

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 122, номер 7, 2021

---

---

## Электрические и магнитные свойства

Особенности магнитокалорического эффекта вблизи точки фазового перехода II рода в ферромагнетике с биквадратичным обменом

*Е. Е. Кокорина, М. В. Медведев* 675

Энергия и структура двумерных доменных границ во внешнем магнитном поле, перпендикулярном оси легкого намагничивания

*В. С. Семенов* 684

Электрическая поляризация в наноразмерной двухслойной ферромагнитной пленке с комбинированной одноосной и кубической анизотропией в слоях

*Н. В. Шульга, Р. А. Дорошенко* 692

---

## Структура, фазовые превращения и диффузия

Формирование упорядоченной структуры в сплаве Cu–50Pd (ат. %)

*О. С. Новикова, О. В. Антонова, А. Ю. Волков* 698

Инверсия перераспределения азота в аустенитной стали при сверхвысокой пластической деформации

*В. А. Шабашов, К. А. Ляшков, Н. В. Катаева, Л. Г. Коршунов,  
В. В. Сагарадзе, А. Е. Заматовский* 705

Структура и энергия симметричных границ наклона с осью  $\langle 110 \rangle$  в Ni и энергии образования вакансий в границах зерен

*М. Г. Уразалиев, М. Е. Ступак, В. В. Попов* 713

Модель первичной рекристаллизации в чистой меди

*Н. В. Сахаров, В. Н. Чувильдеев* 721

Механохимический синтез порошков сплавов системы Cu–Al и их консолидация методом электроискрового спекания

*Т. Ф. Григорьева, С. А. Петрова, С. А. Ковалева, Д. В. Дудина, И. С. Батраев,  
Т. Ю. Киселева, С. И. Жолудев, С. В. Восмериков, Е. Т. Девяткина, Т. А. Удалова,  
С. Н. Поляков, Н. З. Ляхов* 729

Влияние поверхностной ультразвуковой электроимпульсной ударной обработки на микроструктуру, фазовый состав и микротвердость 3D-напечатанного сплава Ti–6Al–4V

*О. Б. Первалова, А. В. Панин, Е. Н. Боянгин* 737

Влияние формы углерода (фуллерит, графит) на фазовый состав механокомпозитов с железом

*Н. С. Ларионова, Р. М. Никонова, А. Л. Ульянов, В. И. Ладьянов* 745

---

## Прочность и пластичность

Моделирование динамики изменения жаропрочности никелевых сплавов методами машинного обучения

*А. Г. Тягунов, Д. А. Тарасов, О. Б. Мильдер* 754

О текстуре прокатки в ОЦК-металлах – теория текстуры двуосного напряженного состояния и эксперимент	
<i>Ф. Чж. Ся, Х. Б. Сунь, Х. Г. Вэй</i>	760
Оценка роли ванадия и молибдена в изменении кинетики распада аустенита и механических свойств смоделированной зоны перегрева малоуглеродистых ниобийсодержащих сталей	
<i>И. Ю. Уткин, Л. А. Ефименко, В. Ю. Бобринская, О. Е. Капустин</i>	769
Структура и свойства сплава Al–1% Ca–0.5% Fe–0.25% Si–0.5% Zr, полученного литьем в электромагнитный кристаллизатор	
<i>Н. О. Короткова, С. О. Черкасов, В. Н. Тимофеев, А. А. Аксенов</i>	776

---

---

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ  
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.638.5

ОСОБЕННОСТИ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА  
ВБЛИЗИ ТОЧКИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА II РОДА  
В ФЕРРОМАГНЕТИКЕ С БИКВАДРАТИЧНЫМ ОБМЕНОМ

© 2021 г. Е. Е. Кокорина<sup>а</sup>, \*, М. В. Медведев<sup>а</sup>, \*\*

<sup>а</sup>Институт электрофизики УрО РАН, ул. Амундсена, 106, Екатеринбург, 620016 Россия

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

\*\*e-mail: medvedev@iep.uran.ru

Поступила в редакцию 29.10.2020 г.

После доработки 02.02.2021 г.

Принята к публикации 10.02.2021 г.

Исследован магнитокалорический эффект (изменение магнитной энтропии при изотермическом намагничивании  $\Delta S_M(H)$ ) в модели ферромагнетика с билинейным ( $I > 0$ ) и биквадратичным ( $K > 0$ ) обменными взаимодействиями между ближайшими магнитными соседями для той области отношений параметров обмена  $I$  и  $K$ , в которой переход из парамагнитного состояния в магнитоупорядоченное является переходом II рода. В приближении среднего поля получен термодинамический потенциал магнитоупорядоченного состояния, который характеризуется двумя параметрами порядка – дипольным (относительной намагниченностью)  $\sigma_Z$  и квадрупольным  $q_0$ , и рассмотрено температурное и полевое поведение параметров порядка этого ферроквадрупольного состояния вблизи точки Кюри  $T_C$ . Установлено, что показатели степенных зависимостей изменения магнитной энтропии от магнитного поля  $H$  совпадают с показателями степенной зависимости изменения энтропии обычного ферромагнетика только с одним билинейным обменом, т.е. изменение энтропии  $\Delta S_M(T_C, H)$  в точке Кюри  $T_C$  пропорционально  $-H^{2/3}$ , несколько ниже  $T_C$  будет  $\Delta S_M(T < T_C, H) \sim -H$  и выше  $T_C$  имеет место  $\Delta S_M(T > T_C, H) \sim -H^2$ . В то же время коэффициенты перед этими степенными множителями в энтропии существенно зависят от отношений параметров обмена  $I$  и  $K$  – они минимальны при  $K = 0$  и заметно увеличиваются по абсолютной величине при возрастании отношения  $K/I$ , отражая усиление понижения энтропии по мере усиления вклада от биквадратичного обмена.

*Ключевые слова:* магнитокалорический эффект, биквадратичный обмен

DOI: 10.31857/S0015323021070044

1

Магнитокалорические эффекты (МКЭ) в ферро- и ферримагнетиках имеют максимальную величину вблизи температур фазового перехода либо II, либо I рода между магнитоупорядоченным и парамагнитным состояниями [1–3]. Эти эффекты привлекают сейчас большое внимание в связи с перспективами создания охлаждающих устройств без использования жидких хладоносителей [4].

С теоретической точки зрения полевые и температурные зависимости МКЭ – изменения магнитной энтропии при изотермическом намагничивании и изменения температуры при адиабатическом намагничивании – в случаях фазовых переходов II рода довольно хорошо описываются в рамках моделей билинейного гейзенберговского обмена между локализованными магнитными

моментами вида  $IS_1S_2$  [3], где  $I > 0$  – параметр ферромагнитного обменного взаимодействия между спинами  $S_1$  и  $S_2$ . В то же время в рамках модели билинейного обмена на несжимаемой кристаллической решетке не удается получить магнитный фазовый переход I рода типа “порядок–беспорядок”, который экспериментально наблюдается в ряде магнетиков, и поэтому не удается описать связанные с этим переходом изменения термодинамических характеристик, включая и особенности МКЭ.

Проблема объяснения причин появления фазового перехода I рода в магнетиках была отчасти решена Бином и Родбеллом [5], которые предложили дополнительно учесть взаимодействие магнитной подсистемы со сжимаемой кристаллической решеткой и зависимость величины обменных взаимодействий от межатомных расстояний.

Дальнейшее развитие этого подхода в применении к МКЭ позволило описать полевые и температурные закономерности поведения МКЭ в случае магнитного фазового перехода I рода на сжимаемой решетке (см., напр., [6, 7]).

Существует и другая физическая причина возникновения фазового перехода I рода в ферромагнетиках, она имеет чисто магнитную природу и связана с существованием биквадратичного обменного взаимодействия в магнетиках с локализованными спиновыми моментами в случаях величин спинов  $S \geq 1$ . Заметим, что идея существования биквадратичного обмена вида  $K(S_1 S_2)^2$ , где  $K$  – параметр обмена, была впервые высказана Шрёдингером еще в 1941 г., а в последующем она получила микроскопическое обоснование в работе Андерсона [8] и Хуанга и Орбаха [9].

При этом сам параметр биквадратичного обмена  $K$  может быть и положительным, и отрицательным. К настоящему времени заметное влияние биквадратичного обменного взаимодействия на физические свойства магнетиков установлено как в магнитных соединениях с невысокими или умеренными температурами магнитных переходов (например, в халькогенидах европия [10], в мультиферроике  $\text{YMnO}_3$  [11], в сверхпроводящих ферропниктидах [12], в многослойных магнитных гетероструктурах [13], в многочисленных солях и халькогенидах переходных металлов [14]), так и даже в ОЦК-железе с высокотемпературной точкой Кюри  $T_C$  [15].

Дальнейшие исследования магнитных фазовых состояний в модели с одновременным существованием изотропных билинейных и биквадратичных обменов показали, что в зависимости от соотношения параметров билинейного ( $I > 0$ ) и биквадратичного ( $K > 0$ ) обменов при понижении температуры в магнетике возникает либо ферромагнитное (точнее говоря, ферро-квадрупольное, так как наличие двух разных механизмов обмена приводит к появлению двух разных параметров порядка – дипольному и квадрупольному), либо чисто квадрупольное упорядочение [16–26]. При этом ферроквадрупольное состояние с конечной намагниченностью, в свою очередь, в зависимости от отношения параметров обмена  $K/I$ , при понижении температуры может возникать как путем фазового перехода II рода, так и I рода. В целом, общая картина фазовых магнитных состояний [16–26] в этой модели обменных взаимодействий изучена достаточно хорошо, однако вопросы изменения магнитной энтропии в магнитном поле вблизи точек фазовых переходов не были исследованы. Таким образом, модель магнетика с одновременным наличием билинейного и биквадратичного обмена дает возможности изучить и сравнить особенности МКЭ в случаях фазового

перехода как II, так и I рода в рамках единого модельного подхода.

В настоящей работе в рамках приближения среднего поля получено выражение для термодинамического потенциала магнетика с билинейным и биквадратичным обменом между ближайшими магнитными соседями, которое учитывает появление дипольного и квадрупольного параметров порядка, и рассмотрена возможность перехода в такое ферроквадрупольное состояние путем фазового перехода II рода. Затем вблизи точки фазового перехода II рода (точка Кюри  $T_C$ ) исследовано температурное и полевое поведение параметров порядка и на основе этого изучено изменение магнитной энтропии в магнитном поле.

## 2

Гамильтониан магнетика с билинейным и биквадратичным обменным взаимодействием между ближайшими магнитными соседями имеет вид:

$$\tilde{H} = -\frac{1}{2} \sum_{n=1}^N \sum_{\Delta=1}^z \left[ I S_n S_{n+\Delta} + K (S_n S_{n+\Delta})^2 \right] - \mu_0 H \sum_{n=1}^N S_{Zn}. \quad (1)$$

Здесь  $I > 0$  и  $K > 0$ , сумма по  $\Delta$  переходит по  $z$  ближайшим магнитным соседям,  $H$  – магнитное поле вдоль оси  $OZ$ ,  $\mu_0 \equiv g\mu_B$  ( $g$  – фактор Ланде).

