуют локальные

минимумы в точках $B_1\text{--}B_4$, в которых энергия после релаксации обращается в ноль (рис. 6). Это означает возможность трансляции на вектор $1/2\langle 1-10 \rangle$ в этом сечении ГЗ $\Sigma 5\{110\} / \{710\} \langle 001 \rangle$, и эквивалентность сдвигов с векторами OB_1 , B_1B_2 и т.д. на рис. 6. Значение энергии нестабильного GB–SF при этих сдвигах изменяется в пределах $\gamma_{us} = 0.22\text{--}0.24 \text{ Дж}/\text{м}^2$, что является минимальным значением при сдвиге в данной ГЗ. Для сравнения, для идеальной решетки энергия нестабильного GB–SF при сдвиге вдоль направле-

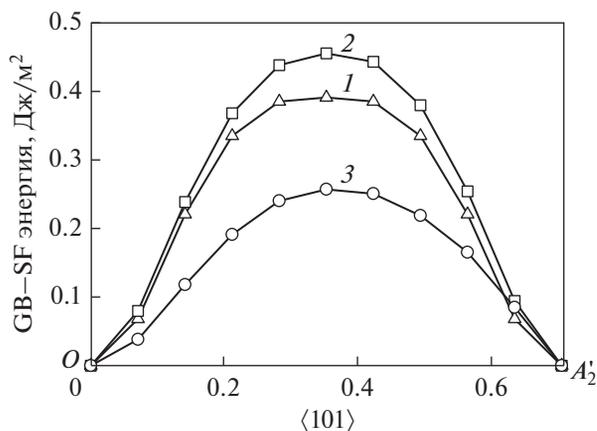


Рис. 4. Зависимость GB–SF энергии с учетом релаксации вдоль направления $\langle 101 \rangle$ для идеальной решетки (кривая 1), для сечения 1 (кривая 2) и сечения 4 (кривая 3) для ГЗ $\Sigma 5\{010\} / \{340\} \langle 001 \rangle$.

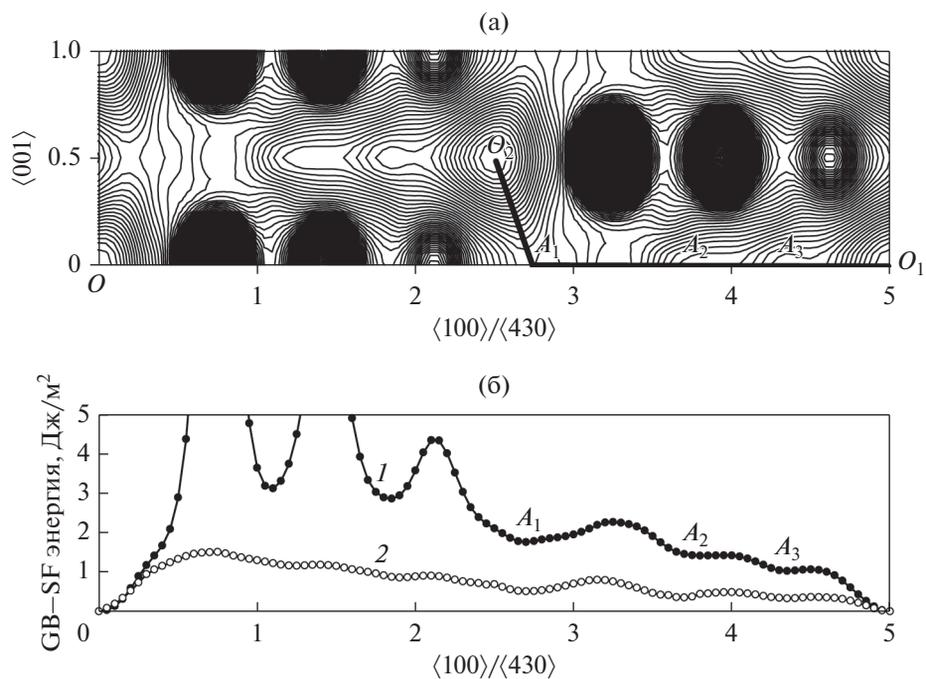


Рис. 5. GB–SF поверхность (а); зависимость GB–SF энергии (б) без релаксации (кривая 1) и с учетом релаксации (кривая 2) вдоль направления $\langle 430 \rangle$ для сечения $7 \text{ ГЗ } \Sigma 5 \{010\} / \{340\} \langle 001 \rangle$.

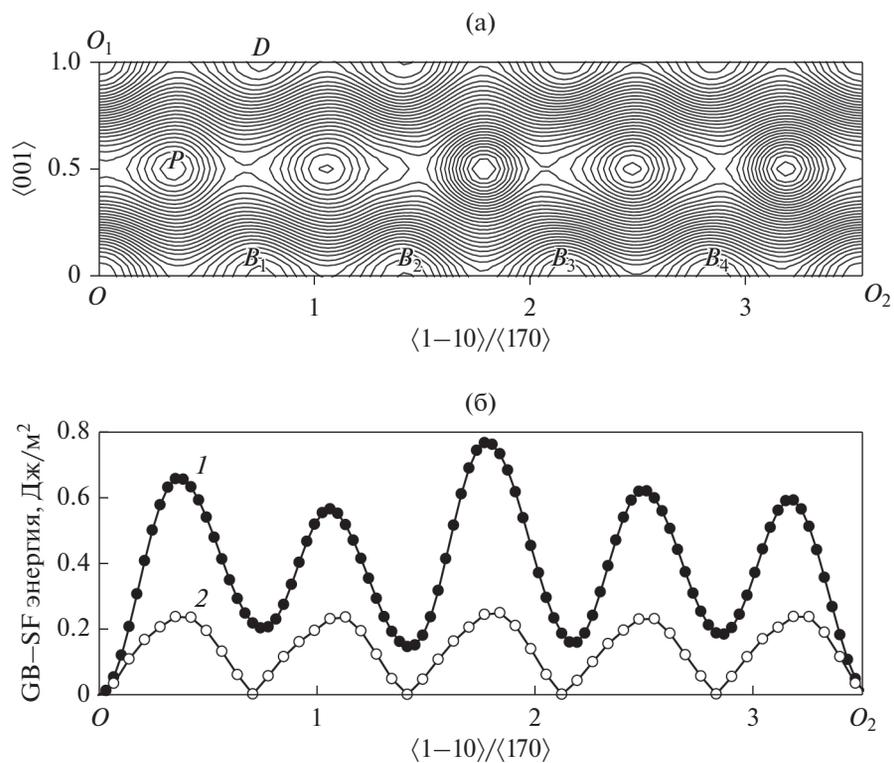


Рис. 6. GB–SF поверхность (а); зависимость GB–SF энергии (б) без релаксации (кривая 1) и с учетом релаксации (кривая 2) вдоль направления $\langle 1-10 \rangle / \langle 170 \rangle$ для сечения $1 \text{ ГЗ } \Sigma 5 \{110\} / \{710\} \langle 001 \rangle$.

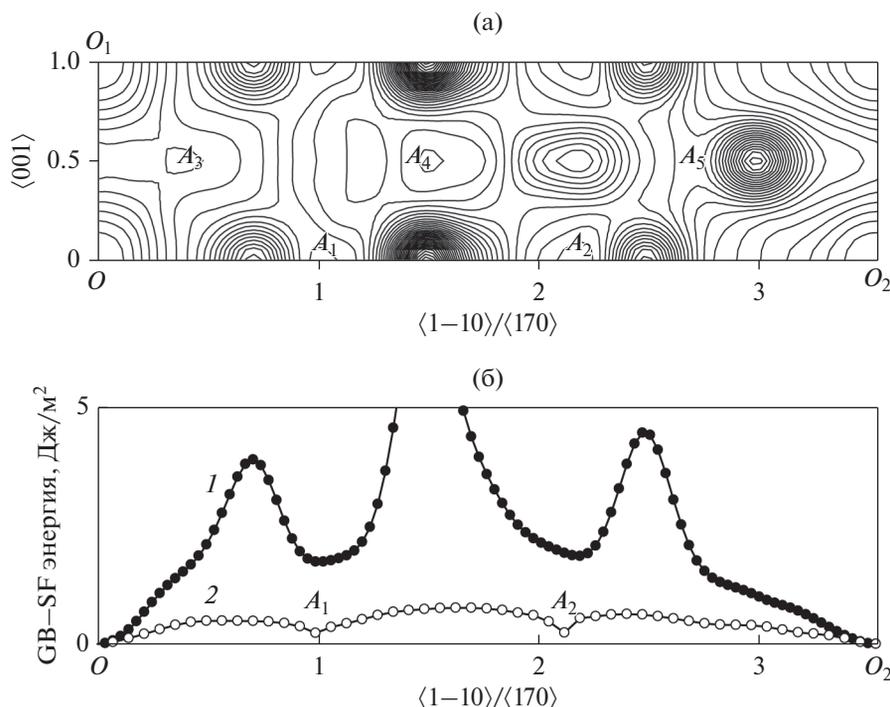


Рис. 7. GB–SF поверхность (а); зависимость GB–SF энергии (б) без релаксации (кривая 1) и с учетом релаксации (кривая 2) вдоль направления $\langle 1-10 \rangle / \langle 170 \rangle$ для сечения 3 ГЗ $\Sigma 5\{110\} / \{710\} \langle 001 \rangle$.

ния $1/2\langle 110 \rangle \langle 110 \rangle$ равна $\gamma_{us} = 0.24$ Дж/м², что несколько выше, чем для аналогичного GB–SF-сдвига в сечении 1. Сдвиг $OD = 1/2\langle 112 \rangle$ (рис. 6а) должен преодолеть максимум в точке Р, который соответствует $\gamma_{us} = 0.65$ Дж/м², что существенно выше значений энергии нестабильного ДУ для других сдвигов в сечении 1 ГЗ $\Sigma 5\{110\} / \{710\} \langle 001 \rangle$. Другие локальные минимумы вдоль направления $\langle 112 \rangle$ отсутствуют.

На рис. 7 представлена γ -поверхность (рис. 7а) и зависимость GB–SF-энергии (рис. 7б) вдоль направления $\langle 1-10 \rangle / \langle 170 \rangle$ для сечения 3. На длине трансляции OO_2 существуют два минимума в точках A_1 и A_2 , $E_{min}(A_1) = 0.23$ Дж/м², $E_{min}(A_2) = 0.24$ Дж/м². Сдвиг OO_2 должен проходить через промежуточные точки этих минимумов. Значения энергии нестабильного ДУ изменяются в пределах $\gamma_{us} = 0.5-0.8$ Дж/м², что значительно выше, чем при сдвиге вдоль направления $\langle 001 \rangle$. Таким образом, наиболее легким вариантом скольжения для ГЗ $\Sigma 5\{110\} / \{710\} \langle 001 \rangle$ является скольжение для сечения 1 вдоль направления $1/2\langle 1-10 \rangle$ в плоскости ГЗ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С целью выяснения механизмов, контролирующей подвижность асимметричных границ зерен в поликристалле Al, методами атомистического

моделирования исследована структура ГЗ и энергетические характеристики процесса проскальзывания для двух специальных ГЗ наклона $\Sigma 5\{010\} / \{340\} \langle 001 \rangle$ и $\Sigma 5\{110\} / \{710\} \langle 001 \rangle$. “Ширина” ГЗ для асимметричных границ несколько превышает ширину симметричных границ $\Sigma 5\langle 012 \rangle$ и $\Sigma 5\langle 013 \rangle$, из структурных единиц которых сконструированы рассматриваемые асимметричные ГЗ. Характерная особенность асимметричных границ состоит в том, что число различающихся сечений, параллельных плоскости ГЗ, для этих границ значительно выше (7), табл. 1, чем для симметричных границ. Расчет энергии зернограничного обобщенного дефекта упаковки позволил дать оценку величины барьера, определяющего сопротивление относительному смещению зерен. Установлено, что сдвиг на вектор трансляции $\langle 001 \rangle$ вдоль оси наклона зависит как от типа плоскости, так и от типа сечения. Для ГЗ $\Sigma 5\{010\} / \{340\} \langle 001 \rangle$ минимальное значение нестабильного ДУ при сдвиге вдоль оси наклона с учетом релаксации $\gamma_{us} = 0.26$ Дж/м², максимальное – в 3.5 раза выше (рис. 2а). Для $\Sigma 5\{110\} / \{710\} \langle 001 \rangle$ минимальное значение $\gamma_{us} = 0.31$ Дж/м², максимальное – в 2.7 раза выше (рис. 2б).

Для ГЗ $\Sigma 5\{010\} / \{340\} \langle 001 \rangle$ в шести последовательных сечениях со стороны плоскости $\{010\}$ геометрия γ -поверхностей сохраняет наиболее существенные черты идеальной плоскости $\{010\}$: локальные минимумы с нулевой энергией в точ-

ках, кратных векторам сдвига $\langle 100 \rangle$ и $1/2\langle 101 \rangle$ (рис. 3, 4). Значения нестабильного ДУ изменяются в пределах $\gamma_{us} = 0.24-0.27$ Дж/м² для сдвига вдоль направления $\langle 100 \rangle$ и $\gamma_{us} = 0.26-0.39$ Дж/м² для сдвига вдоль направления $1/2\langle 101 \rangle$. Для ГЗ $\Sigma 5\{110\}/\{710\}\langle 001 \rangle$ значение нестабильного ДУ при сдвиге вдоль направления $1/2\langle 1-10 \rangle$ в сечении 1 равно $\gamma_{us} = 0.22-0.24$ Дж/м². Таким образом, в ряде сечений возможно зернограничное скольжение, характеризуемое низким значением энергии нестабильных ДУ вдоль направлений $\langle 110 \rangle$.

Можно предположить, что и другие асимметричные ГЗ, например, $\Sigma 7\{\bar{1}10\}/\{\bar{8}35\}\langle 111 \rangle$ или $\Sigma 15\{001\}/\{1\bar{2}2\}\langle 210 \rangle$, будут содержать легкие направления для проскальзывания в одном или нескольких сечениях, примыкающих к ГЗ со стороны плотно упакованных плоскостей $\{\bar{1}10\}$ и $\{001\}$.

Таким образом, для границ зерен специального типа можно выделить группу ГЗ, содержащих плотно упакованные низко индексные плоскости. Для этой группы границ возможна реализация легкого проскальзывания в одном или нескольких плотно упакованных сечениях. Можно предположить, что границы этой группы будут обеспечивать как аккомодацию решеточного скольжения, так и увеличивать долю зернограничной деформации. Отметим, что аккомодация решеточного скольжения будет происходить тем легче, чем выше энергия ДУ при расщеплении дислокации с вектором Бюргерса $1/2\langle 110 \rangle$ на две частичные дислокации Шокли в своей плоскости скольжения $\{111\}$ в идеальной решетке. Это приводит к легкой рекомбинации частичных дислокаций Шокли при подходе к плоскости ГЗ и дальнейшем движении не расщепленной дислокации с вектором Бюргерса $1/2\langle 110 \rangle$ в одном из возможных сечений плоскости ГЗ. Таким образом, подобную перестройку на ГЗ можно рассматривать как поперечное скольжение решеточной дислокации винтовой ориентации из исходной плоскости скольжения в одном из зерен в плоскость поперечного скольжения в одном из сечений ГЗ без образования на ГЗ каких-либо дополнительных дефектов. Так как величина γ_{us} достаточно низкая, то можно считать, что рассмотренные процессы будут происходить достаточно легко, без изменения структуры ГЗ, обеспечивая большой сдвиг при проскальзывании вдоль ГЗ. В частности, Al является одним из металлов, где рекомбинация частичных дислокаций происходит легко, что приводит к легкому поперечному скольжению в этом металле. Возможность реализации указанного выше механизма требует дополнительного изучения процессов, происходящих на микроуровне, например, с использованием процедуры многомасштабного моделирования [28]. Мы указываем здесь лишь принципиальную возможность реали-

зации процесса поперечного скольжения решеточных дислокаций в одном из сечений границ зерен специального типа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Склонность к проскальзыванию по асимметричным границам зерен $\Sigma 5\{010\}/\{340\}\langle 001 \rangle$ и $\Sigma 5\{110\}/\{710\}\langle 001 \rangle$ в бикристаллах Al изучена методом молекулярно-динамического моделирования на основе анализа структуры и энергии зернограничных дефектов упаковки. Установлено, что число различающихся не эквивалентных сечений, параллельных плоскости ГЗ, для этих границ существенно выше, чем для симметричных границ. Дана оценка величины барьеров, определяющих сопротивление относительно смещению зерен в различных сечениях. Показано, что тип ограничивающей ГЗ плоскости существенно влияет как на геометрию γ -поверхности, так и на энергетические характеристики зернограничного ДУ.