Для дальнейших расчетов биквадратичное произведение спинов  $(S_n S_{n+\Delta})^2$  преобразуем к произведению квадрупольных операторов  $Q_n$ , вводя их следующим образом [19, 26]:

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

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

Гамильтониан  $\tilde{H}$  (1) после такого преобразования примет форму [19]:

$$\tilde{H} = -\frac{1}{6} NKz[S(S+1)]^2 - \mu_0 H \sum_{n=1}^N S_{Zn} - \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N \sum_{\Delta=1}^z \left[ \left( I - \frac{1}{2} K \right) S_n S_{n+\Delta} + \frac{1}{2} K \left( \frac{1}{3} Q_{0n} Q_{0,n+\Delta} + \right. \right. \quad (3)$$

$$\left. \left. + Q_{2n} Q_{2,n+\Delta} + \sum_{\alpha\gamma=XY,YZ,ZX} Q_{2n}^{\alpha\gamma} Q_{2,n+\Delta}^{\alpha\gamma} \right) \right].$$

Заметим, что при таком переходе от  $(S_n S_{n+\Delta})^2$  к квадрупольным операторам дополнительно выделяется билинейный член  $S_n S_{n+\Delta}$ , и поэтому параметр билинейного обмена перенормируется по сравнению с гамильтонианом (1).

Исследуем термодинамику модели, вводя приближение среднего поля. Если не конкретизиру-

вать магнитную структуру упорядоченного состояния, то, применив процедуру введения среднего поля ко всем парным произведениям спиновых и квадрупольных операторов соседних узлов, получим гамильтониан среднего поля в виде:

$$\tilde{H}^{MF} = \tilde{C} - \mu_0 H \sum_{n=1}^N S_{Zn} - \left(I - \frac{1}{2}K\right) z \sum_{n=1}^N \sum_{\alpha=X,Y,Z} \sigma_\alpha S_{\alpha n} - \frac{1}{2} K z \sum_{n=1}^N \left( \frac{1}{3} q_0 Q_{0n} + q_2 Q_{2n} + \sum_{\alpha\gamma=XY,YZ,ZX} q_{2n}^{\alpha\gamma} Q_{2n}^{\alpha\gamma} \right), \quad (4)$$

где

$$\tilde{C} = N z \left\{ -\frac{1}{6} K [S(S+1)]^2 + \frac{1}{2} \left(I - \frac{1}{2}K\right) \times \left( \sigma_X^2 + \sigma_Y^2 + \sigma_Z^2 \right) + \frac{1}{4} K \left[ \frac{1}{3} q_0^2 + q_2^2 + \sum_{\alpha\gamma} (q_{2n}^{\alpha\gamma})^2 \right] \right\}. \quad (5)$$

При этом термодинамические средние одноузельных дипольных  $\sigma_\alpha$  и квадрупольных  $q_0, q_2$  и  $q_2^{\alpha\gamma}$  операторов выступают в роли параметров порядка, характеризующих магнитные структуры всех возможных упорядоченных фаз:

$$\sigma_\alpha = \langle S_{\alpha n} \rangle, \quad q_0 = \langle Q_{0n} \rangle, \quad q_2 = \langle Q_{2n} \rangle, \quad q_2^{\alpha\gamma} = \langle Q_{2n}^{\alpha\gamma} \rangle. \quad (6)$$

Рассмотрим теперь только случай ферромагнитного упорядочения вдоль оси  $OZ$  по направлению магнитного поля и ограничимся в дальнейшем случаем спина  $S = 1$ . Тогда волновая функция основного ферромагнитного состояния  $|\Psi_f\rangle$  с параллельным выстраиванием всех спинов вдоль оси  $OZ$  будет иметь вид:

$$\left| \Psi_f \geq \prod_{n=1}^N 1 \right\rangle_n, \quad \text{где } S_{Zn} |1\rangle_n = |1\rangle_n. \quad (7)$$

Поэтому в основном состоянии при  $T = 0$  из всех возможных параметров порядка (6) будут отличны от нуля только два:

$$\begin{aligned} \sigma_Z(T=0) &= \langle \Psi_f | S_{Zn} | \Psi_f \rangle = 1, \\ q_0(T=0) &= \langle \Psi_f | Q_{0n} | \Psi_f \rangle = \\ &= \langle \Psi_f | 3S_{Zn}^2 - 2 | \Psi_f \rangle = 1. \end{aligned} \quad (8)$$

Тогда будем считать, что такое магнитное упорядочение и при конечных температурах  $T \neq 0$  характеризуется только двумя параметрами порядка – дипольным  $\sigma_Z$  и квадрупольным  $q_0$ , а все остальные термодинамические средние (6) равны нулю. Нетрудно также видеть, что параметр порядка  $\sigma_Z = \langle S_{Zn} \rangle$  по своему физическому смыслу является относительной намагниченностью ферромагнитного состояния (на один узел) для спиновой системы с  $S = 1$ .

В результате гамильтониан (4) для ферромагнитной фазы становится равным

$$\begin{aligned} \tilde{H}_f^{MF} &= \sum_{n=1}^N \tilde{H}_f^{MF}(n) = \\ &= \sum_n (\tilde{C}_f(n) - h_f S_{Zn} - h_{q_0} Q_{0n}), \end{aligned} \quad (9)$$

где теперь

$$\tilde{C}_f(n) = z \left[ -\frac{2}{3} K + \frac{1}{2} \left(I - \frac{1}{2}K\right) \sigma_Z^2 + \frac{1}{12} K q_0^2 \right] \quad (10)$$

и где для краткости обозначено

$$h_f = \mu_0 H + \left(I - \frac{1}{2}K\right) z \sigma_Z, \quad h_{q_0} = \frac{1}{6} K z q_0. \quad (11)$$

Тогда термодинамический потенциал (ТДП) магнетика будет равен (на один магнитный атом):

$$\begin{aligned} F_f &= -\beta^{-1} \ln Sp \exp(-\beta \tilde{H}_f^{MF}(n)) = \\ &= \tilde{C}_f(n) - \beta^{-1} \ln [2 \exp(\beta h_{q_0}) \operatorname{ch}(\beta h_f) + \\ &+ \exp(-2\beta h_{q_0})], \quad \beta = 1/k_B T, \end{aligned} \quad (12)$$

и магнитная энтропия  $S_M$  равна

$$\begin{aligned} S_M &= \left[ \langle \tilde{H}_f^{MF}(n) \rangle - F_f \right] / T = \\ &= k_B \{ \ln [2 \exp(\beta h_{q_0}) \operatorname{ch}(\beta h_f) + \\ &+ \exp(-2\beta h_{q_0})] - \beta (h_f \sigma_Z + h_{q_0} q_0) \}. \end{aligned} \quad (13)$$

Уравнения для определения положений точек экстремумов  $F_f$  в пространстве переменных  $\sigma_Z$  и  $q_0$

$$\frac{\partial F_f}{\partial \sigma_Z} = 0, \quad \frac{\partial F_f}{\partial q_0} = 0 \quad (14)$$

дают два самосогласованных уравнения для определения значений  $\sigma_Z$  и  $q_0$ :

$$\begin{aligned} \sigma_Z &= \frac{2 \operatorname{sh} \left\{ \left[ \mu_0 H + \left(I - \frac{1}{2}K\right) z \sigma_Z \right] \right\}}{2 \operatorname{ch} \left\{ \beta \left[ \mu_0 H + \left(I - \frac{1}{2}K\right) z \sigma_Z \right] \right\} + \exp \left( -\frac{1}{2} \beta K z q_0 \right)}, \\ q_0 &= \frac{2 \operatorname{ch} \left\{ \beta \left[ \mu_0 H + \left(I - \frac{1}{2}K\right) z \sigma_Z \right] \right\} - 2 \exp \left( -\frac{1}{2} \beta K z q_0 \right)}{2 \operatorname{ch} \left\{ \beta \left[ \mu_0 H + \left(I - \frac{1}{2}K\right) z \sigma_Z \right] \right\} + \exp \left( -\frac{1}{2} \beta K z q_0 \right)}. \end{aligned} \quad (15)$$

Чтобы выяснить, соответствуют ли значения  $\sigma_z$  и  $q_0$ , находимые из (15), точкам локальных минимумов или максимумов ТДП  $F_f$  при заданных  $T$  и  $H$ , необходимо исследовать знаки вторых производных  $F_f$  по  $\sigma_z$  и  $q_0$ . Условия минимума требуют, чтобы выполнялись неравенства:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 F_f}{\partial \sigma_z^2} &= \left(I - \frac{1}{2}K\right)z \left\{1 - 2\beta \left(I - \frac{1}{2}K\right); \right. \\ &\quad \left. z \frac{2 + \exp(-3\beta h_{q_0}) \operatorname{ch}(\beta h_f)}{[2\operatorname{ch}(\beta h_f) + \exp(-3\beta h_{q_0})]^2} \right\} > 0; \\ \Delta(\sigma_z, q_0) &\equiv \frac{\partial^2 F_f}{\partial \sigma_z^2} \frac{\partial^2 F_f}{\partial q_0^2} - \left(\frac{\partial^2 F_f}{\partial q_0 \partial \sigma_z}\right)^2 = \\ &= -\frac{1}{6}K \left(I - \frac{1}{2}K\right) z^2 [2\operatorname{ch}(\beta h_f) + \\ &\quad + \exp(-3\beta h_{q_0})]^3 D > 0, \end{aligned} \quad (16)$$

где обозначено

$$\begin{aligned} D &= [2\operatorname{ch}(\beta h_f) + \exp(-3\beta h_{q_0})]^3 - \beta z \times \\ &\times [4I - 2K + (2I + 4K) \operatorname{ch}(\beta h_f) \exp(-3\beta h_{q_0}) \times \\ &\quad \times 2\operatorname{ch}(\beta h_f) + \exp(-3\beta h_{q_0})] + \\ &\quad + 6\beta^2 z^2 K \left(I - \frac{1}{2}K\right) \exp(-3\beta h_{q_0}). \end{aligned} \quad (17)$$

Очевидно, что условие  $\Delta(\sigma_z, q_0) = 0$ , решаемое совместно с уравнением (15) для  $\sigma_z(T, H)$  и  $q_0(T, H)$  при фиксированных  $H$ , будет на кривых температурных зависимостей  $\sigma_z(T, H)$  и  $q_0(T, H)$  определять границу между термодинамически устойчивыми значениями  $\sigma_z(T, H)$  и  $q_0(T, H)$ , отвечающими локальным минимумам ТДП, и термодинамически неустойчивым значениям этих же параметров, отвечающих максимумам ТДП.

3

Исследуем поведение параметров порядка  $\sigma_z$  и  $q_0$ , предполагая, что магнитное упорядочение возникает путем фазового перехода II рода. При высоких температурах, считая  $\sigma_z \ll 1$  и  $q_0 \ll 1$ , получим разложение ТДП  $F_f$  (12) в ряд как

$$\begin{aligned} F_f &\approx -\beta^{-1} \ln 3 - \frac{2}{3}Kz + \frac{1}{2} \left(I - \frac{1}{2}K\right) \times \\ &\quad \times z \left[1 - \frac{2}{3}\beta \left(I - \frac{1}{2}K\right) z\right] \times \\ &\quad \times \sigma_z^2 + \frac{1}{12}Kz \left(1 - \frac{1}{3}\beta Kz\right) q_0^2 + \\ &\quad + \frac{1}{36}\beta^3 \left(I - \frac{1}{2}K\right)^4 z^4 \sigma_z^4 - \\ &\quad - \frac{1}{18}\beta^2 K \left(I - \frac{1}{2}K\right)^2 z^3 q_0 \sigma_z^2 - \frac{2}{3}\beta \left(I - \frac{1}{2}K\right) z \sigma_z \mu_0 H. \end{aligned} \quad (18)$$

Из (18) видно, что температура Кюри  $T_C$  определяется как

$$\beta_C^{-1} \equiv k_B T_C = \frac{2}{3} \left(I - \frac{1}{2}K\right) z. \quad (19)$$

Ограничиваясь температурами, близкими к  $T_C$ , и рассматривая относительное отклонение температуры  $T$  от точки Кюри  $T_C$  в виде  $t = (T_C - T)/T_C \ll 1$  как параметр малости, приведем  $F_f$  (18) к виду

$$\begin{aligned} F_f &\approx -\beta^{-1} \ln 3 - \frac{2}{3}Kz - \frac{1}{2} \left(I - \frac{1}{2}K\right) z t \sigma_z^2 + \\ &\quad + \frac{3}{32} \left(I - \frac{1}{2}K\right) z \sigma_z^4 + \frac{K(I-K)}{6(2I-K)} z q_0^2 - \\ &\quad - \frac{1}{8}Kz q_0 \sigma_z^2 - \mu_0 H \sigma_z. \end{aligned} \quad (20)$$

Условия  $\partial F_f / \partial \sigma_z = 0$ ,  $\partial F_f / \partial q_0 = 0$  дают уравнение для определения  $\sigma_z$  и  $q_0$  вблизи  $T_C$ :

$$\begin{cases} \left(I - \frac{1}{2}K\right) z \left(-t \sigma_z + \frac{3}{8}\sigma_z^3\right) - \frac{1}{4}Kz q_0 \sigma_z - \mu_0 H = 0 \\ \frac{I-K}{3(2I-K)} q_0 - \frac{1}{8}\sigma_z^2 = 0. \end{cases} \quad (21)$$

В случае  $H = 0$  решения (21) описывают следующие спонтанные состояния:

1) парамагнитное состояние с

$$\sigma_z = 0, \quad q_0 = 0, \quad (22)$$

которое, как можно убедиться из соотношений (16), термодинамически устойчиво при температурах выше точки Кюри  $T > T_C$  и соотношениях параметров обмена  $I > K$ .

2) магнитное состояние с ненулевыми параметрами порядка

$$\begin{aligned} \sigma_z^2(H=0) &= \frac{16}{3} \left(\frac{I-K}{2I-3K}\right) \left(1 - \frac{T}{T_C}\right), \\ q_0 &= 2 \frac{(2I-K)}{(2I-3K)} \left(1 - \frac{T}{T_C}\right), \end{aligned} \quad (23)$$

которое термодинамически устойчиво при  $T < T_C$  и соотношении параметров обмена  $K/I < \frac{2}{3}$ .

Заметим, что для области значений параметров обмена  $I > K$ ,  $3K > 2I$  (т.е.  $1 > K/I > \frac{2}{3}$ ) также существуют решения с вещественными значениями параметров порядка

$$\begin{aligned} \sigma_z^2(H=0) &= \frac{16}{3} \left(\frac{I-K}{3K-2I}\right) \left(\frac{T}{T_C} - 1\right) > 0, \\ q_0 &= 2 \frac{(2I-K)}{(3K-2I)} \left(\frac{T}{T_C} - 1\right) > 0. \end{aligned} \quad (24)$$

Однако эти решения подразумевают нефизическую картину существования магнитного упорядочения в области температур  $T > T_C$  выше точки Кюри и увеличение параметров порядка при повышении температуры. Можно убедиться, что эти решения отвечают точкам максимумов ТДП и поэтому являются термодинамически неустойчивыми. Таким образом, условия  $0 < K/I < 2/3$  ограничивают область фазовых переходов II рода в ферромагнетике с биквадратичным обменом, а значение  $K/I = 2/3$  дает трикритическую точку на шкале отношений параметров обмена.

В случае конечного магнитного поля  $H \neq 0$  из уравнений (21) следует кубическое уравнение для  $\sigma_Z$ :

$$\sigma_Z^3 - \frac{16}{3} \left( \frac{I-K}{2I-3K} \right) t \sigma_Z - \frac{32}{9} \left( \frac{I-K}{2I-3K} \right) \frac{\mu_0 H}{k_B T_C} = 0. \quad (25)$$

Отсюда при  $t = 0$  (т.е.  $T = T_C$ ) получим

$$\begin{aligned} \sigma_Z(T_C, H) &= 2 \left[ \frac{4}{9} \left( \frac{I-K}{2I-3K} \right) \frac{\mu_0 H}{k_B T_C} \right]^{1/3}, \\ q_0(T_C, H) &= \frac{3(2I-K)}{8(I-K)} \sigma_Z^2(T_C, H) = \\ &= \left( \frac{2}{3} \right)^{1/3} \frac{(2I-K)}{(I-K)^{1/3} (2I-3K)^{2/3}} \left( \frac{\mu_0 H}{k_B T_C} \right)^{2/3}. \end{aligned} \quad (26)$$

Далее, при  $t < 0$  (т.е.  $T > T_C$ ) точное решение кубического уравнения (25) имеет довольно сложный вид (см. [27]):

$$\begin{aligned} \sigma_Z &= \left( \frac{f}{3} \right)^{1/3} \left\{ \left[ \left( \frac{f}{3} |t|^3 + g^2 \right)^{1/2} + g \right]^{1/3} - \right. \\ &\quad \left. - \left[ \left( \frac{f}{3} |t|^3 + g^2 \right)^{1/2} - g \right]^{1/3} \right\}, \end{aligned} \quad (27)$$

где для компактности обозначено

$$f \equiv \frac{16}{3} \left( \frac{I-K}{2I-3K} \right), \quad g \equiv \frac{\mu_0 H}{k_B T_C}.$$

В пределе  $|t|^3 \ll (\mu_0 H / k_B T_C)^2$  решение (27) можно приближенно представить в виде

$$\begin{aligned} \sigma_Z &\approx 2 \left[ \frac{4}{9} \left( \frac{I-K}{2I-3K} \right) \frac{\mu_0 H}{k_B T_C} \right]^{1/3} - \\ &- \frac{4}{3} \left[ \frac{2}{3} \left( \frac{I-K}{2I-3K} \right)^2 \frac{k_B T_C}{\mu_0 H} \right]^{1/3} |t| + \dots, \end{aligned} \quad (28)$$

что при  $|t| \rightarrow 0$  переходит в результат (26). В противоположном пределе  $|t|^3 \gg (\mu_0 H / k_B T_C)^2$  из (27)

получается стандартный результат для  $\sigma_Z$ , пропорциональный линейной восприимчивости:

$$\begin{aligned} \sigma_Z(T > T_C) &\approx \frac{2}{3} \left( \frac{\mu_0 H}{k_B T_C} \right) \times \frac{1}{|t|} = \frac{2}{3} \frac{\mu_0 H}{k_B (T_C - T)}; \\ q_0(T > T_C) &\approx \frac{1}{6} \left( \frac{2I-K}{I-K} \right) \left[ \frac{\mu_0 H}{k_B (T_C - T)} \right]^2. \end{aligned} \quad (29)$$

Наконец, в области магнитного упорядочения при  $t > 0$  увеличение  $\sigma_Z$  в поле  $H$  добавляется к величине спонтанной намагниченности  $\sigma_{Z0}(T)$ . Тогда представим  $\sigma_Z(H, T)$  в виде ряда по степеням  $H$  как

$$\begin{aligned} \sigma_Z(T, H) &= \sigma_{Z0}(T) + \frac{d}{dH} \sigma_Z(T, H) \Big|_{H=0} H + \dots = \\ &= \sigma_{Z0}(T) + \Delta \sigma_Z(T, H) \end{aligned} \quad (30)$$

и ограничимся вычислением поправки  $\Delta \sigma_Z(T, H) \approx \frac{d}{dH} \sigma_Z(T, H) \Big|_{H=0} H$ , линейной по магнитному полю  $H$ . Дифференцируя уравнение (25) по  $H$  и переходя к пределу  $H \rightarrow 0$ , найдем  $d\sigma_Z(H)/dH \Big|_{H=0}$ . В результате получим

$$\begin{aligned} \Delta \sigma_Z(T, H) &\approx \frac{d\sigma_Z(T, H)}{dH} \Big|_{H=0} H \approx \\ &\approx \frac{1}{3} \left( \frac{\mu_0 H}{k_B T_C} \right) \times \frac{1}{t} = \frac{\mu_0 H}{3k_B (T_C - T)}. \end{aligned} \quad (31)$$

Аналогичным образом, учитывая взаимосвязь  $q_0$  и  $\sigma_Z^2(T, H = 0)$  (23), можно получить увеличение квадрупольного параметра порядка  $\Delta q_0$  в магнитном поле при  $T < T_C$ :

$$\begin{aligned} \Delta q_0(T < T_C, H) &\approx \frac{3}{4} \left( \frac{2I-K}{I-K} \right) \sigma_Z(T, H = 0) \times \\ &\times \Delta \sigma_Z(T, H) = \frac{2I-K}{[3(I-K)(2I-3K)]^{1/2}} \times \\ &\times \left[ \frac{\mu_0 H}{k_B \sqrt{T_C (T_C - T)}} \right]. \end{aligned} \quad (32)$$

Учитывая, что разложение  $\sigma_Z(T, H)$  (30) в ряд (для области температур  $T < T_C$ ) подразумевает использование соотношения  $\sigma_{Z0} \gg \Delta \sigma_Z(T, H) \approx \frac{d}{dH} \sigma_Z(T, H) \Big|_{H=0} H$ , получим условие  $t^3 \gg (\mu_0 H / k_B T_C)^2$  на область применимости результата (31), аналогичное условию применимости соотношения (29) для  $\sigma_Z(T, H)$  в области температур  $T > T_C$ .