Работа выполнена в рамках государственного задания по темам “Давление” № АААА-А18-118020190104-3 и “Структура” № АААА-А18-118020190116-6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cahn J.W., Mishin Yu., Suzuki A.* Coupling grain boundary motion to shear deformation // *Acta Mater.* 2006. V. 54. P. 4953–4975.
2. *Bobylev S.V., Morozov N.F., Ovid'ko I.A.* Cooperative grain boundary sliding and nanograin nucleation process in nanocrystalline, ultrafine-grained, and polycrystalline solids // *Phys. Rev.* 2011. V. B 84. P. 094103.
3. *Hadian R., Grabowski B., Race C.P., Neugebauer J.* Atomistic migration mechanisms of atomically flat, stepped, and kinked grain boundaries // *Phys. Rev.* 2016. V. B 94. P. 165413.
4. *Langdon T.G.* Grain boundary sliding revisited: Developments in sliding over four decades // *J. Mater. Sci.* 2006. V. 41. P. 597–609.
5. *Li J., Soh A.K.* Synergy of grain boundary sliding and shear-coupled migration process in nanocrystalline materials // *Acta Mater.* 2013. V. 61. P. 5449–5457.
6. *Mompiou F., Caillard D., Legros M.* Grain boundary shear–migration coupling. II. Geometrical model for general boundaries // *Acta Mater.* 2009. V. 57. P. 2390–2402.
7. *Mompiou F., Legros M., Caillard D.* SMIG model: A new geometrical model to quantify grain boundary-based plasticity // *Acta Mater.* 2010. V. 58. P. 3676–3689.
8. *Guillope M., Poirier J.P.* A model for stress-induced migration of tilt grain boundaries in crystals of NaCl structure // *Acta Metall.* 1980. V. 28. P. 163–167.
9. *Babcock S.E., Balluffi R.W.* Grain boundary kinetics // *Acta Metall.* 1989. V. 37. P. 2357–2367.

10. Schiotz J., Jacobsen K.W. A Maximum in the Strength of Nanocrystalline Copper // *Science*. 2003. V. 301. P. 1357–1359.
11. Van Swygenhoven H., Weertman J.R. Deformation in nanocrystalline metals // *Mater. Today*. 2006. V. 9. P. 24–31.
12. Farkas D., Froseth A., Van Swygenhoven H. Grain boundary migration during room temperature deformation of nanocrystalline Ni // *Scripta Mater.* 2006. V. 55. P. 695–698.
13. Gianola D.S., Van Petegem S., Legros M., Brandstetter S., Van Swygenhoven H., Hemker K.J. Stress-assisted discontinuous grain growth and its effect on the deformation behavior of nanocrystalline aluminum thin films // *Acta Mater.* 2006. V. 54. P. 2253–2263.
14. Legros M., Gianola D.S., Hemker K.J. In situ TEM observations of fast grain-boundary motion in stressed nanocrystalline aluminum films // *Acta Mater.* 2008. V. 56. P. 3380–3393.
15. Gutkin M.Yu., Mikaelyan K.N., Ovid'ko I.A. Grain growth and collective migration of grain boundaries during plastic deformation of nanocrystalline materials // *Phys. Solid State*. 2008. V. 50. P. 1266–1279.
16. Lu L., Chen X., Huang X., Lu K. Revealing the Maximum Strength in Nanotwinned Copper // *Science*. 2009. V. 323. P. 607–610.
17. Purceka G., Saraya O., Nagimov M.I., Nazarov A.A., Safarov I.M., Danilenko V.N., Valiakhmetov O.R., Mulyukov R.R. Microstructure and mechanical behavior of UFG copper processed by ECAP following different processing regimes // *Phil. Mag.* 2012. V. 92. P. 690–704.
18. Shen Y.F., Lu L., Lu Q.H., Jin Z.H., Lu K. Tensile properties of copper with nano-scale twins // *Scripta Materialia*. 2005. V. 52. P. 989–994.
19. Карькина Л.Е., Карькин И.Н., Кузнецов А.Р., Горностырев Ю.Н. Зернограничное проскальзывание и миграция специальных границ зерен в бикристаллах Al. Атомистическое моделирование // *ФТТ*. 2018. Т. 60. С. 1874–1881.
20. Карькина Л.Е., Карькин И.Н., Горностырев Ю.Н. Влияние сегрегаций легирующих элементов на зернограничное проскальзывание в бикристаллах сплавов Al–Mg и Al–Ni. Атомистическое моделирование // *ФММ*. 2020. Т. 121. № 9. С. 901–906.
21. Kuznetsov A., Karkina L., Gornostyrev Yu., Korzhavyi P. Effects of Zn and Mg Segregations on the Grain Boundary Sliding and Cohesion in Al: Ab Initio Modeling // *Metals*. 2021. V. 11. P. 631.
22. Karkina L., Karkin I., Kuznetsov A., Gornostyrev Yu. Alloying Element Segregation and Grain Boundary Reconstruction, Atomistic Modeling // *Metals*. 2019. V. 9. P. 1319.
23. Tschopp M.A., Macdowell D.L. Asymmetric tilt grain boundary structure and energy in copper and aluminum // *Phil. Mag.* 2007. V. 87. P. 3871–3892.
24. Fuhua Cao, Yong Jiang, Tao Hu, Dengfeng Yin. Correlation of grain boundary extra free volume with vacancy and solute segregation at grain boundaries: a case study for Al // *Philosophical Magazine*. 2018. V. 98. P. 464–483.
25. <http://lammps.sandia.gov/index.html>.
26. Apostol F., Mishin Y. Interatomic potential for the Al–Cu system // *Phys. Rev.* 2011. V. B 83. P. 054116.
27. <http://www.ctcms.nist.gov/potentials/>.
28. Dewald M.P., Curtin W.A. Multiscale modelling of dislocation/grain boundary interactions. II. Screw dislocations impinging on tilt boundaries in Al // *Philosophical Magazine*. 2007. V. 87. P. 4615–4641.

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.3'71'24:539.89

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Cu–Al–Ni
С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

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

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

^bУральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

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

Поступила в редакцию 30.06.2021 г.

После доработки 17.07.2021 г.

Принята к публикации 17.07.2021 г.

Используя методы электронной микроскопии и рентгеновского анализа в комплексе с измерениями электросопротивления и магнитной восприимчивости, получены данные об особенностях предмартенситных состояний и мартенситных превращений в сплавах с эффектом памяти формы Cu–14 мас. % Al–3 мас. % Ni и 13.5 мас. % Al–3.5 мас. % Ni. Детально, в том числе в экспериментах *in situ* при нагреве и охлаждении, исследованы особенности тонкой структуры и диффузного рассеяния электронов в сплавах. Предложена кристаллографическая модель мартенситной перестройки $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$ и $\beta_1 \rightarrow \gamma'_1$, основанная на анализе наблюдаемого диффузного рассеяния и внутренней дефектности субструктуры мартенсита.

Ключевые слова: медные сплавы, закалка, термоупругое мартенситное превращение, эффект памяти формы, физические свойства, диффузные эффекты и твидовый контраст

DOI: 10.31857/S0015323021110115

ВВЕДЕНИЕ

Внешние температурные, силовые, магнитные и электрические воздействия, обеспечивающие термоупругие мартенситные превращения (ТМП), позволяют реализовать целый ряд необычных и исключительно важных физических явлений в различных материалах. Обусловленные ТМП одно- или многократно циклически обратимые эффекты памяти формы (ЭПФ), гигантские сверхупругость и демпфирование выделяют интеллектуальные (или smart) сплавы в особый отдельный класс новых практически важных конструкционных полифункциональных материалов [1–6]. Недавно было обнаружено, что их отличают также гигантские калорические эффекты, включающие магнитокалорические, электрокалорические, барокалорические, эластокалорические, востребованные в эффективных экологических термо-холодильных технологиях [7–10].

Быстрое развитие современной техники и технологий диктует создание таких smart-сплавов, которые могут быть использованы в изделиях, устройствах и механизмах для широкого спектра соответствующих температурных, силовых и иных условий эксплуатации. Вместе с тем существенным недо-

статком многих поликристаллических smart-материалов (за исключением бинарных сплавов никелида титана) являются их низкая пластичность и хрупкость, которые не позволяют реализовать данные уникальные эффекты не только в циклическом многократном, но даже в однократном применении. Поэтому все более важными и пока нерешенными становятся задачи разработки методов первичного синтеза, выбора оптимального легирования и термомеханической обработки различных поликристаллических smart-материалов с целью их пластификации для разнообразного последующего индустриального применения.

Так, перспективными являются медные β -сплавы с ТМП и ЭПФ систем Cu–Al–Ni, Cu–Zn–Al, Cu–Zn–Sn и других, которые отличаются гораздо меньшей стоимостью, лучшими тепло- и электропроводностью, технологической обрабатываемостью по сравнению с теми же сплавами никелида титана [1–4]. Тем более что они в монокристаллическом состоянии демонстрируют превосходные характеристики ЭПФ. Однако в обычном крупнозернистом состоянии данные поликристаллические сплавы имеют чрезвычайно низкие пластичность, трещиностойкость, усталостную долговечность [2, 3, 11, 17]. Это не позволяет реализовать

ЭПФ, присущие их монокристаллам. При этом одной из ключевых причин, препятствующих практическому использованию данных сплавов с ЭПФ, является их интеркристаллитная хрупкость.

Ранее было установлено, что заметное улучшение прочностных и пластических характеристик сплавов с ЭПФ на основе никелида титана достигается при формировании ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры [12]. УМЗ-структура обеспечивается прогрессивными термометформационными технологиями с использованием ряда методов интенсивной мегапластической деформации (МПД), в том числе многопроходной прокаткой, волочением в полосу, стержни или проволоку сплавов Ti–Ni.

В наших работах [12–16] было также установлено существенное ослабление охрупчивания медных сплавов с ЭПФ за счет радикального уменьшения при МПД размера зерен и увеличения протяженности их границ. Различные иные методы с использованием легирующих добавок, термообработки, быстрой закалки, порошковой металлургии и ряда других оказались безуспешными и не обеспечивали заметного измельчения зеренной структуры данных сплавов и улучшения их пластичности [11].

Наконец, следует отметить ключевую роль предмартенситных явлений не только в обеспечении термоупругих механизмов зарождения и последующего роста кристаллов мартенсита, но и, собственно, в физико-механическом поведении метастабильных сплавов при ТМП в различных условиях [1–6]. Известно, что медные β -сплавы в предмартенситном состоянии испытывают сильное размягчение модуля упругости C' и рост упругой анизотропии A [6, 17], однако они изучены далеко не в полной мере современными высоко разрешающими структурными методами электронной микроскопии и микродифракции электронов [6, 18]. Поэтому целью настоящей работы является исследование структурных особенностей предмартенситного состояния и его связи с ТМП в метастабильных сплавах Cu–Al–Ni.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Были изготовлены два сплава: Cu–14% Al–3% Ni (в аустенитном состоянии при комнатной температуре, КТ) и Cu–13.5Al–3.5Ni (в мартенситном состоянии при КТ). Они были выплавлены из высококочистых компонентов Cu, Al, Ni (чистотой 99.99%). Химический состав сплавов, в мас. %, определен методом спектрального анализа. Сплав Cu–14Al–3Ni содержит 13.95% Al, 3.02% Ni, остальное Cu, сплав Cu–13.5Al–3.5Ni содержит 13.40% Al, 3.36% Ni, 0.05% Fe, остальное Cu. Слитки сплавов были подвергнуты при 1173–1273 К

горячей ковке в прутки сечением 20×20 мм и закалке в воду от 1223 К, 10 мин. Критические температуры начала (M_s , A_s) и конца (M_f , A_f) прямого (M_s , M_f) и обратного (A_s , A_f) ТМП определяли при циклических температурных измерениях магнитной восприимчивости $\chi(T)$ и электросопротивления $\rho(T)$ со скоростью, близкой к 5 К/мин. Структуру и фазовый состав изучали методами рентгеновской дифрактометрии (РД), оптической металлографии (ОМ), просвечивающей (ПЭМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). РД выполняли в монохроматизированном медном излучении K_α . Использовали ПЭМ Tecnai G² 30 при ускоряющем напряжении 300 кВ, РЭМ Quanta 200, оснащенный системой Pegasus, при ускоряющем напряжении 30 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Как ранее было установлено, изученные литые и кованные медные β -сплавы при последующем охлаждении на воздухе испытывают распад по схеме $\beta \rightarrow \beta_1 + \gamma_2$ (при температурах выше $T_{ЭР}$, близкой к 840 К) и эвтектоидный распад $\beta_1 \rightarrow \alpha + \gamma_2$ (при температурах ниже $T_{ЭР}$) (рис. 1а), что согласуется с известными данными [2, 3]. Однако их закалка после горячейковки может предотвратить эвтектоидный распад. На рис. 1б в приведенных ОМ-картинах зеренной микроструктуры β_1 -аустенита (б) и внутризеренной пакетно-пирамидальной попарнодвойникованной морфологии мартенсита (в) закаленных сплавов Cu–13.5Al–3.5Ni и Cu–14Al–3Ni.

Известно, что β -аустенит выше $T_{ЭР}$ и M_s успевает испытать два последовательных фазовых перехода “беспорядок–порядок” ($\beta \rightarrow \beta_2(B2) \rightarrow \beta_1(D0_3)$) [2, 3]. Вследствие многозародышевого механизма перехода образуется особая субструктура так называемых антифазных доменов, визуализируемых по появлению их границ (АФГ) на темнопольных ПЭМ-изображениях в сверхструктурных при ПЭМ-отражениях (рис. 2). При этом дальний атомный порядок исходной упорядоченной аустенитной фазы наследуется структурой мартенсита, что определяет его важную роль при ТМП в реализации эффектов ориентационной кристаллоструктурной обратимости и фазовой термоупругости [1–3].

АФГ, в том числе и лабиринтной морфологии, имели преимущественную кристаллографическую огранку по плоскостям $\{100\}$ и $\{110\}$ кубоидных доменов (рис. 2).

Как правило, внутри них по типу “швейцарского сыра” располагались овальные более дисперсные домены в вероятной форме ромбододекаэдров с гранями по $\{111\}$ [19]. При ПЭМ-исследовании на светло- и темнопольных изображениях аустенита наблюдали также твидовый полосчатый дифрак-

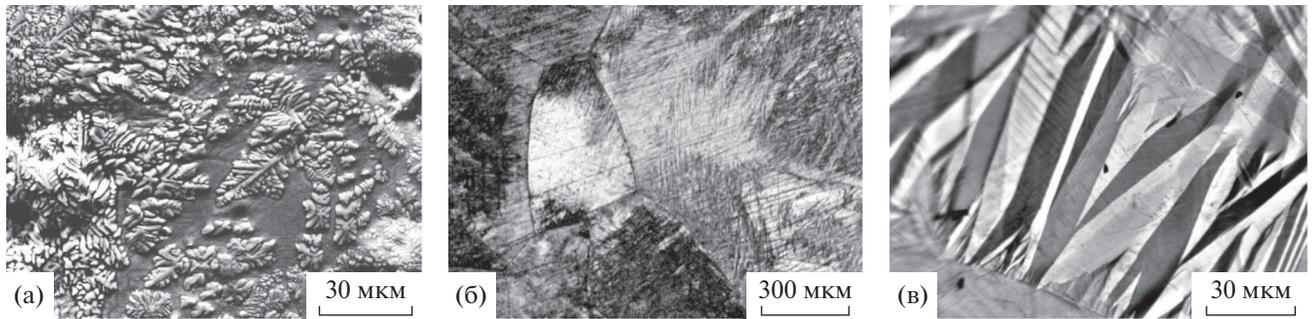


Рис. 1. РЭМ-изображение в обратно-рассеянных электронах (а) и ОМ-изображения (б, в) сплавов Cu–13.5Al–3.5Ni (а, в) и Cu–14Al–3Ni (б) в литом (а), аустенитном (б) и мартенситном (в) состояниях.