4

Рассчитаем изменение магнитной энтропии  $\Delta S_M(T, H_f)$  (на один магнитный атом) при изотермическом намагничивании от начального поля  $H_i = 0$  до конечного поля  $H_f$  [3]:

$$\begin{aligned} \Delta S_M(T, H_f) &= \int_0^{H_f} \left( \frac{dm(T, H)}{dT} \right)_H dH = \\ &= \mu_0 \int_0^{H_f} \left( \frac{d\sigma_Z(T, H)}{dT} \right)_H dH. \end{aligned} \quad (33)$$

Для  $T = T_C$ , предварительно продифференцировав кубическое уравнение (25) по  $T$ , получим

$$\frac{d\sigma_Z}{dT} = \frac{\sigma_Z}{T_C - T - \frac{9}{16} \frac{(2I - 3K)}{I - K} T_C \sigma_Z^2(T, H)}, \quad (34)$$

что при  $T \rightarrow T_C$  дает

$$\begin{aligned} \left. \frac{d\sigma_Z}{dT} \right|_{T=T_C} &= -\frac{16}{9} \frac{(I - K)}{2I - 3K} \frac{1}{T_C \sigma_Z(T_C, H)} = \\ &= -\frac{2}{T} \left[ \frac{4(I - K)}{9(2I - 3K)} \right]^{2/3} \left( \frac{k_B T_C}{\mu_0 H} \right)^{1/3}. \end{aligned} \quad (35)$$

Отсюда получаем

$$\Delta S_M(T_C, H_f) = -3k_B \left[ \frac{4(I - K)}{9(2I - 3K)} \frac{\mu_0 H_f}{k_B T_C} \right]^{2/3}. \quad (36)$$

В области  $T > T_C$ , используя (28) и (31), найдем

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_Z(T > T_C)}{dT} &= -\frac{2\mu_0 H}{3k_B(T - T_C)^2}, \\ \Delta S_M(T > T_C, H_f) &= \\ &= -\frac{1}{3} k_B \left[ \frac{\mu_0 H_f}{k_B(T - T_C)} \right]^2. \end{aligned} \quad (37)$$

Наконец, в ферромагнитной области при  $T < T_C$ , где в интервале относительных температур выполняется условие  $t^3 \gg (\mu_0 H_f / k_B T_C)^2$  и где увеличение намагниченности в поле описывается поправкой, линейной по магнитному полю (31), имеет место

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_z(T < T_C)}{dT} &= \frac{d}{dT} \sigma_{z0}(T) + \\ &+ \frac{d}{dT} \Delta \sigma_Z(T, H) = \\ &= -2 \left[ \frac{I - K}{3(2I - 3K) T_C (T_C - T)} \right]^{1/2} + \frac{\mu_0 H}{3k_B(T_C - T)^2}. \end{aligned} \quad (38)$$

Тогда изменение магнитной энтропии будет состоять из двух вкладов с противоположными знаками

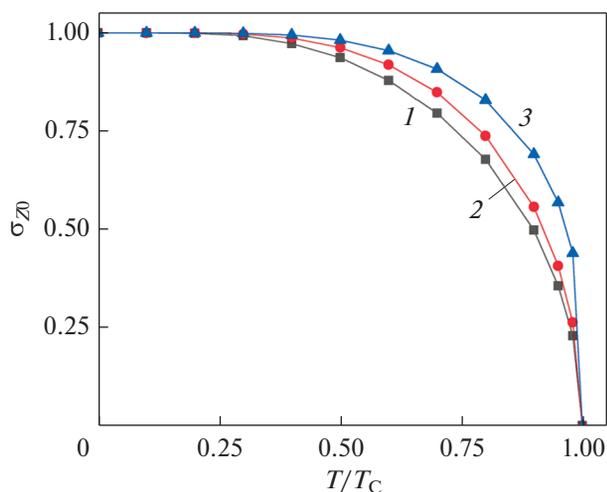
$$\begin{aligned} \Delta S_M(T < T_C, H_f) &= k_B \left\{ -2 \left[ \frac{I - K}{3(2I - 3K)} \right]^{1/2} \times \right. \\ &\times \left. \left( \frac{\mu_0 H_f}{k_B [T_C (T_C - T)]^{1/2}} \right) + \frac{1}{6} \left[ \frac{\mu_0 H_f}{k_B (T_C - T)} \right]^2 \right\} \approx \\ &\approx -2k_B \left[ \frac{I - K}{3(2I - 3K)} \right]^{1/2} \left( \frac{\mu_0 H_f}{k_B [T_C (T_C - T)]^{1/2}} \right), \end{aligned} \quad (39)$$

причем в этой области температур положительным вкладом, квадратичным по магнитному полю, можно пренебречь вследствие вышеупомянутого условия малости  $(\mu_0 H_f / k_B T_C)^2 \ll t^3 = \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^3$ .

Таким образом, в ферроквадрупольное упорядочение в магнетике с дополнительным биквадратичным обменом и двумя параметрами порядка (относительной намагниченностью и квадрупольным) дает те же критические степенные показатели в полевых и температурных зависимостях намагниченности и магнитной энтропии, что получается в теории фазовых переходов II рода в приближении среднего поля для обычного ферромагнетика с одним билинейным гейзенберговским обменом и одним дипольным параметром порядка. Однако важно отметить, что коэффициенты, стоящие в выражениях для намагниченности или энтропии перед полевыми или температурными переменными в степенном виде, теперь существенно зависят от соотношений параметров билинейного  $I$  и биквадратичного обменов  $K$  – они увеличиваются по мере роста отношения  $K/I$  от минимального значения при  $K/I = 0$  и становятся сингулярными в трикритической точке  $K/I = 2/3$ , что знаменует переход в область фазовых переходов I рода.

5

Если с помощью численных расчетов уравнения (15) проследить спонтанное поведение параметров порядка  $\sigma_{z0}$  и  $q_0(H = 0)$  для всего интервала температур от  $T = 0$  до точки Кюри  $T_C$  (19) при разных соотношениях параметров обмена  $K/I$ , то видно следующее. С одной стороны, увеличение параметра биквадратичного обмена  $K$  при фиксированном параметре билинейного обмена  $I$  приводит к понижению температуры Кюри  $T_C$  (19). С другой стороны, в области высоких относительных температур  $t = T/T_C \geq 1/2$  увеличение отношения  $K/I$  ведет к заметному увеличению параметров порядка  $\sigma_{z0}$  и  $q_0(H = 0)$  по срав-

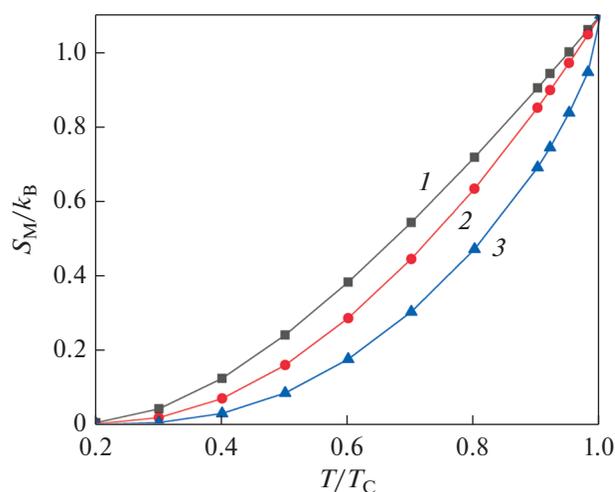


**Рис. 1.** Температурная зависимость спонтанной относительной намагниченности на шкале относительных температур  $t = T/T_C$  (где  $k_B T_C = \frac{2}{3} \left( I - \frac{1}{2} K \right) z$ ) для случаев  $K/I = 0$  (кривая 1),  $K/I = 1/3$  (кривая 2) и  $K/I = 2/3$  (кривая 3).

нению со случаем только одного билинейного обмена ( $K = 0$ ). Это видно из рис. 1, где представлены расчеты  $\sigma_{z0}(t)$  для трех случаев:  $K/I = 0$  – отсутствие биквадратичного обмена,  $K/I = 1/3$  и  $K/I = 2/3$  (для трикритической точки на шкале отношений  $K/I$ ).

Если говорить о роли квадрупольных параметров порядка в термодинамике магнитных систем, то надо иметь в виду, что, вообще говоря, квадрупольный параметр порядка  $q_0 = 3 \langle S_z^2 \rangle - S(S+1)$  существует и в обычной гейзенберговском ферромагнетике с билинейным обменом в случаях спинов  $S \geq 1$ . Однако в отсутствие биквадратичного обмена ( $K = 0$ ) этот параметр не связан динамическим взаимодействием с гамильтонианом магнитной системы, и поэтому он не дает никакого вклада в термодинамику магнетика.

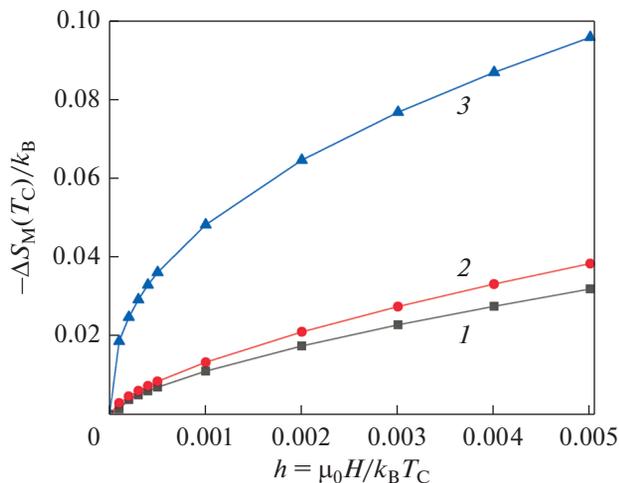
Заметим также, что аналитические результаты для поведения параметров порядка  $q_0$  и  $\sigma_z$  (формулы (23) и (26)) и соответственно изменения энтропии  $\Delta S_M$  (36), (39) получены путем разложения термодинамического потенциала  $F_f$  (12) в ряд по малым значениям  $\sigma_0 \ll 1$  и  $q_0 \ll 1$ , вследствие чего самосогласованные уравнения для  $\sigma_z$  и  $q_0$  (15) были заменены на приближенные кубические уравнения (21) и (25). Поэтому полученные формулы справедливы только в небольшом интервале  $(T_C - T) \ll T_C$  температурных отклонений от точки Кюри  $T_C$ . Кроме того, даже в этом темпе-



**Рис. 2.** Зависимость магнитной энтропии  $S_M/k_B$  в случаях спонтанного упорядочения от относительной температуры  $T/T_C$  для трех значений отношений  $K/I$ , а именно, кривая 1 – для  $K/I = 0$  (отсутствие биквадратичного обмена), кривая 2 – для  $K/I = 1/3$  и кривая 3 – для  $K/I = 2/3$  (трикритическая точка фазовых переходов на шкале отношений  $K/I$ ).

ратурном интервале появляются ограничения на допустимый диапазон отношений параметров обмена  $K/I$ , так как коэффициенты кубического уравнения (25) и соответственно выражения для  $\sigma_z$  и  $q_0$  (23) и (26) содержат опасный множитель  $(2I - 3K)^{-1}$ . Это ведет к расходимости результатов при  $K/I \rightarrow 2/3$  и к безусловному нарушению вблизи трикритической точки  $K/I = 2/3$  исходных ограничений на малость параметров  $\sigma_z \ll 1$  и  $q_0 \ll 1$  даже при  $T \approx T_C$ . Поэтому представляет интерес выяснить в более широком интервале температур и для всего диапазона отношений параметров обмена  $K/I$ , допускающих переход II рода, общий характер дополнительного влияния квадрупольного параметра порядка  $q_0$  и параметра биквадратичного обмена  $K$  на физические свойства магнетика по сравнению со случаем ферромагнетика только с билинейным обменом ( $I \neq 0$ ).