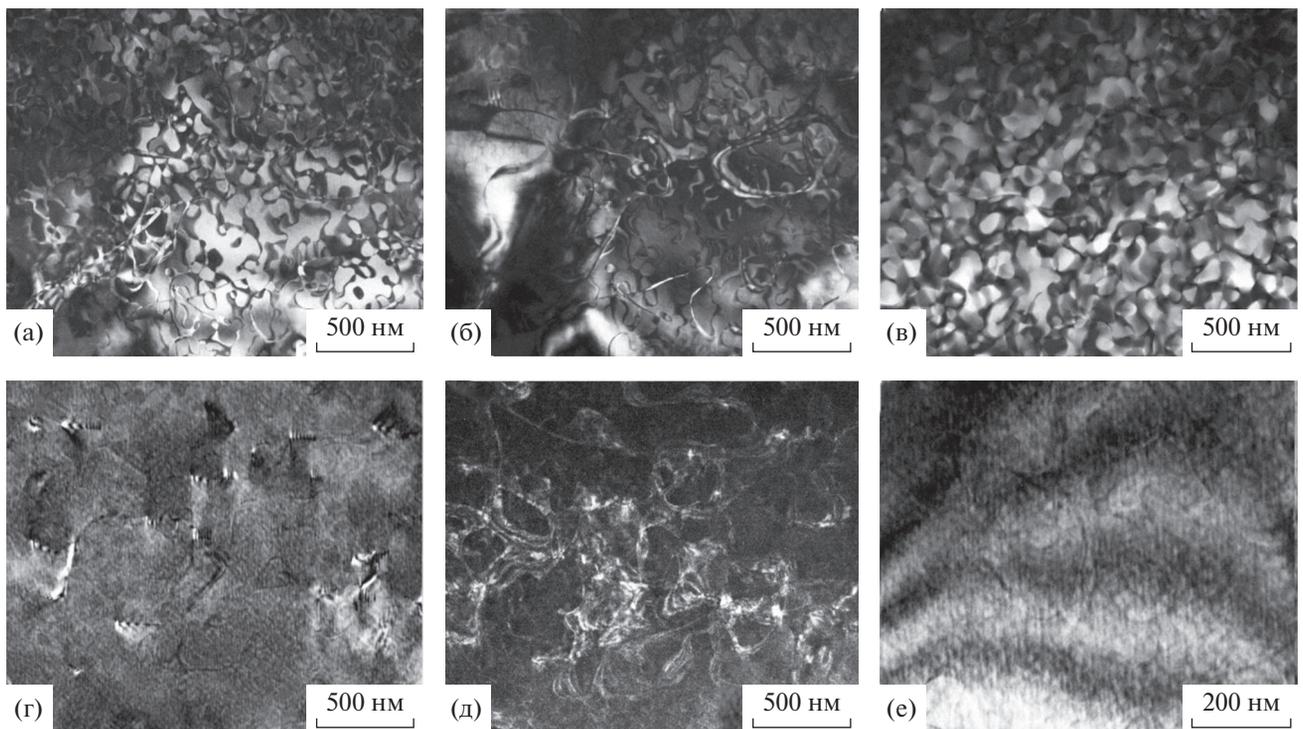


Рис. 2. Темнопольные ПЭМ-изображения твидового контраста в сверхструктурных отражениях типа 200 (а–в) и структурных 220 (г–е) сплава Cu–14Al–3Ni. Ось зоны отражаемых плоскостей близкие $[100] D_{03}$.

ционный контраст (рис. 2, 3). Твидовый контраст закономерно погасал при определенных дифракционных условиях, задаваемых наклоном образцов в гониометре. Твид ориентирован вдоль различных кристаллографических направлений, являющихся, как показал анализ, в основном пересечениями плоскостей $\{110\}$ с поверхностью фольги. Он имеет тонкую структуру, образованную равноосными и пластинчатыми элементами чередующегося однородного контраста, размеры которого зависят от условий дифракции (рис. 3в). На его фоне часто наблюдается контраст от дислокаций и АФГ (см. рис. 2, 3). При этом контрастность и размеры элементов твида на АФГ выше, указывая на их гетеро-

генную локализацию вдоль данных когерентных сверхструктурных субграниц (рис. 3д). Подобное усиление твидового контраста было отмечено и на изображениях дислокаций, как наклонных, так и горизонтально залегающих (рис. 3г, 3е).

На микроэлектронограммах наряду с брэгговскими отражениями обнаруживается сложная картина диффузного рассеяния, реконструкция которого в обратной решетке выявляет расположение плоских диффузных слоев $\{111\}^*$, проходящих через все узлы hkl , исключая центральный узел 000 (рис. 4, 5) [6, 18]. Распределение интенсивности диффузного рассеяния в этих слоях ($\{111\}^*$ неоднородно и закономерно изменяется в

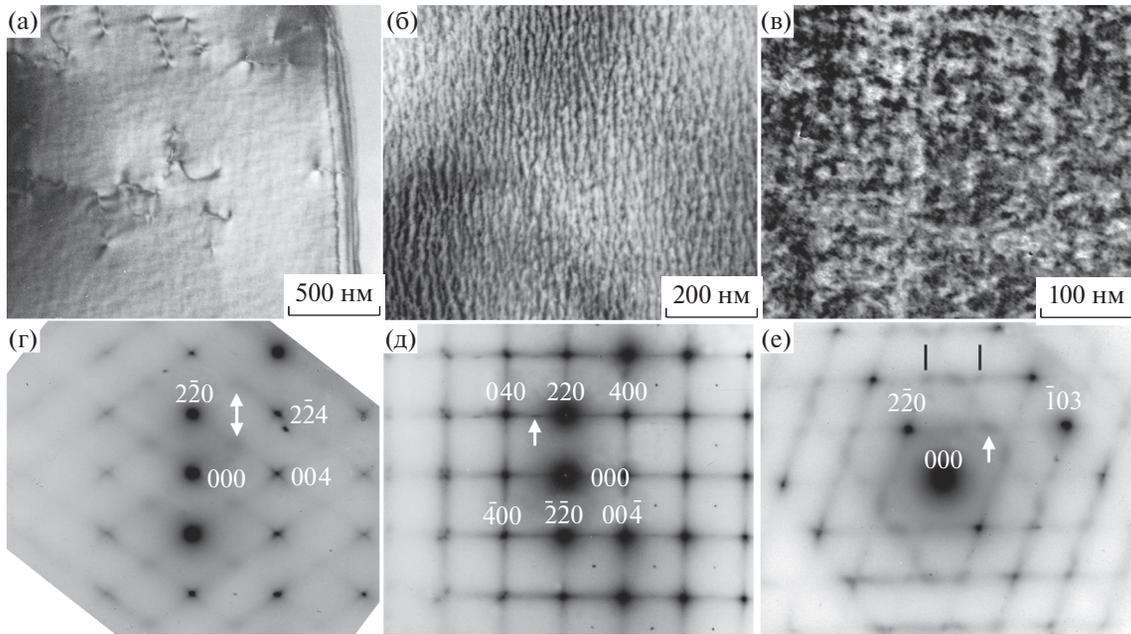


Рис. 3. Темнопольные ПЭМ-изображения в структурных отражениях типа 220 деформационного твдидового контраста (а–в) в β_1 -аустените сплава Cu–14Al–3Ni и соответствующие микроэлектронogramмы, оси зон (д) [001], (г) [110], (е) [331] $D0_3$. Наблюдения при 450 К (а, г) и при комнатной температуре (КТ) (б, в, д, е).

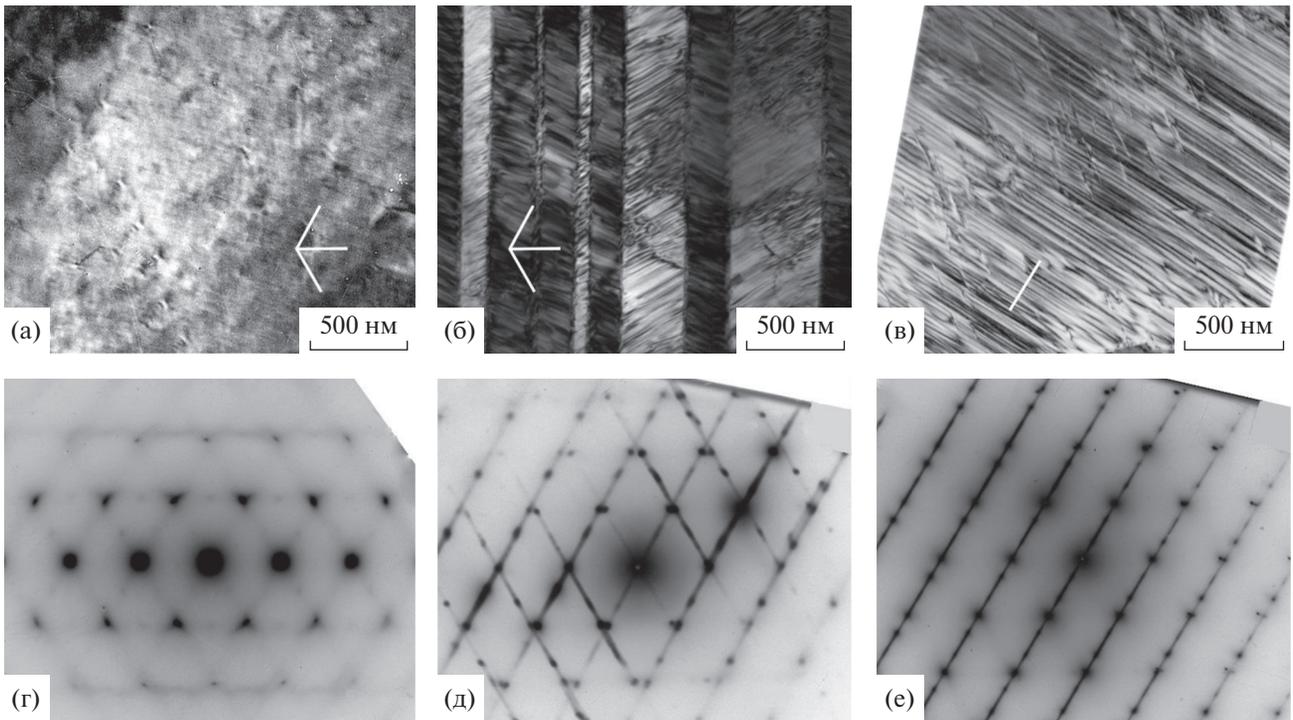


Рис. 4. Темно- (а) и светлопольные (б, в) ПЭМ-изображения деформационного твдидового контраста β_1 -аустенита (а) и ДУ мартенсита γ'_1 (б) и β'_1 (в) сплава Cu–13.5Al–3.5Ni и соответствующие микроэлектронogramмы (г–е) с осью зоны, близкой [111] $D0_3$. Наблюдения при 450 К (а, г) и при КТ (б, в, д, е).

зависимости от положения в обратной решетке. Более интенсивно рассеяние вблизи рефлексов, чем между ними. Рассеяние отсутствует (за исключением случаев двойной дифракции), когда

дифракционный вектор g направлен параллельно плоскости диффузного слоя (вектор g принадлежит данным плоскостям, проходящим через центр обратной решетки). Наиболее интенсивные диффуз-

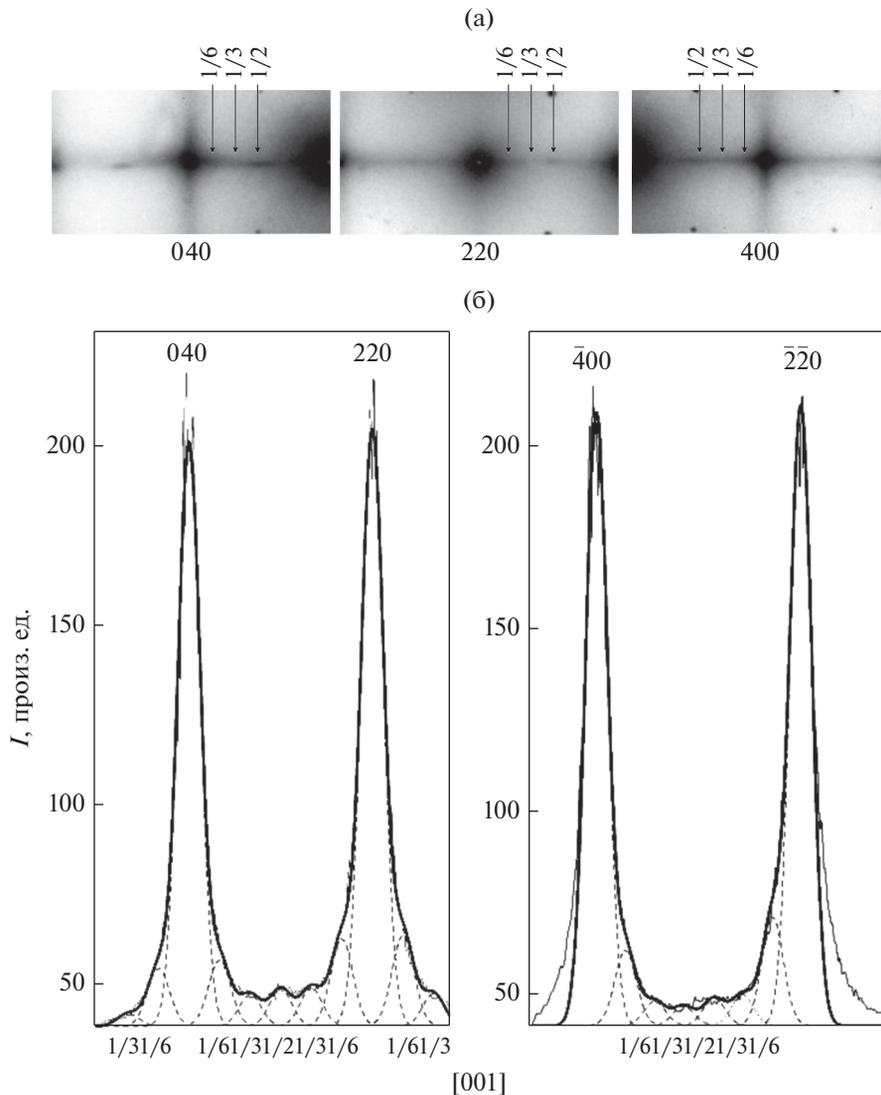


Рис. 5. Фрагменты микроэлектронграммы с осью зоны $[001]$ с диффузными эффектами (а) и профили интенсивности при сканировании диффузного рассеяния вдоль тяжей с спутниками типа $1/6 \langle 220 \rangle$, $1/3 \langle 220 \rangle$, $1/2 \langle 220 \rangle$ (б). Сплошные тонкие линии представляют собой экспериментальные профили интенсивности, которые были получены с помощью программного обеспечения Digital Micrograph при обработке электронограмм. Сплошные жирные линии представляют собой профили, рассчитанные с использованием функции Гаусса в рамках программы Origin для основных отражений. Штриховые линии представляют рассчитанные профили для спутников типов $1/6 \langle 220 \rangle$, $1/3 \langle 220 \rangle$, $1/2 \langle 220 \rangle$. Обозначены брэгговские отражения типа 400 и 220.

ные тяжи в обратной решетке располагаются вдоль нерадиальных направлений $\langle 110 \rangle^*$. Дополнительным свидетельством повышенной интенсивности тяжей по $\langle 110 \rangle^*$ является их визуализация в виде диффузных пятен, когда тяжи располагаются в обратной решетке под углом к плоскости дифракции и “прокалывают” сферу Эвальда. Эти “проколы” обусловлены наличием наклонных тяжей по $\langle 110 \rangle^*$ как вблизи брэгговских рефлексов, так и между ними (например, $1/2 \langle 112 \rangle^*$ в сечениях обратной решетки $\{110\}^*$, $\{311\}^*$ или $\{210\}^*$). Типичной особенностью эффектов диффузного рассеяния при увеличении угла дифракции также является

сохранение их достаточно большой интенсивности по сравнению с ослабляющимися брэгговскими рефлексами. Такое рассеяние имеет место уже при температурах наблюдения *in situ* выше M_s на 100–150 К (рис. 3, 4).