На рис. 2 представлен результат численного расчета температурной зависимости магнитной энтропии  $S_M/k_B$  в области спонтанного магнитного упорядочения  $0 < T < T_C$ , вычисленной по формуле (13) с использованием предварительно рассчитанных параметров порядка  $\sigma_z$  и  $q_0$  из (15) для тех же значений  $K/I$ , что были использованы при расчете спонтанной намагниченности на рис. 1. Видно, что если сравнить ферромагнитное состояние в случае только билинейного обмена



**Рис. 3.** Зависимость изменения магнитной энтропии  $-\Delta S_M(T_C)/k_B$  в точке Кюри  $T_C$  от безразмерного магнитного поля  $h = \mu_0 H / k_B T_C$  для трех случаев отношений параметров обмена: 1) кривая 1 – для  $K/I = 0$  (отсутствие биквадратичного обмена), 2) кривая 2 – для  $K/I = 1/3$  (середина интервала отношений  $K/I$ , допускающего фазовый переход II рода), 3) кривая 3 – для  $K/I = 2/3$  (переход в трикритической точке, на границе интервала отношений  $K/I$  для переходов II рода).

( $K = 0, I \neq 0$ ) и ферроквадрупольные состояния с дополнительным биквадратичным обменом ( $K \neq 0, I \neq 0$ ) при одинаковой температуре Кюри  $T_C$ , то при одинаковом удалении по температуре от  $T_C$  ферро-квадрупольные состояния будут более упорядочены – они имеют более низкую магнитную энтропию.

Наконец, рис. 3 демонстрирует полевую зависимость изменения магнитной энтропии  $\Delta S_M(T_C, H)/k_B$  в точке Кюри  $T_C$ , вычисленную из выражения (13) с использованием  $\sigma_z(T_C, H \neq 0)$  и  $q_0(T_C, H \neq 0)$  из уравнения (15). Видно, что наличие биквадратичного обмена  $K \neq 0$  и квадрупольного параметра порядка  $q_0 \neq 0$  заметно увеличивает абсолютную величину изменения энтропии

Работа частично поддержана проектом РФФИ № 18-02-00281 А.

### 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 // Phys. Reports. 2010. V. 489. P. 89–153.
4. Ram N.R., Prakash M., Naresh U., Kumar N.S., Sar-mash T.S., Subbarao T., Kumar R.J., Kumar G.R., Naidu K.C.B. Review on magnetocaloric effect and materials // J. Supercond. Nov. Magn. 2018. V. 31. P. 1971–1979.
5. Bean C.P., Rodbell D.S. Magnetic disorder as a first-order phase transformation // Phys. Rev. 1962. V. 126. P. 104–115.
6. Валиев Э.З. Энтропия и магнитотепловые эффекты в ферромагнетиках с фазовыми переходами первого и второго рода // ЖЭТФ. 2009. Т. 135. С. 314–321.
7. Валиев Э.З. О соотношении Максвелла в ферромагнетиках и ферримагнетиках // ФММ. 2020. Т. 121. С. 789–793.
8. Anderson P.W. New approach to the theory of superexchange interactions // Phys. Rev. 1959. V. 115. P. 2–11.
9. Huang N.L., Orbach R. Biquadratic superexchange // Phys. Rev. Lett. 1964. V. 12. P. 275–277.
10. Kobler U., Mueller R., Smardz L., Maier D., Fisher K., Olefs B., Zinn W. Biquadratic exchange interaction in the Europium monochalcogenides // Z. Phys. B. 1996. V. 100. P. 497–506.
11. Novak P., Chaplygin I., Seifert G., Gemming S., Lasowski R. Ab-initio calculation of exchange interactions in  $YMnO_3$  // Computational Mater. Sci. 2008. V. 44. P. 79–81.
12. Wysocki A.I., Beloshchenko K.D., Ke L., van Schilf-garde M., Antropov V.P. Biquadratic magnetic interaction in parent ferropnictides // J. Phys.: Conf. Series. 2013. V. 449. O12024.
13. Slonzewski J.C. Origin of biquadratic exchange in magnetic multilayers (invited) // J. Appl. Phys. 1993. V. 73. P. 5957–5962.
14. Kartsev A., Augustin M., Evans R.F.L., Novoselov K.S., Santes E.J.G. Biquadratic exchange interactions in two-dimensional magnets // NPY: Comp. Mater. 2020. 150.
15. Spisak D., Hafner J. Theory of bilinear and biquadratic exchange interactions in iron: bulk and surface // JMMM. 1997. V. 168. P. 257–268.
16. Brown H.A. Heisenberg ferromagnet with biquadratic exchange // Phys. Rev. B. 1971. V. 4. P. 115–121.
17. Sivardiere J., Blume M. Dipolar and quadrupolar ordering in  $S = 3/2$  Ising systems // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. P. 1126–1134.
18. 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.
19. Chen H.H., Levy P.M. Dipole and quadrupole phase transitions in spin-1 models // Phys. Rev. B. 1973. V. 7. P. 4267–4284.
20. Мамеев В.М. Квантовый квадрупольный магнетизм и фазовые переходы в присутствии биквадратичного обмена // ЖЭТФ. 1974. Т. 65. P. 1626–1636.

21. *Матвеев В.М.* Неколлинеарные структуры, фазовые переходы и метамагнетизм при биквадратичном обмене // ФТТ. 1974. Т. 16. Р. 1635–1643.
22. *Барьяхтар В.Г., Ганн В.В., Яблонский Д.А.* К теории магнитоупорядоченных кристаллов с биквадратичным обменным взаимодействием // ФТТ. 1975. Т. 17. Р. 1744–1748.
23. *Brown H.A.* Biquadratic exchange and first-order ferromagnetic phase transitions // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. P. 4725–4727.
24. *Chakraborty K.G.* Phase transitions in a Heisenberg ferromagnet in the presence of biquadratic exchange: isotropic case // J. Phys. C: Solid St. Phys. 1976. V. 9. P. 1499–1509.
25. *Матвеев В.М.* Перестройка квантового квадрупольного упорядочения в магнитном поле // ФТТ. 1983. Т. 25. С. 3655–3664.
26. *Вальков В.В., Мацулева Г.Н., Овчинников С.Г.* Влияние сильного кристаллического поля на спектральные свойства магнетиков с биквадратичным обменом // ФТТ. 1989. Т. 31. С. 60–67.
27. *Корн Г., Корн Т.* Справочник по математике. М.: Наука. Физматлит. 1973, 632 с.

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 532.782:539.216.2:537.622.4

# ЭНЕРГИЯ И СТРУКТУРА ДВУМЕРНЫХ ДОМЕННЫХ ГРАНИЦ ВО ВНЕШНЕМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ, ПЕРПЕНДИКУЛЯРНОМ ОСИ ЛЕГКОГО НАМАГНИЧИВАНИЯ

© 2021 г. В. С. Семенов\*

Институт проблем управления им. В.А. Трапезникова РАН, ул. Профсоюзная, 65, Москва, 117997 Россия

\*e-mail: vsemssem@mail.ru

Поступила в редакцию 25.11.2020 г.

После доработки 12.02.2021 г.

Принята к публикации 16.02.2021 г.

На основе микромагнитного моделирования исследована энергия и структура двумерных доменных границ под действием внешнего магнитного поля, направленного перпендикулярно оси легкого намагничивания пленки. Детально рассмотрены переходы структуры доменной границы: с ростом внешнего поля переход одновихревой  $180^\circ$  ДГ Блоха в промежуточную двумерную ДГ Нееля и при снятии внешнего поля переход в  $180^\circ$  двухвихревую структуру.

*Ключевые слова:* микромагнитное моделирование, внешнее магнитное поле, эффективное поле, одно- двух- вихревая двумерная доменная граница

DOI: 10.31857/S0015323021070093

### ВВЕДЕНИЕ

В работах [1, 2] было показано, что в тонких магнитных пленках типа пермаллоя существуют двумерные доменные границы (ДГ) с вихревым распределением намагниченности. С момента появления этих работ и по настоящее время происходит интенсивное исследование статических и динамических свойств распределения намагниченности в таких ДГ на основе численного решения уравнений микромагнетизма [3]. Вопросы динамики и перестройки доменных границ с вихревой структурой в магнитных пленках с плоскостной анизотропией при действии внешнего магнитного поля, направленного вдоль оси легкого намагничивания (ОЛН), представлены в обзорах [4, 5] и в работах [6–10].

В работах [11–14] было показано, что при приложении внешнего магнитного поля, направленного поперек ОЛН, одновихревое распределение намагниченности ДГ переходит в двухвихревое распределение. Изменение энергии и двумерной структуры ДГ под действием поперечного поля изучено недостаточно.

Цель данной работы – исследование энергии и структуры двумерных доменных границ Блоха под действием внешнего магнитного поля, направленного поперек ОЛН.

### ЭНЕРГИЯ ДОМЕННОЙ ГРАНИЦЫ

Рассмотрим тонкую магнитную пленку толщиной  $2D$  с ОЛН, совпадающей с осью  $z$  прямоугольной системы координат. Координаты  $x$  и  $z$  прямоугольной системы координат расположены в плоскости пленки, ось  $y$  перпендикулярна поверхности пленки.

Внешнее магнитное поле  $H_\perp$ , приложенное перпендикулярно ОЛН, приводит к повороту намагниченности в доменах. ДГ разделяет два домена с направлениями намагниченности  $\alpha$  для левого домена и  $180^\circ - \alpha$  для правого домена. Изменение намагниченности в такой промежуточной ДГ изменяется на полный угол  $180^\circ - 2\alpha$ , при этом положение ДГ остается неизменным и направлено вдоль ОЛН. Равновесный угол отклонения намагниченности в доменах от ОЛН определяется из равенства

$$\sin \alpha = H_\perp / H_K, \quad (1)$$

где  $H_K = 2K/M_S$  – поле анизотропии ( $K$  – константа анизотропии,  $M_S$  – намагниченность насыщения пленки).

В области ДГ ( $-R \leq x \leq R$ ,  $-D \leq y \leq D$ ) двумерное распределение намагниченности определяется изменением вектора намагниченности  $\mathbf{M} = M_S \mathbf{m} = M_S(m_x(x, y)\mathbf{i} + m_y(x, y)\mathbf{j} + m_z(x, y)\mathbf{k})$ . Для исследования промежуточных ДГ за исходное состояние берем двумерную  $180^\circ$  ДГ Блоха с

направлениями намагниченности в соседних доменах:

$$m_x(x = \mp R, y) = 0, \quad m_y(x = \mp R, y) = 0; \\ m_z(x = \mp R, y) = \mp 1.$$

Граничные условия для промежуточной ДГ принимают вид:

$$m_x(x = \mp R, y) = \sin \alpha, \quad m_y(x = \mp R, y) = 0; \\ m_z(x = \mp R, y) = \mp \cos \alpha. \quad (2)$$

Равновесное состояние ДГ определяется минимумом полной энергии на единицу длины  $E = E_A + E_K + E_S + E_H$ , где  $E_A$  – обменная энергия,  $E_K$  – энергия анизотропии,  $E_S$  – магнитостатическая энергия,  $E_H$  – энергия во внешнем магнитном поле.

Обменная энергия на единицу длины

$$E_A = A \int_{-R}^R dx \int_{-D}^D [(\nabla m_x)^2 + (\nabla m_y)^2 + (\nabla m_z)^2] dy, \quad (3)$$

где  $A$  – обменная константа.