По мере приближения к M_s интенсивность тяжей по $\langle 110 \rangle^*$ нарастает и, кроме того, что наиболее важно, по качественной и количественной оценке на них усиливаются экстра-рефлексы (или спутники) в положениях обратной решетки, близких $1/2 \langle 110 \rangle^*$, $1/3 \langle 110 \rangle^*$, $1/6 \langle 110 \rangle^*$, а на тяжах по $\langle 112 \rangle^*$ – $1/2 \langle 112 \rangle^*$, $1/3 \langle 112 \rangle^*$ (рис. 5). На данной спутниковой стадии длиннопериодной модуляции кри-

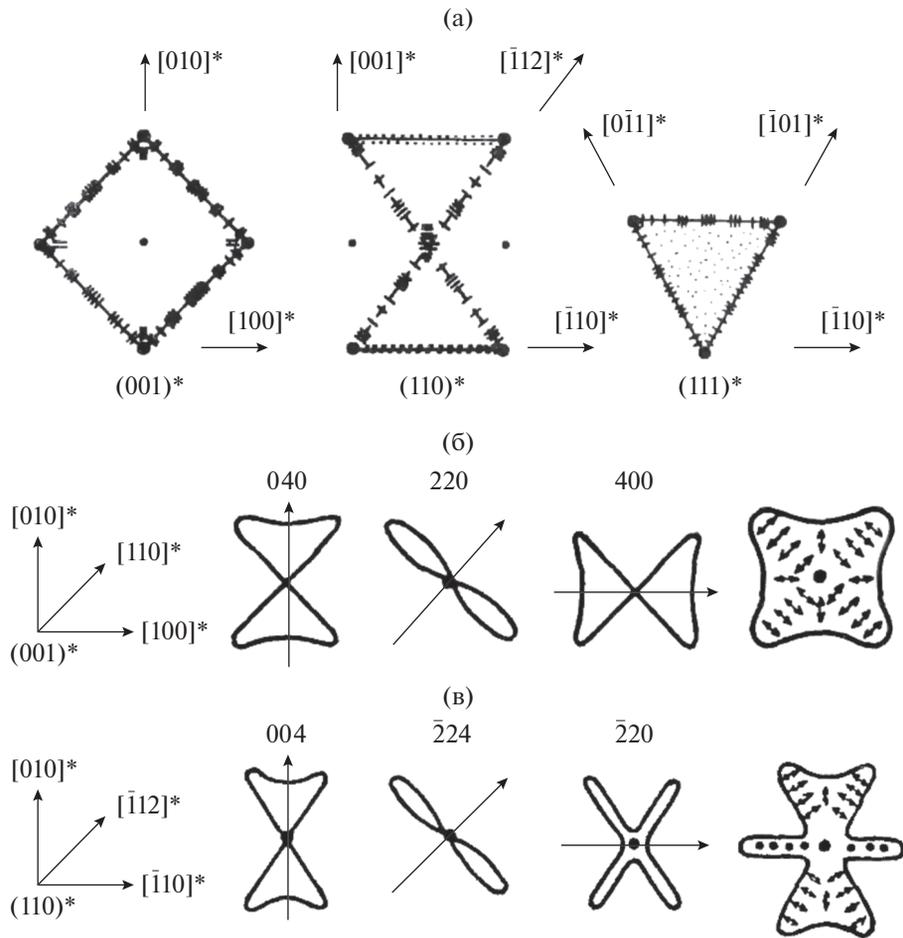


Рис. 6. Спектры волн атомных смещений в виде плоских поперечных сечений $(001)^*$, $(110)^*$, и $(111)^*$ обратного k -пространства (а) и в окрестности узлов обратной решетки в плоскостях $(001)^*$ и $(110)^*$ (б, в). Проекции e_k для k волн повышенной амплитуды и, следовательно, более интенсивного диффузного рассеяния, показаны точками, стрелками или штрихами.

сталлической решетки выделяется несколько решеточных волн смещений атомов, описываемых волновыми векторами $\pm k$, со своими векторами поляризации e_k . В соответствии с экспериментальными данными установлены следующие моды смещений атомов: – поперечная волна с $k = 1/2\langle 110 \rangle^*$, e_k параллелен $\langle 1 \bar{1} 0 \rangle$; – поперечная волна с $k_1 = 1/6\langle 110 \rangle^*$, e_k параллелен $\langle 1 \bar{1} 0 \rangle$; – поперечная волна с $k_2 = 1/3\langle 110 \rangle^*$, e_k параллелен $\langle 1 \bar{1} 0 \rangle$.

Считаем, что рассматривать как самостоятельную поперечную волну с $k = 1/3\langle 112 \rangle^*$ не следует, так как она является суперпозицией двух волн с k , равными $\langle 1/3 \ 1/3 \ 0 \rangle^*$ и $\langle 1/3 \ 0 \ 1/3 \rangle^*$ (порождая на дифракционной картине сателлиты типа $1/3\langle 211 \rangle^*$). Двусмысленные обстоятельства природы диффузных эффектов типа $1/2\langle 112 \rangle^*$ мы уже обсуждали ранее.

Таким образом, типичные черты наблюдаемого деформационного твидового контраста и диф-

фузного рассеяния электронов – его периодичность, закономерные погасания и усиления – дают возможность отождествить их с локализованными поперечными и продольными коротко- и длинноволновыми смещениями атомов, достаточно периодически искажающими исходную кристаллическую решетку. Спектры волн атомных смещений в k -пространстве обратной решетки приведены на рис. 6. Интерпретация полученных данных позволяет построить физическую модель реальной микроструктуры и ее эволюцию, а также установить ее важную роль в механизме зарождения ТМП в сплавах Cu–Al–Ni.

В сплавах с ОЦК-решеткой рассеяние между рефлексами в виде плоских диффузных слоев $\{111\}^*$ обусловлено коротковолновыми акустическими, преобладающими в спектре колебаний нескоррелированными смещениями плотноупакованных по $\langle 111 \rangle$ цепочек атомов друг относительно друга. При предмартенситном размягчении модулей упругости, особенно C' [6, 17], амплитуды и кор-

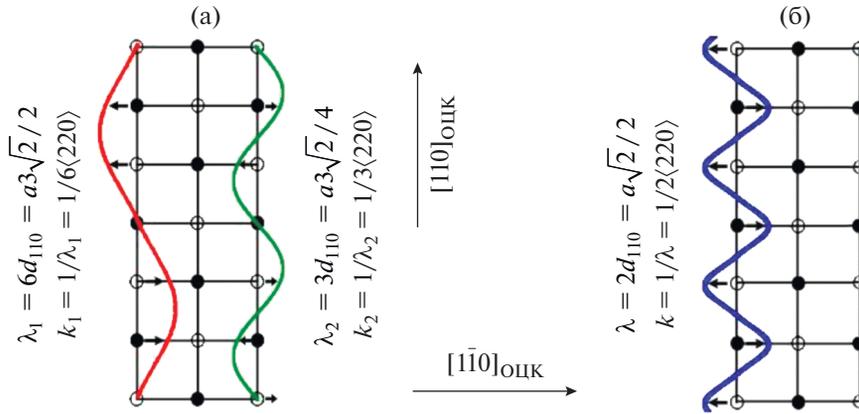


Рис. 7. Схемы перетасовочных смещений, обеспечивающих преобразования кубической решетки DO_3 по типу ПСС-I (а) и ПСС-II (б).

реляции таких своеобразных линейных дефектов атомных смещений постепенно нарастают прежде всего в плотноупакованных плоскостях $\{110\}$.

Если корреляции смещений атомов в этих плоскостях выше, чем плоскостей друг относительно друга, диффузное рассеяние имеет вид сплошных тяжей по $\langle 110 \rangle^*$. Судя по характеру твдого контраста, в большей мере атомные смещения локализованы в нанообластях, а их искаженная структура и симметрия может быть описана ближним порядком смещений атомов (БПС) [6, 12]. При этом анализ малоуглового диффузного рассеяния вблизи брэгговских отражений и его погасаний позволяет определить длинноволновые (в пределе однородные) смещения атомов (см. рис. 6б, 6в). Они, как и коротковолновые, могут быть описаны спектром волн векторами k и e_k в окрестности узлов обратной решетки. Здесь обращает на себя внимание наличие продольных волн смещений типа $\langle 100 \rangle^*$, $\langle 100 \rangle^*$, ответственных за продольную бейновскую дисторсию.

Когда при охлаждении сплавов на дифракционной картине появляются спутники ниже некоторой температуры T_{nc} , начинается новый этап внутрифазовой трансформации структуры аустенита, обозначенный нами как стадия слабо несоизмеримых спутников. Это в основном спутники типа “1/6”, “1/3” и “1/2”, соответствующие длиннопериодным модулированным наноструктурам сдвига, промежуточные субструктуры сдвига ПСС-I (для спутников типа “1/6” и “1/3”) и ПСС-II (для спутников типа “1/2”) (рис. 3–5) [12]. Спутниковая стадия выделяется как самостоятельное состояние, сменяющее БПС и характеризующее попарно упорядоченными промежуточными субструктурами сдвига (рис. 7). Вместе с тем, поскольку существуют все кристаллографически эквивалентные варианты дисторсионных наноменов (ориентационных и антифазных), расположенных по объему аустенитной фазы статистически, структу-

ра таких метастабильных сплавов в среднем сохраняет исходную кубическую симметрию.

По дифракционным данным внутренняя дисторсия и локальная симметрия ПСС-доменов отличаются от исходной симметрии аустенита и, очевидно, приближаются к структуре будущих мартенситных фаз, насколько это возможно при сохранении когерентной связи в условиях специфики прогрессирующей локальной неустойчивости решетки аустенитной фазы и ее ангармонизма [6, 12]. Экспериментально этот структурный механизм ТМП, во-первых, подтверждается тем, что рефлексы образующихся мартенситных кристаллов фаз β'_1 и γ'_1 на микроэлектронogramмах располагаются на месте спутников типа 1/3 и 1/2 (см. рис. 4). Во-вторых, при их зарождении и росте возникает большое количество планарных хаотических дефектов упаковки (ДУ), параллельных базисной плоскости типа (001) для обеих β'_1 - и γ'_1 -мартенситных фаз. Появление ДУ обусловлено многозародышевым механизмом образования кристаллов из наноменов ПСС-I и ПСС-II (см. схемы на рис. 7, 8). При этом наблюдаются характерные особенности эффекта контраста (рис. 4б, 4в) и диффузного рассеяния в виде четких сплошных штрихов через мартенситные брэгговские рефлексы (рис. 4д, 4е).

В кристаллоструктурном смысле ПСС-домены являются особыми “неклассическими” нанозародышами (со структурой, неидентичной структуре как аустенитной, так и будущих мартенситных фаз) и могут играть роль реальных физических центров зарождения кристаллов мартенсита. Тогда при определенной синхронизации однородной дисторсии типа Бейна и поперечных волн статических смещений атомов, описывающих структуру наноменов ПСС-I волнами типа $1/6$ и $1/3\langle 110 \rangle_k \langle 1\bar{1}0 \rangle_e$, в том числе при их возможной суперпозиции (рис. 7а), может быть реализована перестройка в

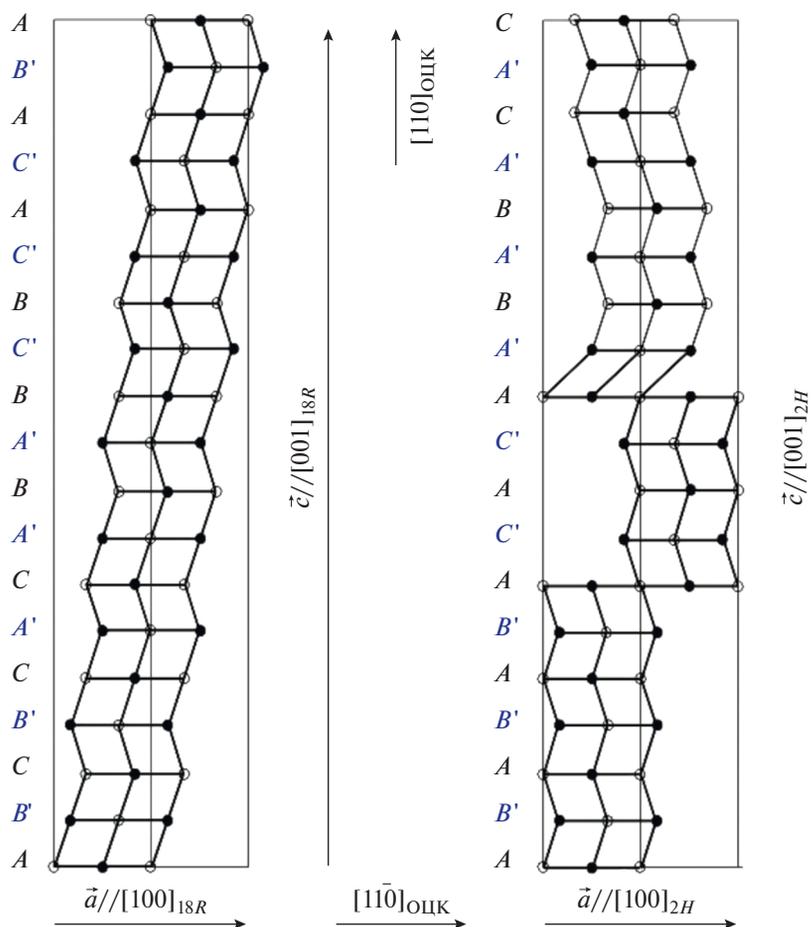


Рис. 8. Схемы перестройки кристаллической решетки типа $D0_3 \rightarrow 18R$ (а) и $D0_3 \rightarrow 2H$ мартенсита (б).

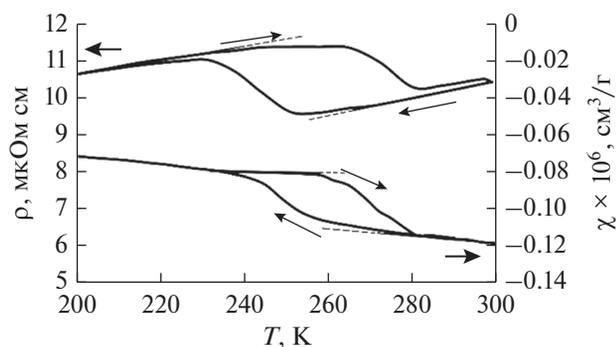


Рис. 9. Температурные зависимости $\rho(T)$ и $\chi(T)$ сплава Cu–14Al–3Ni после закалки от 1223 К в воде в термодиаграмме “охлаждение от КТ до 90 К – нагрев до КТ”.

реальную структуру мартенсита β'_1 ($18R$) в изучаемых сплавах (см. рис. 8а). А при сочетании соответствующей однородной дисторсии Бейна с модой периодических перетасовочных смещений типа удвоения $1/2\langle 110 \rangle_k \langle 1\bar{1}0 \rangle_e$, формирующих структуру нанодоменов ПСС-II (рис. 7б), кристаллографически задается тренд на перестройку

$\beta_1 \rightarrow \gamma'_1$ ($2H$) (рис. 8б). Очевидно, что при этом локальные нарушения идеальной укладки по базисной плоскости порождают ее различные “сбои” в виде ДУ.

В заключение отметим, что при измерении температурных зависимостей $\rho(T)$ и $\chi(T)$ в термодиаграммах “охлаждение от КТ до 90 К – нагрев до КТ” были определены не только петли гистерезиса ТМП (табл. 1), но и обнаружены предмартенситные отклонения зависимостей от линейности в преддверии ТМП, как прямого, так и обратного в интервале 10–20 К (рис. 9).

Кроме того, как уже отмечали, исследованные в работе метастабильные по отношению к ТМП медные сплавы отличает низкая величина модуля

Таблица 1. Критические температуры M_s , M_f , A_s , A_f сплава Cu–14Al–3Ni

Метод измерений	M_s , К	M_f , К	A_s , К	A_f , К
$\rho(T)$	250	235	265	280
$\chi(T)$	250	240	265	280

C' и, соответственно, высокая анизотропия упругих модулей $A = C_{44}/C'$ (12–13 единиц) [17]. Тогда как, например, для упругоизотропных низкомолекулярных и пластичных сплавов никелида титана величина A составляет всего 1–2 единицы [6, 12]. Аномально большая упругая анизотропия определяет доминирование в предмартенситном состоянии локализованных нанодоменов БПС и ПСС по типу $\langle 110 \rangle^*$, $\langle 1\bar{1}0 \rangle^*$ и, соответственно, специфическую морфологию нанодоменов, визуализируемых по твидовому контрасту, а также кристаллографию сдвиговой трансформации при ТМП по единственному каналу атомных смещений перетасовочного типа $\{110\}\langle 1\bar{1}0 \rangle$. Вместе с тем возможны вариации длиннопериодической сдвиговой модуляции типа “утроения” и “удвоения”, что отвечает двум мартенситным фазам β'_1 (18R) и γ'_1 (2H).

ВЫВОДЫ

1. В работе впервые подробно исследованы с использованием *in situ* просвечивающей электронной микроскопии эффекты диффузного рассеяния электронов и обнаружены диффузные экстрарефлексы (сателлиты) типа $1/2$, $1/3$, $1/6 \langle 110 \rangle^*$, обусловленные образованием в предмартенситном состоянии промежуточных длиннопериодных структур типа ПСС-I и ПСС-II, являющихся структурными предвестниками мартенситных фаз.

2. Предложен кристаллографический механизм зарождения и роста мартенсита $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$ и $\beta_1 \rightarrow \gamma'_1$ в этих сплавах, основанный на анализе эффектов диффузного рассеяния и твидового контраста возникающих в предмартенситном состоянии, и внутренних дефектов мартенситной субструктуры.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “Структура” № АААА-А18-118020190116-6) и совместной лаборатории ИФМ УрО РАН и УрФУ. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН. Авторы благодарны А.В. Королеву за проведение магнитных измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Perkins J. (Ed.) Shape Memory Effects in Alloys. Plenum. London.: UK, 1975. 583 p.
- Варлимонт Х., Дилей Л. Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра и золота. М.: Наука, 1980. 205 с.
- Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю., Сэкигучи Ю., Тадаки Ц., Хомма Т., Миядзаки С. Сплавы с эффектом памяти формы. М.: Металлургия, 1990. 224 с.

- Duering T.W., Melton K.L., Stockel D., Wayman C.M. (Eds.) Engineering Aspects of Shape Memory Alloys; Butterworth-Heinemann: London, UK, 1990.
- Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Никелид титана: Структура и свойства. М.: Наука, 1992. 160 с.
- Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н. Предпереходные явления и мартенситные превращения. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 368 с.
- Bonnot E., Romero R., Mañosa L., Vives E., Planes A. Elastocaloric effect associated with the martensitic transition in shape-memory alloys // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 125901.
- Planes A., Mañosa L., Acet M. Magnetocaloric effect and its relation to shapememory properties in ferromagnetic Heusler alloys // J. Phys. Condensed Matter. 2009. V. 21. P. 233201.
- Cui J., Wu Y., Muehlbauer J., Hwang Y., Radermacher R., Fackler S., Wuttig M., Takeuchi I. Demonstration of high efficiency elastocaloric cooling with large δT using NiTi wires // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. P. 073904.
- Mañosa L., Jarque-Farnos S., Vives E., Planes A. Large temperature span and giant refrigerant capacity in elastocaloric Cu–Zn–Al shape memory alloys // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. P. 211904.
- Dasgupta R. A look into Cu-based shape memory alloys: Present Scenario and future prospects // J. Mater. Res. 2014. V. 29. №16. P. 1681–1698.
- Pushin V., Kuranova N., Marchenkova E., Pushin A. Design and Development of Ti–Ni, Ni–Mn–Ga and Cu–Al–Ni-based Alloys with High and Low Temperature Shape Memory Effects // Materials 2019. V. 12. P. 2616–2640.
- Лукьянов А.В., Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Свирид А.Э., Уксусников А.Н., Устюгов Ю.М., Гундеров Д.В. Влияние термомеханической обработки на структурно-фазовые превращения в сплаве Cu–14Al–3Ni с эффектом памяти формы, подвергнутом кручению под высоким давлением // ФММ. 2018. Т. 119. № 4. С. 393–401.
- Свирид А.Э., Лукьянов А.В., Пушин В.Г., Белослудцева Е.С., Куранова Н.Н., Пушин А.В. Влияние температуры изотермической осадки на структуру и свойства сплава Cu–14 мас. % Al–4 мас. % Ni с эффектом памяти формы // ФММ. 2019. Т. 120. С. 1257–1263.
- Свирид А.Э., Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Белослудцева Е.С., Пушин А.В., Лукьянов А.В. Эффект пластификации сплава Cu–14Al–4Ni с эффектом памяти формы при высокотемпературной изотермической осадки // Письма в ЖТФ. 2020. Т. 46. С. 19–22.
- Свирид А.Э., Лукьянов А.В., Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Макаров В.В., Пушин А.В., Уксусников А.Н. Применение изотермической осадки для мегапластической деформации β -сплавов Cu–Al–Ni // ЖТФ. 2020. Т. 90. С. 1088–1094.
- Sedlak P., Seiner H., Landa M., Novák V., Šittner P., Manosa L.J. Elastic Constants of bcc Austenite and 2H Orthorhombic Martensite in CuAlNi Shape Memory Alloy // Acta Mater. 2005. V. 53. P. 3643–3661.
- Otsuka K., Wayman C.M., Kubo H. Diffuse Electron Scattering in β -phase alloys. Met. Trans. A. 1978. V. 9A. P. 1075–1085.
- Глезер А.М., Молотилев Б.В. Упорядочение и деформация сплавов железа. М.: Металлургия, 1984. 168 с.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 539.536

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ИНДУКЦИОННОЙ ЗАКАЛКИ СПЛАВА DIN 42CrMo₄ НА ЕГО МИКРОТВЕРДОСТЬ, КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ И МИКРОСТРУКТУРУ

© 2021 г. Мухаммад Самиутдин^{a, b, c}, Ли Цзинлон^{a, b, *}, Мухаммад Музамил^d,
Мухаммад Али Сиддики^c, Суфян Насеem^c, Сён Цзиантаo^{b, **}

^aВедущая государственная лаборатория обработки направленным затвердеванием,
Северо-Западный политехнический университет, Сиань, 710072 Китайская Народная Республика

^bВедущая лаборатория технологий сварки трением в Шаньси, Северо-Западный политехнический университет,
Сиань, 710072 Китайская Народная Республика

^cКафедра металлургии, Химико-технологический факультет,
Инженерно-технологический университет им. Н.Е. Диншоу, Карачи, 75270 Пакистан

^dКафедра машиноведения, Факультет технологии машиностроения,
Инженерно-технологический университет им. Н.Е. Диншоу, Карачи, 75270 Пакистан

*e-mail: lijinglg@nwpu.edu.cn

**e-mail: *xiongjiangtao@nwpu.edu.cn

Поступила в редакцию 03.05.2021 г.

После доработки 20.05.2021 г.

Принята к публикации 22.06.2021 г.

Исследовательская работа сосредоточена на микроструктурных изменениях, которые происходили в сплаве DIN 42CrMo₄ в процессе его индукционной закалки, с акцентом на изменениях коррозионных свойств и микротвердости сплава. Проведены эксперименты с постепенным увеличением мощности, подаваемой на индуктор, и времени обработки исследуемого сплава. Для изучения микроструктуры обработанного сплава использовали оптическую и растровую электронную микроскопию. Механические характеристики индукционно закаленного сплава были объяснены на основе результатов исследования его микротвердости. Установлено, что процентное содержание доли мартенситной фазы увеличивалось с ростом мощности, подаваемой на индуктор: 10, 14, 18 и 22 кВт. Аналогичная тенденция наблюдалась и при увеличении продолжительности индукционного нагрева с 3 до 9 с. Также наблюдалась характерная трансформация морфологии мартенсита при изменении параметров индукционной обработки, что оказало существенное влияние на коррозионные характеристики и величину твердости исследуемого сплава. Твердость сплава прогрессивно возрастала с увеличением мощности и времени индукционного нагрева и стабилизировалась при более высоких входных значениях параметров обработки в результате достижения мартенситной структурой своей равновесной формы. Исследование электрохимических свойств показало, что морфология мартенсита играет определяющую роль в коррозионных характеристиках сплава. Было обнаружено, что структура реечного мартенсита обладала большей коррозионной стойкостью по сравнению с огрубленным мартенситом, при незначительном отличии в величине твердости. Таким образом, для оптимизации свойств необходимо использовать надлежащие параметры индукции.

Ключевые слова: мощность и время индукционного нагрева, микроструктура, микротвердость, коррозионная стойкость, сплав DIN 42CrMo₄

DOI: 10.31857/S0015323021110139

ВВЕДЕНИЕ

Индукционный нагрев является одним из наиболее востребованных технологических процессов в промышленности, позволяющим избежать огромных затрат природных ресурсов и финансов на дорогостоящие печи, которые используются для многочисленных процессов термообработки. Индукционный нагрев может быть использован для различных целей, в том числе для объемного

нагрева, локального нагрева при соединении отдельных частей и нагрева поверхности материала для его упрочнения [1]. Типичными промышленными применениями индукционного нагрева являются нагрев металлов дляковки, непрерывный нагрев пруткового материала и рельсов, а также нагрев материалов из цветных металлов дляэкструзии [2]. Такие специальные типы сварочного процесса как фальцевое соединение труб и сварка

давлением чаще всего сочетаются с индукционным нагревом для “ускорения” процесса. Кроме того, высоколокализованный нагрев на небольшую глубину, поверхностное упрочнение зубьев зубчатых колес, роликов, лопастей, осевых валов редких конфигураций и различных автомобильных деталей являются примерами применения на производстве индукционной закалки (ИЗ).

Многие исследователи изучали механические свойства и микроструктуру индукционно закаленных деталей [3–5]. Но, насколько известно автору, не было опубликовано ни одной работы по коррозионному поведению стали DIN 42CrMo₄, подвергнутой ИЗ. Авторы работы [6] провели экспериментальное исследование индукционной закалки стали 55CrMo и осветили эффекты и проблемы аустенитизации при различных температурах. Разница температур между поверхностями при аустенитизации может привести к возникновению в материале неоднородно упрочненного слоя, причем формирование мартенсита требует обеспечения правильных значений таких параметров, как скорость нагрева и время превращения мартенсита из предшествующих фаз. Кроме того, в [7] скорость индукционного нагрева варьировали линейным образом в зависимости от температуры аустенитизации. ИЗ стали GCr15 оказала значительное влияние на ее трибологическое поведение [8]. Основной причиной такой реакции материала явилось образование упомянутого развитаго слоя при индукционном нагреве, что привело к высокой объемной доле мартенсита и следам остаточного аустенита в соответствующей микроструктуре. Сравнительное экспериментальное исследование среднеуглеродистой (AISI 1045) и низколегированной (AISI 5140) сталей было проведено с использованием процесса ИЗ. Микроструктуры указывали на впечатляющее различие между этими двумя сталями: среднеуглеродистая сталь содержала смесь мартенсита и перлита в упрочненном слое, в то время как низколегированная сталь демонстрировала только мартенсит [9]. Также была предпринята попытка на примере стали SUP9 (AISI 5160) изучить процентное содержание в ней мартенсита после индукционной закалки стали путем отпуска [10]. Результаты показали, что повышение температуры отпуска приводит к снижению процентного содержания мартенсита. Однако эта тенденция выгодна с точки зрения трибологических свойств материала. Также сообщалось о наличии небольших объемных долей феррита в микроструктурах после отпуска [11].

Микроструктурные изменения также оказывают непосредственное влияние на электрохимические свойства исследуемой стали. Многие исследователи изучали коррозионное поведение различных сталей в различных агрессивных средах. Коррозионное поведение высокопрочной низко-

легированной стали (HSLA) с различной микроструктурой было изучено в 3.5%-ном растворе NaCl [12], и установлено, что микроструктурные изменения сопровождаются значительным улучшением коррозионной стойкости данного сплава. Авторы [12] пришли к выводу, что игольчатый феррит обладает большей коррозионной стойкостью, в то время как мартенсит демонстрирует плохую коррозионную стойкость из-за увеличенной катодной площади карбидов, внедренных в мартенсит. Коррозионные свойства сталей также зависят от количества, природы и распределения фазовых составляющих, присутствующих в микроструктуре [13]. Было установлено, что арматурная сталь, полученная с принудительным воздушным охлаждением, обладает превосходной коррозионной стойкостью по сравнению с арматурной сталью, охлажденной с печью, а также закаленной и отпущенной сталью. Отпущенный мартенсит проявляет высокую скорость коррозии из-за высокой энергии активации, которая усиливается присутствием карбидов. Кроме того, высокая концентрация хлорида значительно повышает скорость коррозии.

При разработке микроструктуры коррозионная стойкость и твердость углеродистой стали могут быть улучшены за счет формирования многофазной структуры [14]. Различные термические обработки были применены для оптимизации двухфазной структуры феррит–перлит и двух вариантов трехфазных структур бейнит–мартенсит–ферритной и бейнит–перлит–ферритной. Результаты показали, что благодаря многофазности твердость и коррозионные характеристики улучшались по мере увеличения объемной доли бейнита при низком содержании мартенсита. Аналогичные исследования [15, 16] на высокоуглеродистой низколегированной стали также проводили при различной температуре аустенитизации с контролируемым временем выдержки в печи и скоростью закалки. Результаты показали, что твердость увеличивается при использовании более низкой температуры аустенитизации, при этом коррозионная стойкость снижается. С другой стороны, коррозионная стойкость улучшается при более высокой температуре аустенитизации в ущерб твердости стали из-за укрупнения зерна. Был исследован также эффект от ИЗ [16] стали SPCC и установлено, что скорость коррозии значительно увеличивается после закалки и затем снижается после отпуска. Высокопрочную легированную (HSLA) сталь исследовали при различных температурах закалки из межкритического интервала. В результате исследования был сделан вывод, что большая доля мартенсита образуется при более высокой температуре, что приводит к улучшению механических свойств стали. Но в этом случае возрастает скорость коррозии из-за того, что гальваническая пара между ферри-

Таблица 1. Номинальный химический состав стали DIN 42CrMo4 (1.7225)

Содержание химического элемента, мас. %					
C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo
0.45–0.49	0.30–0.40	0.50–0.70	0.15–0.18	1.00–1.30	0.16–0.18

том и мартенситом оказывается парой меньшей “эффективности” в сравнении с ферритом и перлитом. Высокое содержание мартенсита в двухфазной стали делает ее восприимчивой к общей коррозии [17]. Результаты электрохимических опытов показали, что при высоком содержании мартенсита сопротивление питтингу (точечной коррозии) резко возрастает из-за индуцирования большого числа центров защитных сжимающих напряжений на поверхности стали. В результате, наилучший компромисс между этими тенденциями был достигнут, когда структура содержала от 40 до 60% объемной доли мартенсита.

Имеется обширная литература по низкоуглеродистым и среднеуглеродистым сталям, но информация по индукционной закалке среднеуглеродистой и низколегированной стали, такой как DIN 42CrMo₄, и о ее коррозионных свойствах крайне малочисленна. В данной работе представлены экспериментальные результаты комплексного исследования и анализа влияния мощности и времени индукционного нагрева на преобразование микроструктуры стали при различных параметрах ИЗ. Коррозионное поведение изучаемой стали также исследовали с помощью потенциодинамического поляризационного (ПДП) сканирования в 1-мольном растворе HCl. Для экспериментов были выбраны четыре уровня мощности, подаваемой на индуктор, при трех значениях продолжительности индукционного нагрева. Таким образом, было получено двенадцать комбинаций режимов ИЗ. На цилиндрических образцах диаметром 9 мм для исследований был создан качественный упрочненный слой, и поперечные сечения обработанных образцов были проанализированы с использованием различных методов исследования.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Материал и метод

Выбранным материалом для экспериментов являлась сталь марки DIN 42CrMo4 (1.7225); в табл. 1 приведен ее химический состав.

В этом исследовании были проведены контролируемые по времени температурные циклы индукционного нагрева на образцах малых размеров. Управляемые по времени циклы оказывают непосредственное влияние на фазовые превращения, которые происходят в условиях интен-

сивного подвода внешней энергии. Из-за плохого управления скоростью охлаждения возникают неоднородности свойств обрабатываемого материала, причем именно за счет образования проэктоидных фаз. При сквозном нагреве передача тепла к центру заготовки без перегрева затруднена, и для контроля нагрева образца требуется проведение многочисленных экспериментальных работ. В связи с этим было проведено предварительное исследование для расчета проникновения тока в металл, чтобы смоделировать параметры полного проникновения тепла и получить отклик по толщине образца выбранного сплава. В процессе индукционной закалки проникновение тока в материал зависит от его свойств и параметров индукции, которые были определены с помощью процедур, упомянутых в литературе [2, 18, 19]. При индукционном нагреве проводящий металл помещают в переменное магнитное поле, где индуцируемый в металле электрический ток создает тепло, которое приводит к фазовому превращению.