Энергия анизотропии на единицу длины

$$E_K = K \int_{-R}^R dx \int_{-D}^D (m_x^2 + m_y^2 - \sin^2 \alpha) dy. \quad (4)$$

Магнитостатическая энергия определяется как взаимодействие объемных  $\rho_m(x, y)$  и поверхностных магнитных зарядов  $\sigma_m(x, y = D)$ ;  $\sigma_m(x, y = -D)$  с магнитным скалярным потенциалом  $\phi_m(x, y)$ , образованным этими зарядами:

$$E_S = \frac{1}{2} \int_{-R}^R dx \int_{-D}^D \rho_m(x, y) \phi_m(x, y) dy + \frac{1}{2} \times \\ \times \int_{-R}^R dx \int_{-D}^D \sigma_m(x, y = D) \phi_m(x, y) dy + \frac{1}{2} \times \\ \times \int_{-R}^R dx \int_{-D}^D \sigma_m(x, y = -D) \phi_m(x, y) dy. \quad (5)$$

Магнитный скалярный потенциал

$$\phi_m(x, y) = - \int_{-R}^R \int_{-D}^D \rho_m(x', y') \ln [(x - x')^2 + (y - y')^2] dx' dy' - \\ - \int_{-R}^R \sigma_m(x', y' = D) \ln [(x - x')^2 + (y - D)^2] dx' - \\ - \int_{-R}^R \sigma_m(x', y' = -D) \ln [(x - x')^2 + (y + D)^2] dx'. \quad (6)$$

Объемные магнитные заряды

$$\rho_m(x, y) = -M_S \left( \frac{\partial m_x(x, y)}{\partial x} + \frac{\partial m_y(x, y)}{\partial y} \right) \quad (7)$$

и поверхностные магнитные заряды

$$\sigma_m(x, y = D) = M_S m_y(x, y = D), \\ \sigma_m(x, y = -D) = M_S m_y(x, y = -D). \quad (8)$$

Энергия ДГ во внешнем поле

$$E_H = -M_S H_{\perp} \int_{-R}^R dx \int_{-D}^D (m_x - \sin \alpha) dy. \quad (9)$$

В данной работе в качестве характеристик полной энергии и ее составляющих использованы безразмерные величины: отношение полной энергии на единицу длины и ее составляющих к обменной константе  $A$ , имеющей ту же размерность:  $\omega = E/A$ ,  $\omega_A = E_A/A$  и т.д. Тогда полная энергия ДГ:

$$\omega = \omega_A + \omega_K + \omega_S + \omega_H. \quad (10)$$

### ЧИСЛЕННЫЙ РАСЧЕТ

Определение двумерного распределения намагниченности ДГ основано на проведении численных расчетов статического уравнения Брауна [3]:

$$\mathbf{m} \times \mathbf{H}_{\text{eff}} = 0, \quad (11)$$

где  $\mathbf{m} = m_x(x, y)\mathbf{i} + m_y(x, y)\mathbf{j} + m_z(x, y)\mathbf{k}$  – единичный вектор и  $\mathbf{H}_{\text{eff}} = H_{\text{eff}x}\mathbf{i} + H_{\text{eff}y}\mathbf{j} + H_{\text{eff}z}\mathbf{k}$  – эффективное поле. Составляющие эффективного поля имеют вид:

$$H_{\text{eff}x} = \frac{2A}{M_S} \nabla^2 m_x - H_K m_x + H_x + H_{\perp}, \\ H_{\text{eff}y} = \frac{2A}{M_S} \nabla^2 m_y - H_K m_y + H_y, \\ H_{\text{eff}z} = \frac{2A}{M_S} \nabla^2 m_z. \quad (12)$$

Магнитные поля  $H_x$  и  $H_y$  в (12) определяются из выражения (6) для магнитного скалярного потенциала:

$$H_x(x, y) = -\partial \phi_m(x, y) / \partial x, \\ H_y(x, y) = -\partial \phi_m(x, y) / \partial y.$$

Для вычисления составляющих эффективного поля (12) численным методом непрерывное изменение намагниченности  $\mathbf{M} = M_S \mathbf{m}(x, y)$  заменяется дискретным распределением  $\mathbf{M}(I, J) = M_S \mathbf{m}(I, J)$ . Вся область ДГ делится на  $N_x \times N_y$  бесконечных призм, параллельных ОЛН, шириной  $\Delta = 2D/N_y$ .

Граничные условия для боковых секущих плоскостей ДГ ( $I = 1, I = N_x + 1$ ) и по всей толщине пленки ( $1 \leq J \leq N_y + 1$ ):

$$\begin{aligned} m_x(1, J) = m_x(N_x + 1, J) = \sin \alpha, \quad m_y(1, J) = \\ = m_x(N_y + 1, J) = 0, \quad m_z(1, J) = -\cos \alpha, \quad (13) \\ m_z(N_x + 1, J) = \cos \alpha. \end{aligned}$$

Для выполнения граничных условий на поверхностях ДГ  $\partial \bar{m} / \partial y = 0$  ( $J = 1, J = N_y + 1$ ) по всей ширине ДГ ( $1 \leq I \leq N_x + 1$ ) используем следующие условия:

$$\mathbf{m}(I, 1) = \mathbf{m}(I, 2); \quad \mathbf{m}(I, N_y + 1) = \mathbf{m}(I, N_y). \quad (14)$$

При равновесном состоянии (в идеальном случае) направление эффективного поля  $\mathbf{H}_{\text{eff}}(I, J)$  должно совпадать с направлением вектора  $\mathbf{m}(I, J)$  для каждого значения  $I, J$  в области поиска  $2 \leq I \leq N_x; 2 \leq J \leq N_y$ . Для определения равновесного состояния вектора  $\mathbf{m}(I, J)$  численным способом, согласно методу [1], находим нормализованное эффективное поле  $\mathbf{h} = \mathbf{H}_{\text{eff}} / |\mathbf{H}_{\text{eff}}|$ . Разница  $\epsilon(I, J) = |\mathbf{h}(I, J) - \mathbf{m}(I, J)|$  является мерой несовпадения нормализованного эффективного поля с истинным направлением намагниченности для данного значения  $(I, J)$ . Значение  $\mathbf{m}(I, J)$  заменяется найденным значением  $\mathbf{h}(I, J)$ . После прохождении полного цикла вычислений ( $2 \leq I \leq N_x; 2 \leq J \leq N_y$ ) определяются направляющие косинусы  $\mathbf{m}(I, J)$ , полная энергия ДГ и ее составляющие, а также максимальное значение  $\epsilon_{\text{max}}(I, J)$  из массива  $\epsilon(I, J)$ . Далее эти циклы расчетов повторяются до тех пор, пока значение  $\epsilon_{\text{max}}(I, J)$  станет меньше  $1 \times 10^{-4}$ , и при дальнейших повторениях циклов значение  $\epsilon_{\text{max}}(I, J)$  приходит в насыщение и изменяется только в 5-м и далее знаках после запятой.

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Вычисления были выполнены для тонкой магнитной пленки типа пермаллоя с обменной константой  $A = 10^{-6}$  эрг/см, константой анизотропии  $K = 10^3$  эрг/см<sup>3</sup>, намагниченностью насыщения  $M_S = 800$  Гс и толщиной пленки  $2D = 100$  нм.

В данной работе, как и в [1], берем  $N_x = 200, N_y = 40$ . Толщина слоя  $\Delta = 2D/N_y = 2.5$  нм.

Для получения исходного двумерного распределения намагниченности ДГ Блоха для направляющих косинусов используем одномерные зависимости:

$$\begin{aligned} m_{x1}(x) &= \cos \varphi \cos(\pi x / 2R); \\ m_{y1}(x) &= \sin \varphi \cos(\pi x / 2R); \quad (15) \\ m_{z1}(x) &= \cos(\pi x / 2R), \end{aligned}$$

где угол  $\varphi$  изменяется от  $0^\circ$  до  $360^\circ$ .

Далее одномерные зависимости (15) подставляем в двумерные распределения направляющих косинусов:

$$\begin{aligned} m_{x0}(x, y) = m_{x1}(x); \quad m_{y0}(x, y) = m_{y1}(x); \\ m_{z0}(x, y) = m_{z1}(x). \quad (16) \end{aligned}$$

Направляющие косинусы (16) служат в качестве исходных зависимостей при решении уравнения Брауна (11) совместно с выражениями для составляющих эффективного поля (12) и граничных условий (13) и (14). При изменении угла  $\varphi$  от  $0^\circ$  до  $360^\circ$  были получены четыре различных одновихревых двумерных распределения намагниченности  $180^\circ$  ДГ Блоха (рис. 1). Эти четыре различных распределения можно сгруппировать в две пары: 1) в середине пленки ( $y = 0$ ) намагниченность направлена вверх (рис. 1а, 1б) или направлена вниз (рис. 1в, 1г); 2) каждую пару можно характеризовать различным направлением вращения намагниченности (вихрь): левый вихрь, когда вращение намагниченности происходит против часовой стрелки (рис. 1а, 1в) и правый вихрь, когда вращение намагниченности происходит по часовой стрелке (рис. 1б, 1г).

В области ДГ существует линия перехода  $x_0(y)$  (сплошные линии на рис. 1а–1г), вдоль которой по толщине пленки вектор  $\mathbf{m}$  лежит в плоскости ДГ ( $m_x^2(x_0(y), y) + m_y^2(x_0(y), y) = 1$ ), а направляющий косинус  $m_z(x_0(y), y) = 0$ . При переходе через линию перехода направляющий косинус  $m_z(x, y)$  меняет свое направление на противоположное.

Полученные одновихревые распределения намагниченности (структуры) имеют равные значения полной энергии и ее составляющих, которые представлены в строке *a* табл. 1, и полученные результаты хорошо согласуются с классическим результатом [1].

Рассмотрим действие внешнего поперечного поля на одновихревую структуру ДГ Блоха, где в качестве исходной структуры возьмем  $180^\circ$  ДГ, распределение намагниченности которой показано на рис. 2а, что соответствует распределению рис. 1а.

На рис. 3 представлена зависимость полной энергии ДГ от угла  $\alpha$ , определяющего значение внешнего поля  $H_\perp = H_\perp(\alpha)$  согласно выражению (1), и на этом же рисунке символом *a* обозначено значе-

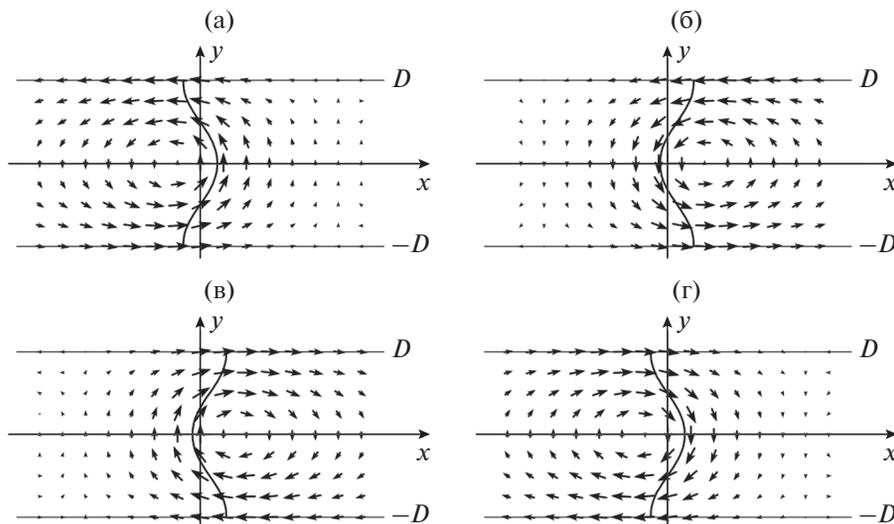


Рис. 1. Четыре возможных распределения намагниченности в двумерной 180° ДГ Блоха.

ние полной энергии одновихревой 180° ДГ Блоха при отсутствии внешнего поля  $H_{\perp}(\alpha = 0^\circ)$ .

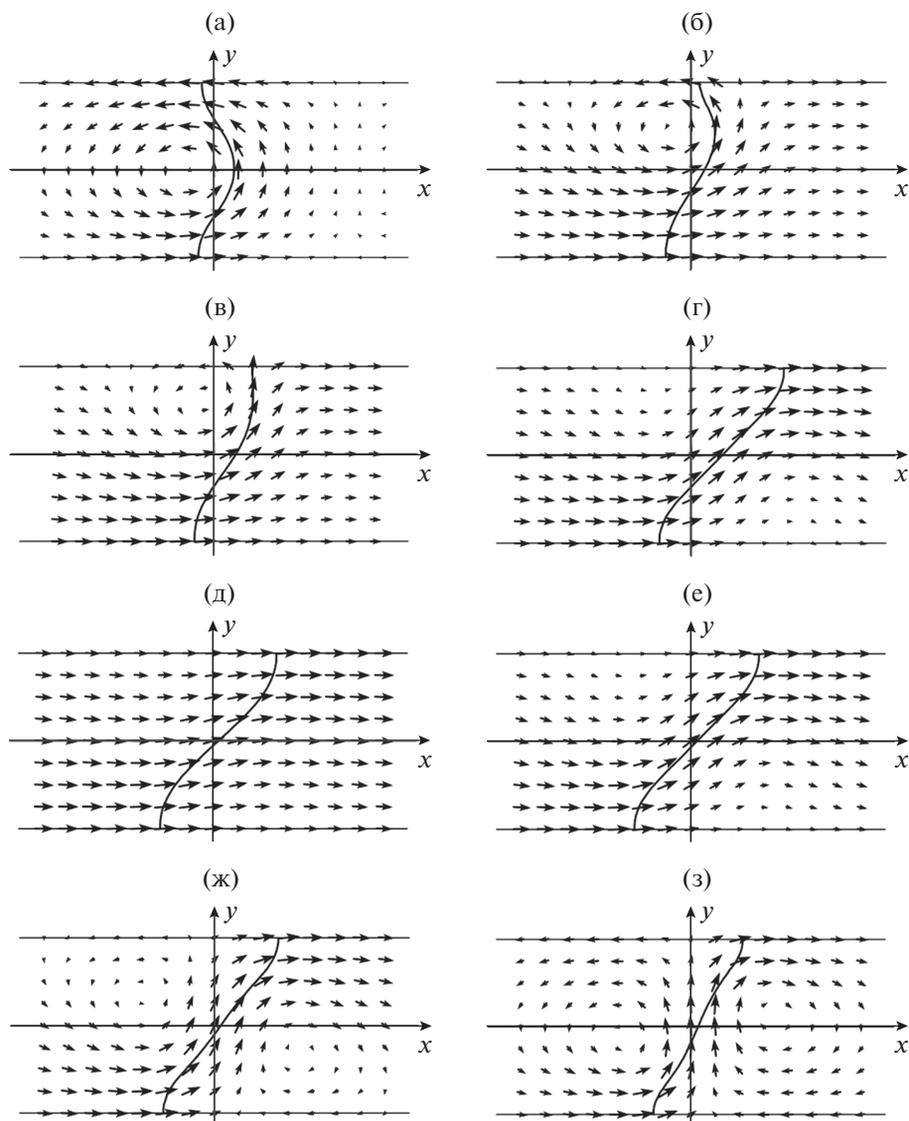
При действии внешнего поперечного поля в положительном направлении нижняя область ДГ расширяется по толщине пленки, так как направление внешнего поля совпадает с направлением намагниченности в этой области ДГ. На рис. 2б показана структура ДГ для внешнего поля  $H_{\perp} = 1.18 \text{ Э} (\alpha = 27^\circ)$ , а на рис. 3 символом *b* показано значение полной энергии для этого поля. При росте поля от  $H_{\perp}(\alpha = 0^\circ)$  до  $H_{\perp}(\alpha = 27^\circ)$  обменная энергия уменьшается, магнитостатическая энергия увеличивается и полная энергия ДГ уменьшается (строка *b* в табл. 1).

При дальнейшем росте внешнего поля структура ДГ (рис. 2б) переходит в неустойчивое состо-

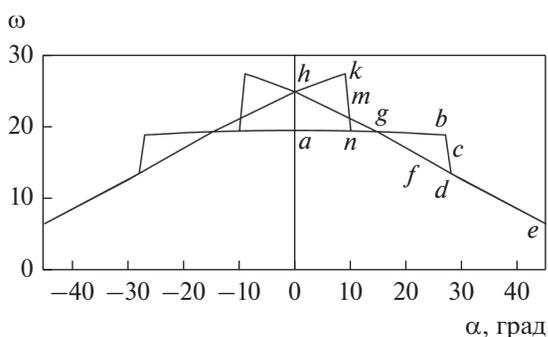
яние (рис. 2в), когда намагниченность полностью выходит на поверхность пленки вдоль линии перехода  $x_0(y = D) (m_x = 0, m_y = 1, m_z = 0)$ , и при этом магнитостатическая энергия принимает максимальное значение. На рис. 3 символом *c* отмечена полная энергия ДГ для этого состояния, а в табл. 1 в строке *c* представлены численные значения полной энергии и ее составляющих. Данная неустойчивая структура при значении поля  $H_{\perp} = 1.22 \text{ Э} (\alpha = 28^\circ)$  переходит в устойчивую структуру (рис. 2г) со значительным уменьшением полной энергии за счет уменьшения как обменной, так магнитостатической энергий. Полученная структура соответствует промежуточной двумерной структуре ДГ Нееля с неполными вихрями при поверхностях пленки. На рис. 3 символом *d*

Таблица 1. Результаты расчета полной энергии и ее составляющих под действием внешнего поля для различных двумерных структур ДГ в соответствии с обозначениями рис. 3

	$\alpha$ , град	$\omega_A$	$\omega_K$	$\omega_H$	$\omega_S$	$\omega$
<i>a</i>	0	18.47	0.060	0.0	1.01	19.54
<i>b</i>	27	16.82	0.042	-0.007	2.29	19.14
<i>c</i>	27–28	14.53	0.042	-0.015	4.31	18.86
<i>d</i>	28	11.36	0.049	-0.027	2.14	13.52
<i>e</i>	45	4.66	0.043	-0.036	1.86	6.52
<i>f</i>	25	12.66	0.051	-0.021	2.17	14.86
<i>g</i>	15	16.89	0.056	-0.011	2.30	19.23
<i>h</i>	0	22.02	0.059	0.0	2.83	24.91
<i>k</i>	9	23.56	0.051	0.003	3.81	27.42
<i>m</i>	9–10	23.56	0.051	0.003	3.81	27.42
<i>n</i>	10	18.30	0.057	0.001	1.10	19.46



**Рис. 2.** Изменение структуры одновихревой ДГ Блоха при действии внешнего поля: а) исходная одновихревая структура  $H_{\perp}(\alpha = 0^{\circ})$ ; б)  $H_{\perp}(\alpha = 27^{\circ})$ ; в) неустойчивая (переходная) структура  $H_{\perp}(\alpha = 27^{\circ}-28^{\circ})$ , полученная из устойчивой структуры б) и переходящая в устойчивую структуру г); г)  $H_{\perp}(\alpha = 28^{\circ})$ ; д)  $H_{\perp}(\alpha = 45^{\circ})$ ; е)  $H_{\perp}(\alpha = 25^{\circ})$ ; ж)  $H_{\perp}(\alpha = 15^{\circ})$ ; з) двухвихревая  $180^{\circ}$  структура  $H_{\perp}(\alpha = 0^{\circ})$ .



**Рис. 3.** Зависимость полной энергии ДГ от угла поворота намагниченности в доменах  $\alpha$  под действием внешнего поля  $H_{\perp}(\alpha)$ .

показано значение полной энергии для данного распределения, а в табл. 1 (строка *d*) представлены значения полной энергии ДГ и ее составляющих.

На рис. 2д показана структура ДГ при значении поля  $H_{\perp}(\alpha = 45^{\circ})$ , что соответствует структуре  $90^{\circ}$  двумерной ДГ Нееля. В такой структуре практически отсутствуют вихри и изменение намагниченности в ДГ приближается к одномерному. Полная энергия для данной структуры отражена символом *e* на рис. 3 и значениями энергии в табл. 1 (строка *e*).

При уменьшении внешнего поля от  $H_{\perp}(\alpha = 45^{\circ})$  до, например,  $H_{\perp}(\alpha = 25^{\circ})$  и далее до  $H_{\perp}(\alpha = 15^{\circ})$

распределение намагниченности становится все с более выраженными двумя неполными вихрями (рис. 2е, 2ж). Значения полной энергии ДГ при этом увеличиваются (состояния  $f$ ,  $g$  на рис. 3). Численные значения полной энергии и ее составляющие для этих распределений представлены в табл. 1 в строках  $f$ ,  $g$ .

При снятии внешнего поля  $H_{\perp} = 0$  Э ( $\alpha = 0^{\circ}$ ) структура ДГ переходит в  $180^{\circ}$  ДГ с двухвихревым распределением намагниченности (рис. 2з), значение полной энергии на рис. 3 отмечено символом  $h$ , а значения полной энергии ее составляющих представлены в строке  $h$  в табл. 1.

Следует отметить, что если исходная структура рис. 2а с ростом поперечного поля переходит в структуру рис. 2г и далее в структуру рис. 2д, то при дальнейшем изменении внешнего поля в любом направлении полученная структура ДГ не вернется в исходную структуру (рис. 2а), а будет изменяться от структуры рис. 2з до структуры рис. 2д с увеличением внешнего поля и, наоборот, от структуры рис. 2д до структуры рис. 2а при уменьшении внешнего поля. Выше сказанное наглядно можно представить с помощью рис. 3: с увеличением внешнего поля полная энергия ДГ принимает значения  $h \rightarrow g \rightarrow f \rightarrow d \rightarrow e$  и при уменьшении внешнего поля принимает значения  $e \rightarrow d \rightarrow f \rightarrow g \rightarrow h$ .