Образцы стали DIN 42CrMo4 подвергали термической обработке (ТО) в следующем порядке. Сначала все образцы отжигали при температуре 850°C в течение 2 ч в печи электрического сопротивления и медленно охлаждали до комнатной температуры. На втором этапе ТО проводили индукционную закалку с помощью устройства, изображенного на рис. 1.

В верхней части устройства расположен автоматически срабатывающий фиксатор, освобождающий цилиндрический образец после завершения цикла. В результате образец оказывается в камере масляной закалки.

Моделирование процесса индукционной закалки

Выбор режимов индукционного теплового цикла часто оказывается на ложном пути при моделировании процесса, который влияет на микроструктуру и дает оптимизированные результаты. Чтобы не упускать из виду, насколько важен процесс ИЗ для желаемого конечного результата, в экспериментах использовали циклы с контролем времени. Управляемые по времени циклы нагрева использовали в сочетании с выбранной мощностью, подаваемой на индуктор. Заготовки загружались в систему и выбрасывались по завершении цикла. Все эксперименты проводили в соответствии с картой режимов ИЗ, представленной на рис. 2.

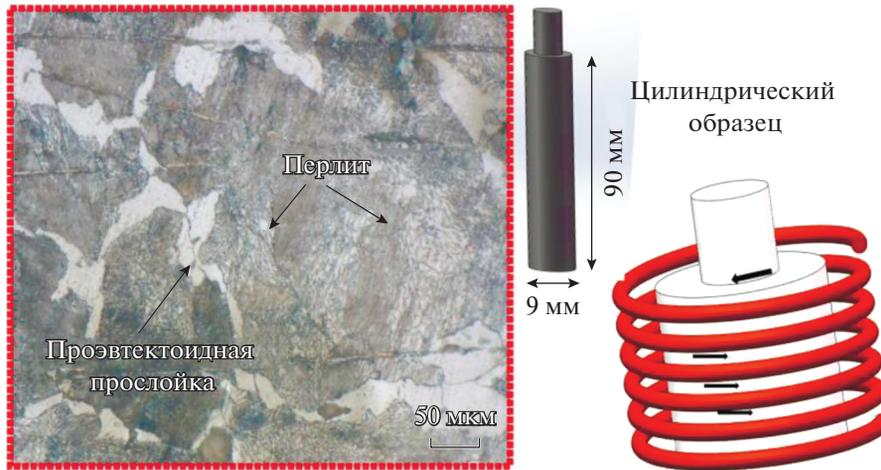


Рис. 1. Экспериментальное устройство для ИЗ и микроструктура стали после первого этапа ТО: а – микроструктура; б – вид образца и его размеры; в – блок устройства для ИЗ.

Время нагрева (с)	$\left. \begin{matrix} 3 \\ 6 \\ 9 \end{matrix} \right\}$	10 Мощность, подаваемая на индуктор (кВт)	Время нагрева (с)	$\left. \begin{matrix} 3 \\ 6 \\ 9 \end{matrix} \right\}$	14 Мощность, подаваемая на индуктор (кВт)
Время нагрева (с)	$\left. \begin{matrix} 3 \\ 6 \\ 9 \end{matrix} \right\}$	18 Мощность, подаваемая на индуктор (кВт)	Время нагрева (с)	$\left. \begin{matrix} 3 \\ 6 \\ 9 \end{matrix} \right\}$	22 Мощность, подаваемая на индуктор (кВт)

Рис. 2. Экспериментальная карта параметров обработки.

Микроструктурный анализ

Опытный образец с размерами представлен на рис. 1, на котором также показана микроструктура, предварительно термообработанного образца, демонстрирующая перлит с проэвтектоидной фазой, являющейся одной из составляющих. Двенадцать образцов были получены для исследований, в соответствии с экспериментальной картой, представленной на рис. 2. Для анализа влияния параметров процесса на микроструктуру образцов они были разрезаны на электроискровом станке по своему поперечному сечению на три части. Центральную часть каждого из образцов устанавливали на предметном столике (при температуре 150°C) с помощью фенольной смолы и подвергали полированию алмазной пастой до получения отражающей поверхности. Далее, эти образцы для металлографических исследований травили в свежеприготовленном травителе “Пикраль” (1–2 г пикриновой кислоты и 10 мл этанола) и в Нитале (100 мл этанола 99%, плюс 10 мл азотной кислоты 65%) [20]. Образцы исследовали с помощью металлографического микроскопа (IMM 901, Турция) и растрового электронного микроскопа (Quanta 200S).

Электрохимический тест

Для оценки коррозионной стойкости ИЗ-образцов были использованы количественные данные, полученные с помощью Потенциостата (Самгу, США). Испытуемые образцы длиной 10 мм разрезали вдоль по всей длине образца, как показано на рис. 1б, припаивали проволоку для получения электрического соединения и фиксировали одну из поверхностей образца эпоксидной смолой. Шлифовка и полировка были осуществлены с использованием алмазной суспензии (0.5 мкм) для получения поверхности без царапин. Ультразвуковую обработку поверхностей проводили в этаноле для исключения их загрязнения. Все измерения были сделаны на поперечных сечениях (диаметром $\varnothing \approx 9$ мм) с использованием 1-мольного раствора HCl, относительно потенциала насыщенного хлоридом ртути (HgCl) электрода, выступавшего в качестве электрода сравнения. После стабилизации потенциала открытой цепи до -420 мВ применяли потенциодинамическую поляризацию, в положительном направлении от -0.8 мВ, со скоростью сканирования 1 мВ/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние мощности, подводимой к индуктору, и времени ИЗ на микроструктуру

Термообработка позволяет управлять фазовыми превращениями в стали, и точная информация об оценке количества фазы, ее распределении, размере зерна, частицах выделившихся фаз и других характеристиках структуры образцов, прошедших ТО, зависит от нескольких параметров, которые включают скорость нагрева, температуру, время выдержки, скорость охлаждения и среду закалки [21]. В контексте процесса индукционной закалки наиболее важными параметрами являются мощность и продолжительность индукционного нагрева, обеспечивающие формирование полностью мартенситной структуры для получения высокого значения твердости. Если сталь быстро закаливается до температуры окружающей среды от температуры аустенитизации, ее исходная аустенитная фаза полностью превращается в мартенсит путем бездиффузионного превращения при высоких скоростях охлаждения [22].

Перед проведением упрочняющей обработки важно обеспечить трансформацию всех фаз, образовавшихся в производственном процессе изготовления/деформации изделия, т.е. перлита, избыточного феррита и цементита, в аустенитную фазу за счет надлежащей величины индукционного нагрева. Для отожженного образца, если температура материала поддерживается вблизи A_{c1} , только небольшой процент фазы, потенциально способной к превращению, превращается в аустенит, и при закалке фиксируется пропорциональная доля мартенсита вместе с непревращенными областями [6]. Поэтому в этой работе были выбраны четыре различные мощности индукционного воздействия на материал (10, 14, 18 и 22 кВт) и три различных временных режима (выдержки 3, 6 и 9 с) для изучения их влияния на образование мартенситной фазы. Как ясно из рис. 3а, при мощности 10 кВт и времени воздействия 3 и 6 с никаких заметных изменений с точки зрения мартенситного превращения не наблюдалось, что показало, что эти параметры не подходят для эффективной ИЗ. Было отмечено, что после индукционной обработки конечная микроструктура все еще содержала мягкую перлитную фазу, которая вызывает снижение эксплуатационных характеристик сплава. Из рис. 3а также очевидно, что, несмотря на присутствие непревращенных перлитных колоний, можно было одновременно наблюдать нерастворенные карбиды, что свидетельствовало о том, что при выбранной мощности в 10 кВт не произошло превращения этих фаз в аустенит; поэтому при закалке были зафиксированы перлит и нерастворенные карбиды. Однако при увеличении времени нагрева до 9 с появлялась и мартенситная фаза, как показано на рис. 3в.

На рис. 3г–3е показана микроструктура стали, которая возникала в результате обработки при мощности в 14 кВт и продолжительности индукционного воздействия 3, 6 и 9 с. В ней выявлено образование иглообразной структуры, которую можно охарактеризовать как реечный мартенсит. Перлитная фаза преобразуется в мартенситную структуру. На рис. 3ж–3и показано, что при использовании мощности 18 кВт области первичной фазы испытывали превращение и замещались мартенситной фракцией, которая постепенно увеличивалась по мере увеличения времени нагрева. При 9 с воздействия была получена полностью мартенситная структура, как видно на рис. 3и, со значительной долей грубого мартенсита, как также видно на рис. 3и. В конце концов при мощности в 22 кВт грубая мартенситная структура стала более заметной с увеличением времени нагрева, как показано на рис. 3к–м, что подтверждает полную трансформацию микроструктуры в мартенситную фазу при этой мощности, феррит и цементит не обнаружены. Однако идентификация доли цементита, оставшегося от предыдущей структуры, затруднена, поскольку карбиды очень малы и замаскированы мартенситом. Микроструктура, которая при некотором увеличении выглядит как мартенсит, при более высоких увеличениях может выявить нерастворенные карбиды. После увеличения времени аустенитизации (т.е., при 9 с) структура после закалки продемонстрировала присутствие блоков мартенсита. Помимо мартенсита на рис. 3к–3м можно увидеть остаточный аустенит в виде белых прослоек между огрубленными мартенситными блоками, сохранившегося из-за недостаточного времени превращения и наличия легирующих элементов, которые стабилизируют аустенитную фазу (т.е. Ni, C и т.д.).

Количественная металлография также была выполнена на всех образцах для определения доли мартенсита с помощью программного обеспечения для анализа изображений Olympus GX51. Результаты приведены на рис. 4. Результаты подтверждают, что мартенситная структура начала формироваться при индукционной обработке при 10 кВт, и ее доля возрастала с ростом значений параметров ИЗ. При 10 кВт было получено до 6% мартенсита; около 70% объема претерпело превращение при 14 кВт, и до 80–90% мартенсита образовалось при 18 и 22 кВт, соответственно. Кроме того, для мартенситной структуры оказались характерны два варианта морфологии, а именно, наблюдались реечный и огрубленный мартенсит. При мощности 14 кВт нестабильный аустенит трансформировался в структуру реечного мартенсита, а огрубление мартенситной структуры произошло при мощности 18 кВт и времени индукционного нагрева 9 с. Это огрубление еще

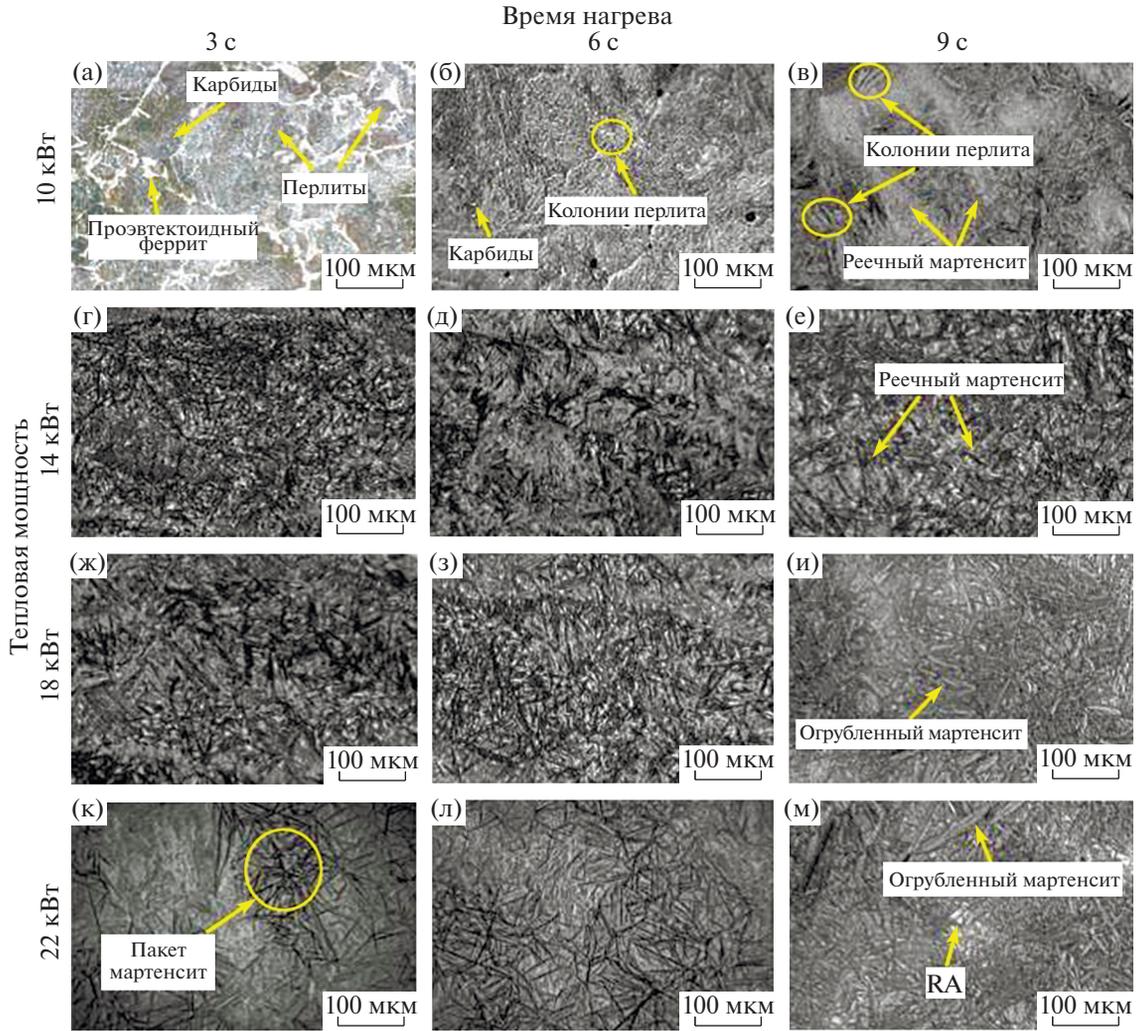


Рис. 3. Микроструктура индукционно упрочненных образцов при различных параметрах обработки. Оптическая металлография.

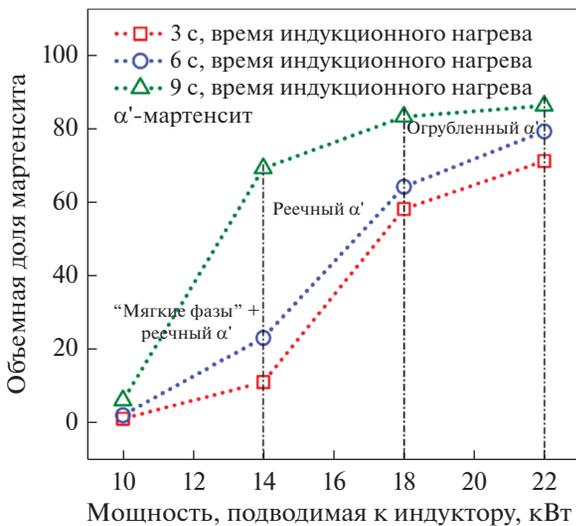


Рис. 4. Объемная доля мартенсита при различных параметрах ИЗ.

больше усилилось при мощности 22 кВт, как показано на рис. 3м.

Для тщательного анализа микроструктурных составляющих, были проведены исследования с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ), чтобы получить подробную информацию о характерных особенностях микроструктуры. Энерго-дисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС) также была проведена для определения природы карбидов, присутствующих в стали. На рис. 5 показаны РЭМ-изображения структуры отдельных образцов, прошедших индукционную обработку; эти снимки указывают на очевидные микроструктурные изменения при критических параметрах обработки. На рис. 5а представлена структура образца, обработанного при мощности в 10 кВт и времени нагрева 6 с. Присутствие карбидов на основе хрома можно установить по изображению на рис. 5а, что под-

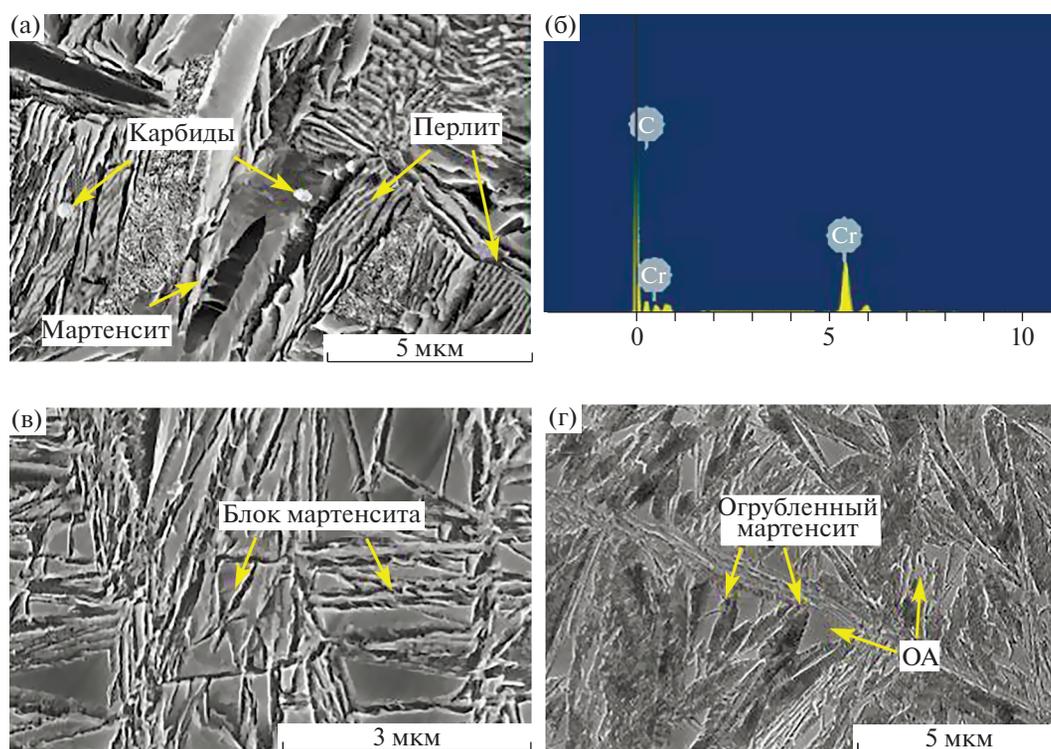


Рис. 5. РЭМ изображения структуры образцов, прошедших ИЗ при различных параметрах: а, б – 10 кВт, 6 с, в – 14 кВт, г – 22 кВт, 9 с.

тверждается результатами, полученными с помощью ЭДС-анализа (см. рис. 5б). Перлитные колонии, как не превращенная фаза из-за неправильно выбранной температуры аустенизации, также были распознаны вместе с реечным мартенситом. По мере увеличения тепловой мощности до 14 кВт наблюдается резкое изменение микроструктуры, сопровождающееся образованием реечного мартенсита, который можно видеть в виде игл, отмеченных на рис. 5в. Аналогичным образом при тепловой мощности 22 кВт, но с увеличением времени нагрева (т.е. при 9 с), наблюдалось заметное огрубление реечного мартенсита, как показано на рис. 5г. Присутствие остаточного аустенита также видно на рис. 5в и 5г, как прослойки. Результаты, полученные с помощью РЭМ, подтверждают предположения, выдвинутые на основании оптической металлографии.

Как сообщалось ранее, в легированной стали этого типа превращение фазы в аустенит зависит от растворения карбидов и от присутствия других легирующих элементов, таких как С, Cr, Ni и Mo, указанных в табл. 1. Таким образом, в выбранной стали полная аустенизация может быть достигнута при высоких значениях мощности и времени нагрева. При низкой мощности углерод и другие легирующие элементы не могут раствориться и в матрице сохраняются остатки не превращенных фаз (например, перлит, феррит и т.д.). Поэтому

для полной аустенизации требуется более высокая температура за счет соответствующего увеличения количества тепла, которое пропорционально мощности, подводимой к индуктору, и времени обработки. Кроме того, наблюдалось характерное изменение морфологии мартенсита при изменении мощности и времени нагрева, что также показано на рис. 5.

Из приведенного выше обсуждения следует, что по мере увеличения значений параметров индукционной закалки, т.е. тепловой мощности и времени индукционной обработки, количество мартенсита в микроструктуре увеличивается. Исследование показало, что оптимальными параметрами процесса для достижения полностью мартенситной структуры в подвергнутой ИЗ стали являются использование мощности более 14 кВт и времени нагрева от 6 до 9 с.

Взаимосвязь между микротвердостью, мощностью и временем нагрева

Из предыдущих исследований видно, что тепловая мощность оказывает значительное влияние на образование аустенита, который, посредством фазового превращения оказывает влияние на мартенситное превращение. Для достижения однородной структуры вся сталь должна пройти цикл двойной оптимизации значений параметров ИЗ – мощно-

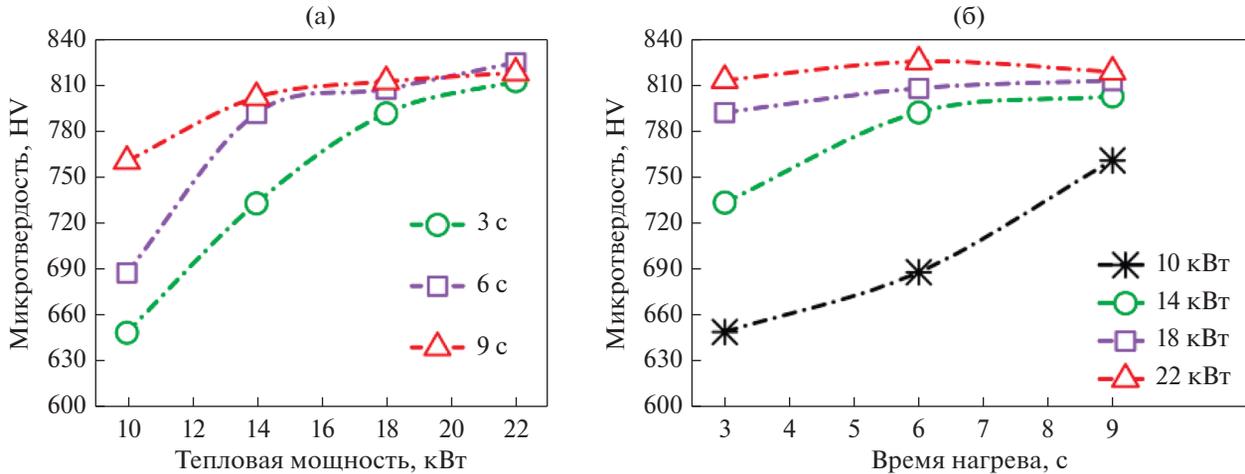


Рис. 6. Изменение микротвердости (а) в зависимости от мощности, подводимой к индуктору, и (б) от времени нагрева в процессе индукционной закалки.

сти и продолжительности воздействия. В этом исследовании влияние времени нагрева и тепловой мощности на микротвердость кратко представлено на рис. 6а, 6б. Все измерения микротвердости были сделаны в центральной части поперечных сечений ИЗ-образцов, чтобы сделать заключение о глубине индукционной обработки. Как общий вывод из обоих рисунков, значение твердости увеличивается за счет увеличения тепловой мощности и времени индукционного воздействия. На начальных этапах значение твердости резко возрастало с ростом мощности и времени, однако при более высоких значениях параметров ИЗ была зафиксирована тенденция к стабилизации твердости.

На рис. 6а показано изменение микротвердости при различных значениях тепловой мощности. На рис. 6а хорошо видно значительное смещение трех графиков друг относительно друга при мощности 10 кВт и различном времени ИЗ. По мере увеличения мощности все зависимости сближались и в конечном итоге перекрывались при мощности 22 кВт. Это может быть легко объяснено результатами исследования микроструктуры: при высокой тепловой мощности достигается надлежащая температура аустенитизации, и в образцах образуется однородная аустенитная фаза, которая при охлаждении превращается в мартенсит, повышающий твердость стали.

Аналогичная тенденция также прослеживается на рис. 6б. Самая низкая твердость достигается при тепловой мощности 10 кВт из-за “недостаточной” температуры аустенитизации, при которой заметных изменений в микроструктуре не произошло, поэтому образцы сохранили перлитные колонии с некоторым количеством нерастворенных карбидов. Однако при большем времени нагрева, т.е. 9 с, образуется небольшое количество мартенсита, присутствие которого в структу-

ре приводит к повышению значений твердости (рис. 6б). Таким образом, нами сделан вывод, что при использовании времени нагрева 3 с и мощности от 10 до 14 кВт образцы достигли уровня, отвечающего наименьшим значениям твердости, из-за наличия мягких фаз — перлита и феррита [23, 24]. При высокой мощности (от 18 до 22 кВт) и времени ИЗ (от 6 до 9 с) достигается стабилизация значений микротвердости.

Электрохимический анализ

На рис. 7а–7в показаны потенцио-динамические поляризационные кривые, полученные при различных параметрах ИЗ. Из полученных данных видно, что в разных образцах, обработанных при наименьшем времени индукционной закалки (3 с) с различной мощностью, подводимой к индуктору, наблюдался существенно различный ход ПДП кривых (см. рис. 7а). Поведение ПДП кривых изменялось, когда образцы подвергались ИЗ при более продолжительном времени нагрева; в этом случае ПДП кривые сближаются, как это показано на рис. 7б и 7в. На рис. 7а показано, что для времени обработки 3 с, когда мощность, подводимая к индуктору, увеличилась с 10 до 22 кВт, катодная ветвь потенциодинамической кривой переместилась в сторону более отрицательных значений плотности тока, что соответственно повлияло на ее анодную ветвь, а также изменило значения плотности тока коррозии (I_{corr}) и потенциала коррозии (E_{corr}). Подобные изменения поведения катодной и анодной ветвей также имели место и в случае образцов, обработанных в течение 6 и 9 с (рис. 7б и 7в соответственно). Изменение поведения анодной и катодной ветвей было обусловлено электрохимической реакцией в исследуемой стали в среде HCl. Было надежно установ-

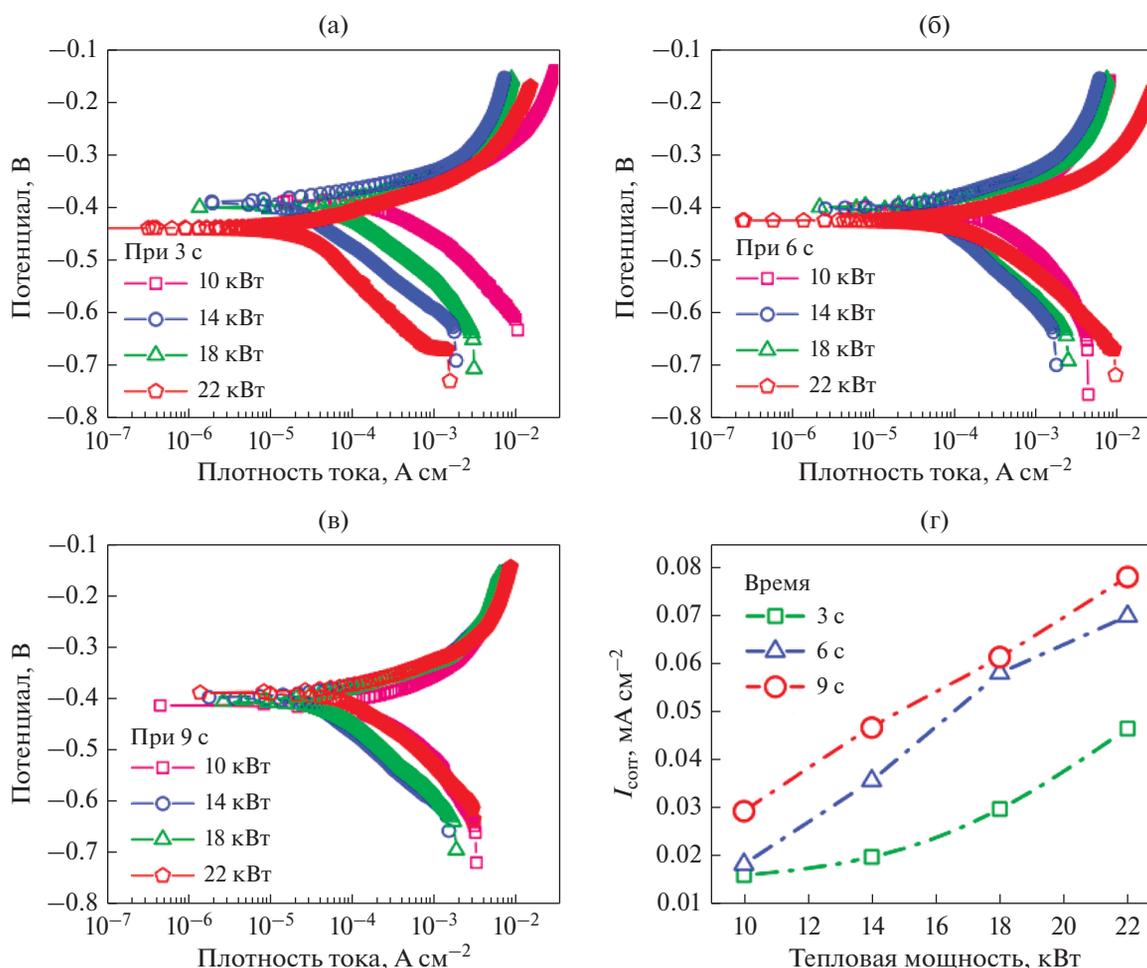
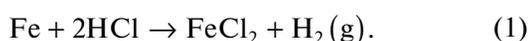
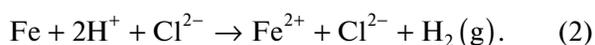


Рис. 7. Потенциодинамические поляризационные кривые при различных параметрах процесса индукционной закалки: а – 3 с, б – 6 с, в – 9 с, и г – поляризационные кривые Тафеля.

лено, что при погружении Fe или его сплавов в среду HCl происходит следующая химическая реакция (1):



Более того, с позиций электрохимии эта реакция (1) может быть представлена как



Окисление $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ происходило на анодной ветви при стандартном восстановительном потенциале -0.440 В, что также наблюдалось в значениях потенциала при разомкнутой цепи в текущих исследованиях, тогда как $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$ происходило на катодной ветви электрода. Таким образом, изменение этих окислительно-восстановительных реакций из-за изменения параметров индукционной закалки привело к изменению значений I_{corr} , полученных и рассчитанных по поляризационным кривым Тафеля, которые представлены на рис. 7г.

На рис. 7г представлена плотность тока коррозии (I_{corr}) индукционно закаленных образцов, обработанных при выбранных экспериментальных параметрах ИЗ. Данные извлечены из результатов потенциодинамического сканирования. Легко заметить, что плотность тока коррозии постепенно возрастает с увеличением мощности, подводимой к индуктору. Образцы, обработанные в течение 3 с, показали самые низкие значения плотности тока коррозии при всех мощностях, что свидетельствует о высокой стойкости к коррозии. Аналогичным образом, образцы, обработанные в течение 6 и 9 с, показали постепенное снижение коррозионных характеристик. Это поведение можно понять, соотнеся его с соответствующими микроструктурами. Образцы после обработки при мощности 10 кВт обладали высокой коррозионной стойкостью благодаря наличию “мягких” фаз (например, перлита), содержание которых уменьшается с увеличением времени ИЗ и образованием мартенситной структуры. (Поскольку перлит при

коррозии материала ведет себя как катодная область, а мартенсит как анодная [15].) Многофазная микроструктура в стали всегда вызывает гальваническую коррозию из-за существования микроячеек. В случае сталей в качестве составляющих фаз выступают перлит и мартенсит, перлит наиболее предпочтителен из-за его высокой способности противостоять коррозии.

Недавние исследования показали, что на коррозионную стойкость влияют природа фаз, их распределение и частицы второй фазы [14, 25, 26]. Во время индукционного нагрева по мере увеличения времени обработки остаточный аустенит стабилизируется, при этом реечный мартенсит обедняется по углероду, и развивается структура огрубленного мартенсита с островками остаточного аустенита (см. рис. 5г). Полученный в результате огрубленный мартенсит и сохранный аустенит снижали коррозионную стойкость стали [12, 14, 27–29]. Таким образом, высокое значение коррозионного тока (I_{corr}), создаваемого “гальваническими элементами” этого типа, и снижение коррозионной стойкости сохранялись из-за возникновения огрубленной мартенситной фазы с увеличением мощности и времени индукционного нагрева. Поэтому для образцов, обработанных при высокой мощности, т.е. 22 кВт, с увеличенным временем обработки, т.е. при 9 с, можно выдвинуть предположение, что тенденция к увеличению значений I_{corr} указывает на наличие грубого мартенсита. При этом образцы, обработанные при мощности от 14 до 18 кВт, показали неизменность морфологии реечного мартенсита без заметного количества остаточного аустенита, что привело к повышению коррозионной стойкости стали при отсутствии или наличии незначительной доли микроячеек. Хотя в этом случае наблюдалось небольшое снижение твердости из-за более низкой объемной доли мартенсита [14–16, 25]. Кроме того, содержание углерода также влияет на скорость коррозии, поскольку в различных коррозионно-активных средах высокоуглеродистые фазы более стабильны и устойчивы, чем низкоуглеродистые фазы [14, 30]. Таким образом, грубая мартенситная структура менее устойчива, чем реечный мартенсит, из-за диффузии атомов углерода при высокой мощности, подводимой к индуктору, и при увеличении времени обработки.

Микроструктурный анализ после проведения коррозионных тестов

Микроструктуры корродированных образцов после испытания на потенциодинамическую поляризацию также анализировали для получения подробной информации о коррозионных характеристиках сплава при выбранных параметрах об-

работки. На рис. 8а–8м показаны микроструктуры корродированных образцов сразу после поляризационных испытаний Тафеля. На рис. 8а–8е представлено образование ямок от питтинговой коррозии при тепловой мощности 10 и 14 кВт и времени нагрева от 3 до 9 с. Интенсивность коррозии можно легко оценить по соответствующим микроструктурам. По мере увеличения мощности и времени индукционного нагрева коррозионные ямки начинают зарождаться, и их размер постепенно увеличивается. После ИЗ при более высоких мощности и времени, образование коррозионных ямок становилось более интенсивным, происходило слияние небольших ямок, что приводило к их расширению, как показано на рис. 8к–8м.

Следовательно, можно сделать вывод, что доля мартенсита увеличивается с постепенным увеличением значений параметров ИЗ, и в конечном итоге коррозионные характеристики сплава ухудшаются. Кроме того, также интересно отметить, что коррозионная стойкость сплава ухудшалась, когда в сплаве формировалась грубая мартенситная структура (см. рис. 3м и рис. 5г), а при образовании структуры реечного мартенсита коррозионные характеристики сплава значительно улучшались благодаря более низкой величине плотности тока коррозии, что видно из рис. 7г. Кроме того, высокая твердость была также достигнута при мощности 14 кВт и времени нагрева 9 с (см. рис. 6а и 6б). Это указывает на то, что лучшие коррозионные характеристики, а также оптимальные механические свойства могут быть получены при использовании мощности, подводимой к индуктору, 14 кВт и времени индукционного нагрева 6–9 с.

ВЫВОДЫ

Мощность, подводимая к индуктору, и продолжительность нагрева являются очень эффективными параметрами, знание которых необходимо при моделировании процесса индукционной закалки материала и для получения требуемых свойств. Варьированием уровня мощности и времени индукционного нагрева можно достичь надлежащей температуры аустенитизации. Таким образом, данное экспериментальное исследование изучает вопросы реакции стали DIN 42CrMo₄ (1.7225) на индукционную закалку при разных значениях параметров воздействия на материал и отвечает на следующие основные вопросы:

1. Микротвердость индукционно закаленных образцов постепенно повышалась с увеличением мощности и времени индукционной обработки. Однако резкое возрастание значений твердости наблюдается при более высоких мощности и времени нагрева за счет образования максимальной объемной доли мартенсита. Поэтому при исполь-

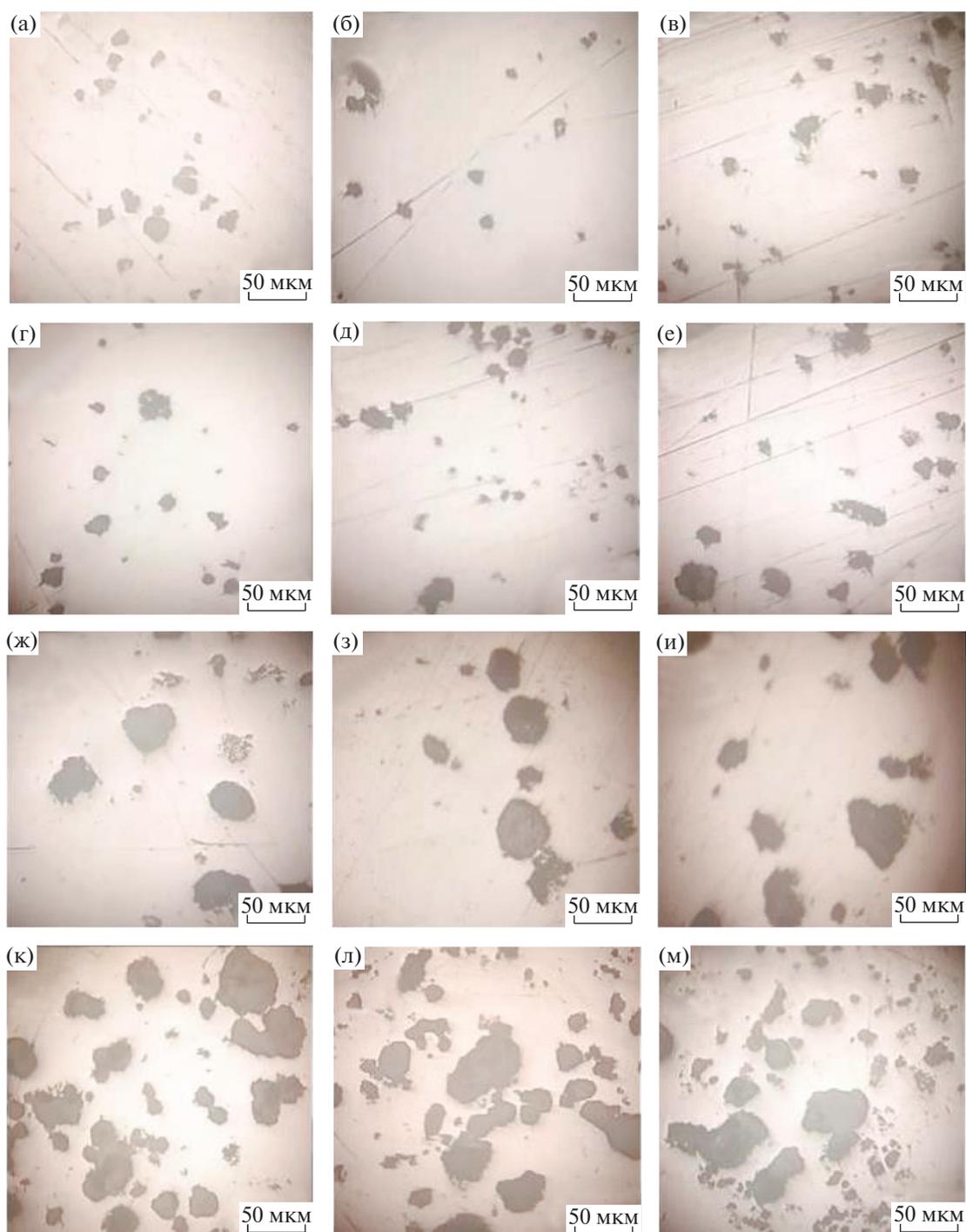


Рис. 8. Изменение интенсивности образования коррозионных ямок при изменении параметров индукционного упрочнения: а–в – 10 кВт, г–е – 14 кВт, ж–и – 18 кВт, к–м – 22 кВт; а, г, ж, к – 3 с, б, д, з, л – 6 с, в, е, и, м – 9 с.

зовании мощности, подводимой к индуктору, в диапазоне 18–22 кВт и времени нагрева от 6 до 9 с, было получено большое количество мартенсита в стали DIN 42CrMo₄ и достигнуто высокое значение твердости материала.

2. Образование коррозионных ямок стало серьезным отличием материала после ИЗ при высоких экспериментальных значениях, что указывало на ухудшение коррозионных характеристик сплава. При изменении мощности от 14 до 18 кВт,

произошло изменение в характере формирования ямок.

3. В целом коррозионная стойкость индукционно закаленных образцов снижалась по мере того, как микроструктура трансформировалась в структуру с высокой объемной долей мартенсита. Но исследование показало, что морфология мартенсита сыграла решающую роль в коррозионных характеристиках сплава; было обнаружено, что структура реечного мартенсита обладает большей коррозионной стойкостью по сравнению с огрубленным мартенситом, с незначительным различием в величине твердости в пользу последнего.

4. Высокая твердость и лучшая коррозионная стойкость были получены при мощности 14 кВт и времени нагрева от 6 до 9 с, что указывает на оптимальные параметры обработки для стали DIN 42CrMo₄ (1.7225).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rudnev V., Loveless D., Cook R.L.* Handbook of induction heating. CRC press, 2017.
2. *Semiatin S.* Elements of induction heating: design, control, and applications. ASM International, 1988.
3. *Revilla C., López B., Rodriguez-Ibabe J.* Carbide size refinement by controlling the heating rate during induction tempering in a low alloy steel // *Mater. & Design.* 2014. V. 62. P. 296–304.
4. *Prisco U.* Case microstructure in induction surface hardening of steels: an overview. // *Intern. J. Advan. Manufact. Techn.* 2018. V. 98. № 9–12. P. 2619–2637.
5. *Akinay Y., Hayat F.* The influence of the heat treatment on mechanical and microstructure properties of Fe–Mn–C high-manganese steel // *Kovove Mater.* 2016. V. 54. P. 91–96.
6. *Li H., He L., Gai K., Jiang R., Zhang C., Li M.* Numerical simulation and experimental investigation on the induction hardening of a ball screw // *Mater. & Design.* 2015. V. 87. P. 863–876.
7. *Yin F., Hua L., Mao H., Han X.* Constitutive modeling for flow behavior of GCr15 steel under hot compression experiments // *Mater. & Design.* 2013. V. 43. P. 393–401.
8. *Cao Y.J., Sun J.Q., Ma F., Chen Y.Y., Cheng X.Z., Gao X., Xie K.* Effect of the microstructure and residual stress on tribological behavior of induction hardened GCr15 steel // *Tribology International.* 2017. V. 115. P. 108–115.
9. *Gao K., Qin X., Wang Z., Zhu S.* Effect of spot continual induction hardening on the microstructure of steels: Comparison between AISI 1045 and 5140 steels // *Materials Science and Engineering: A.* 2016. V. 651. P. 535–547.
10. *Kim M., Rhee K.Y., Paik Y.N., Hong J.S., Ham Y.S.* Experimental investigation on the mechanical behavior of high-frequency induction-hardened mild carbon, SPS5 steel // *Mater. Sci. Eng.: A.* 2008. V. 485. № 1–2. P. 31–38.
11. *Coupard D., Palin-luc T., Bristiel P., Ji V., Dumas C.* Residual stresses in surface induction hardening of steels: Comparison between experiment and simulation // *Mater. Sci. Eng.: A.* 2008. V. 487. № 1–2. P. 328–339.
12. *Guo Y.-B., Li C., Liu Y.-C., Yu L.-M., Ma Z.-Q., Liu C.-X., Li H.-J.* Effect of microstructure variation on the corrosion behavior of high-strength low-alloy steel in 3.5 wt % NaCl solution // *Intern. J. Minerals, Metal., Mater.* 2015. V. 22. № 6. P. 604–612.
13. *Katiyar P.K., Behera P.K., Misra S., Mondal K.* Comparative Corrosion Behavior of Five Different Microstructures of Rebar Steels in Simulated Concrete Pore Solution with and Without Chloride Addition // *J. Mater. Eng. Perform.* 2019. V. 28. № 10. P. 6275–6286.
14. *Handoko W., Pahlevani F., Sahajwalla V.* Enhancing Corrosion Resistance and Hardness Properties of Carbon Steel through Modification of Microstructure // *Materials.* 2018. V. 11. № 12. P. 2404.
15. *Handoko W., Anurag A., Pahlevani F., Hossain R., Sahajwalla V., Privat K.* Effect of selective-precipitations process on the corrosion resistance and hardness of dual-phase high-carbon steel // *Sci. Rep.* 2019. V. 9(1). P. 15631.
16. *Lin C.-H., Lee J.-R., Sheu H.-H., Tsai S.-Y.* Corrosion Resistance and Mechanical Property Enhancement of SPCC Steel Using an Induction Heat Treatment // *Intern. J. Electrochemical Sci.* 2017. V. 12. P. 7965–7976.
17. *Van Bennekom A., Mathews L.M., Tarboton J.N., Robinson F.P.A.* The Effect of Martensite Content on the Corrosion and Mechanical Properties of Dual-phase 12 per cent Cr Steels. /in INFACON 6. Proceedings of the 1st International Chromium Steel and Alloys Congress. Cape Town, Johannesburg, 1992. V. 2. P. 157–163.
18. *Bui H.-T., Hwang S.-J.* Development of barrel heating system in injection molding machine via induction heating // *Rapid Prototyping J.* 2015. V. 21. № 3. P. 244–249.
19. *Simpson P.G.* Induction heating: coil and system design. London: McGraw-Hill, 1960.
20. ASTM E407-07(2015)e1, Standard Practice for Micro-etching Metals and Alloys. West Conshohocken, PA, 2015.
21. *Clarke K.D., Van Tyne C.J., Vigil C.J., Hackenberg R.E.* Induction Hardening 5150 Steel: Effects of Initial Microstructure and Heating Rate // *J. Mater. Eng. and Performance.* 2011. V. 20. № 2. P. 161–168.
22. *Fuhrmann J., Hömberg D., Uhle M.* Numerical simulation of induction hardening of steel // *COMPEL: Int J. for Computation and Maths. in Electrical and Electronic Eng.* 1999. V. 18. № 3. P. 482–493.
23. *Onan M., Baynal K., Ünal H.İ.* Determining the influence of process parameters on the induction hardening of AISI 1040 steel by an experimental design method // *Indian J. Engineering & Materials Sciences.* 2015. V. 22. P. 513–520.
24. *Onan M., Baynal K., Ünal H.İ., Katre F.* Optimization of induction hardened AISI 1040 steel by experimental design method and material characterization analysis / in ASME International Mechanical Engineering Con-

- gress and Exposition American Society of Mechanical Engineers. 2012. P. 1219–1222.
25. *Hafeez M.A., Inam A., Farooq A.* Mechanical and corrosion properties of medium carbon low alloy steel after cyclic quenching and tempering heat-treatments // *Mater. Research Express*. 2020. V. 7. № 1. P. 016553.
26. *Park I.-J., Kim S.-T., Lee I.-S., Park Y.-S., Moon M.B.* A Study on Corrosion Behavior of DP-Type and TRIP-Type Cold Rolled Steel Sheet // *Mater. Trans.* 2009. V. 50. № 6. P. 1440–1447.
27. *Dalmau A., Richard C., Igual–Muñoz A.* Degradation mechanisms in martensitic stainless steels: Wear, corrosion and tribocorrosion appraisal // *Tribology International*. 2018. V. 121. P. 167–179.
28. *Nice P.I., Ueda M.* The Effect of Microstructure and Chromium Alloying Content to the Corrosion Resistance of Low-Alloy Steel Well Tubing in Seawater Injection Service /in *CORROSION 98*. NACE International: San Diego, California, 1998 p. 11.
29. *Monrrabal G., Bautista A., Guzman S., Gutierrez C., Velasco F.* Influence of the cold working induced martensite on the electrochemical behavior of AISI 304 stainless steel surfaces // *J. Mater. Research and Technology*. 2019. V. 8. № 1. P. 1335–1346.
30. *Hao X., Dong J., Nabuk Etim I.-I., Wei J., Ke W.* Sustained effect of remaining cementite on the corrosion behavior of ferrite-pearlite steel under the simulated bottom plate environment of cargo oil tank // *Corrosion Sci.* 2016. V. 110. P. 296–304.

ПОПРАВКА

ПОПРАВКА

DOI: 10.31857/S0015323021110164

В статье “Намагниченность в бислоях сверхпроводник–ферромагнитный металл, вызванная обратным эффектом близости”, опубликованной в № 9, т. 122, 2021 года состав авторов следует читать В. О. Яговцев^a, Н. Г. Пугач^{a, b}, Е.Г. Екомасов^{c, d}, В. А. Озеров^e, Б. Г. Львов^a.