В работе [14] рассмотрено действие внешнего поля  $H_{\perp}$  на исходную структуру рис. 2а, в результате была получена структура двумерной промежуточной ДГ Нееля (аналогично рис. 2г) и при снятии внешнего поля получена структура двумерной двухвихревой ДГ (аналогично рис. 2г). Однако в [14] не показан переход исходной структуры в структуру двумерной промежуточной ДГ Нееля. Там представлены две зависимости  $\omega(H_{\perp})$ , одна из них соответствует зависимости  $(a - b)$ , а другая —  $(h - e)$  (рис. 3). Полная энергия в [14] для состояния  $b$  достигается при внешнем поле  $H_{\perp} \approx 1.19$  Э ( $\alpha \approx 28.4^{\circ}$ ), что достаточно близко к значению  $H_{\perp} = 1.18$  Э ( $\alpha = 27^{\circ}$ ), полученному в данной работе.

При действии внешнего поля в отрицательном направлении полная энергия структуры принимает те же значения, что и при действии внешнего поля в положительном направлении (рис. 2а), и носит четный характер, т.е.  $\omega(H_{\perp}) = \omega(-H_{\perp})$  (рис. 3). Структура ДГ (рис. 2а) с ростом внешнего поля в отрицательном направлении переходит в промежуточную ДГ Нееля и при уменьшении внешнего поля до нуля переходит в полностью двухвихревую структуру (рис. 4а). При действии отрицательного внешнего поля структура (рис. 4а) не вернется в исходную структуру (рис. 2а), а будет переходить в промежуточную двумерную ДГ

Нееля при наличии внешнего поля или в двухвихревую структуру при отсутствии внешнего поля.

Рассмотрим действие внешнего поля в положительном направлении на изменение двухвихревой структуры (рис. 4а), полученной в результате действия отрицательного внешнего поля на структуру одновихревой ДГ (рис. 2а).

При действии поперечного поля в положительном направлении ширина двухвихревой ДГ сужается, т. к. направление внешнего поля противоположно основному направлению намагниченности в вихрях. С ростом внешнего поля полная энергия ДГ увеличивается как за счет роста обменной энергии, так и магнитостатической энергии. На рис. 4б показана устойчивая структура ДГ для поля  $H_{\perp} = 0.39$  Э ( $\alpha = 9^{\circ}$ ), что соответствует состоянию  $k$  полной энергии ДГ (рис. 3) и численным значениям полной энергии и ее составляющих (строка  $k$  в табл. 1).

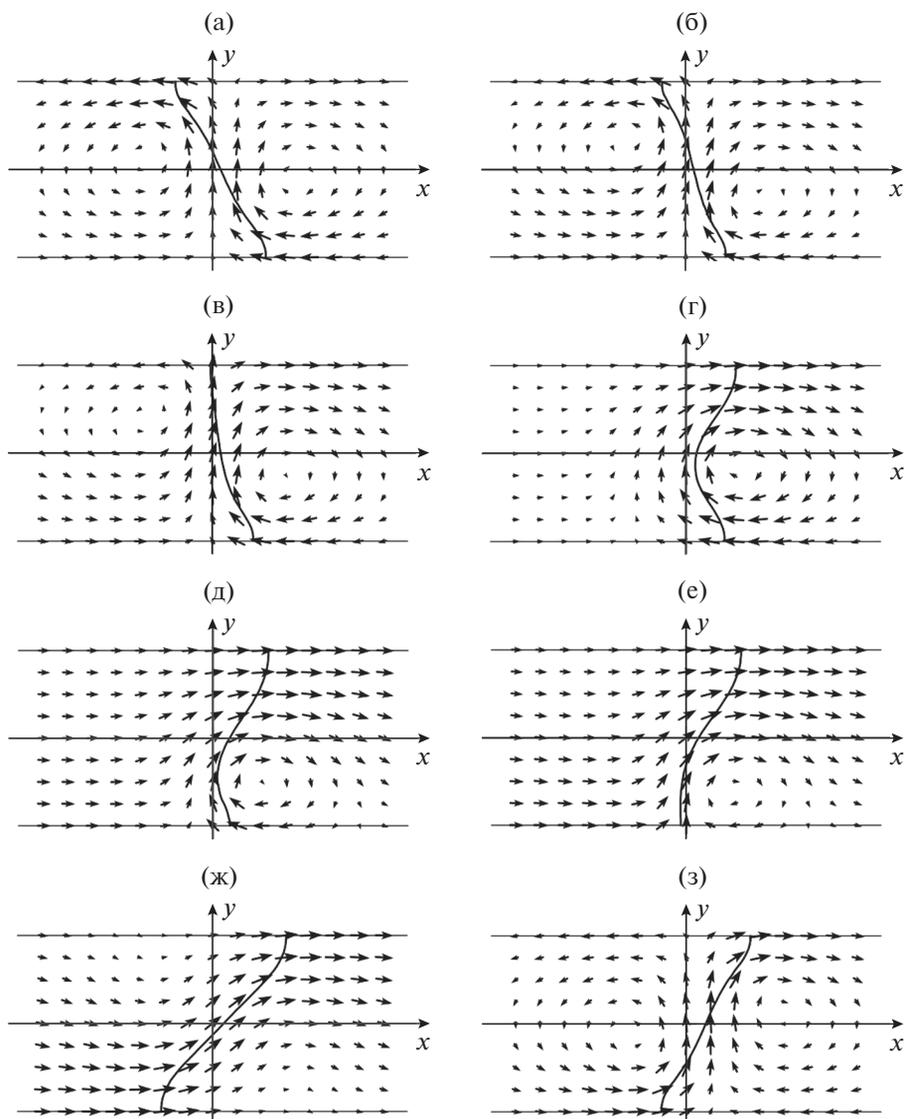
При дальнейшем росте внешнего поля полная энергия ДГ незначительно уменьшается за счет уменьшения обменной энергии при значительном росте магнитостатической энергии, которая принимает максимальное значение при полном выходе намагниченности на поверхность пленки (рис. 4в, состояние  $m$  на рис. 3). В табл. 1 (строка  $m$ ) представлены значения полной энергии и ее составляющих. Данная структура является неустойчивой и она переходит в устойчивую структуру при  $H_{\perp} = 0.43$  Э ( $\alpha = 10^{\circ}$ ) (рис. 4г), структура которой соответствует промежуточной  $(180 - 2\alpha_n)^{\circ}$  ДГ Блоха. Полная энергия соответствует состоянию  $n$  на рис. 3 и значениям полной энергии и составляющим в табл. 1 (строка  $n$ ).

Полученная промежуточная структура ДГ Блоха (рис. 4г) является структурой разветвления в зависимости от дальнейшего направления внешнего поля.

При уменьшении внешнего поля до нуля данная структура переходит в структуру  $180^{\circ}$  ДГ Блоха с правым вихрем вращения намагниченности (рис. 1б), которая отличается от первоначальной исходной структуры  $180^{\circ}$  ДГ Блоха (рис. 1а) с левым вихрем вращения намагниченности.

При росте внешнего поля структура (рис. 4г) последовательно переходит в структуру (рис. 4д), в неустойчивую структуру (рис. 4е), в структуру промежуточной ДГ Нееля (рис. 4ж). При снятии внешнего поля структура (рис. 4ж) перейдет в двухвихревую структуру (рис. 4з).

При действии поперечного поля в отрицательном направлении ширина двухвихревой структуры (рис. 4з) уменьшается, так как направление внешнего поля противоположно направлениям намагниченности в вихрях ДГ.



**Рис. 4.** Изменение структуры двухвихревой ДГ Блоха при действии внешнего поля: а) исходная двухвихревая структура  $H_{\perp}(\alpha = 0^{\circ})$ ; б)  $H_{\perp}(\alpha = 9^{\circ})$ ; в) неустойчивая (переходная) структура  $H_{\perp}(\alpha = 9^{\circ}-10^{\circ})$ , полученная из устойчивой структуры б) и переходящая в устойчивую структуру г); г)  $H_{\perp}(\alpha = 10^{\circ})$ ; д)  $H_{\perp}(\alpha = 27^{\circ})$ ; е)  $H_{\perp}(\alpha = 27^{\circ}-28^{\circ})$ ; ж)  $H_{\perp}(\alpha = 28^{\circ})$ ; з) двухвихревая  $180^{\circ}$  структура  $H_{\perp}(\alpha = 0^{\circ})$ .

Полная энергия ДГ увеличивается и становится равной значению  $k$  на рис. 3 при значении внешнего поля  $H_{\perp} = -0.39 \text{ Э}$  ( $\alpha = -9^{\circ}$ ). В диапазоне значений внешнего поля от  $H_{\perp} = -0.39 \text{ Э}$  ( $\alpha = -9^{\circ}$ ) до  $H_{\perp} = -0.43 \text{ Э}$  ( $\alpha = -10^{\circ}$ ) двухвихревая структура переходит в структуру промежуточной ДГ Блоха ( $180 - 2\alpha_n$ )°. При уменьшении внешнего поля до нуля структура промежуточной ДГ Блоха переходит в структуру  $180^{\circ}$  ДГ Блоха, совпадающей с исходной структурой рис. 1а.

При увеличении внешнего поля в положительном направлении структура промежуточной ДГ Блоха переходит в структуры рис. 2б–2д, а при

уменьшении поля переходит в структуры рис. 2е, ж и далее при отсутствии поля перейдет в структуру двухвихревой  $180^{\circ}$  ДГ (рис. 2з).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе решения уравнений микромагнетизма численным способом исследованы энергия и структура ДГ Блоха под действием магнитного поля, приложенного перпендикулярно оси легкого намагничивания.

Под действием внешнего поля независимо от направления (отрицательного или положительного) одновихревая структура  $180^{\circ}$  ДГ Блоха пе-

переходит при достижении некоторого значения внешнего поля в промежуточную двумерную ДГ Нееля со значительным понижением полной энергии ДГ, и при снятии внешнего поля структура промежуточной ДГ Нееля переходит в структуру двухвихревой  $180^\circ$  ДГ. Под действием внешнего поля двухвихревая  $180^\circ$  ДГ переходит в промежуточную ДГ Блоха и при снятии внешнего поля структура промежуточной ДГ Блоха переходит в структуру  $180^\circ$  ДГ Блоха. Детально исследовано и показано, что переход из одной структуры в другую осуществляется вследствие полного выхода намагниченности на поверхность пленки.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *La Bonte A.E.* Two-dimensional Bloch-type domain walls in ferromagnetic films // *J. Appl. Phys.* 1969. V. 40. № 6. P. 2450–2458.
2. *Hubert A.* Stray-field-free magnetization configurations // *Phys. Stat. Sol.* 1969. V. 32. P. 519–534.
3. *Браун У.Ф.* Микромагнетизм. М.: Наука, 1979. 160 с.
4. *Филиппов Б.Н.* Статические свойства и нелинейная динамика доменных границ с вихреподобной внутренней структурой в магнитных пленках (Обзор) // *ФНТ.* 2002. Т. 28. № 10. С. 991–1032.
5. *Дубовик М.Н., Зверев В.В., Филиппов Б.Н.* Нелинейная перестройка структуры доменных границ в тонкой пленке с одноосной плоскостной анизотропией // *ФММ.* 2014. Т. 115. № 11. С. 1226–1244.
6. *Корзунин Л.Г., Филиппов Б.Н., Зверев В.В.* Закритическая динамика доменных стенок в магнитных пленках с плоскостной анизотропией // *ФТТ.* 2015. Т. 57. Вып. 8. С. 1484–1491.
7. *Дубовик М.Н., Зверев В.В., Филиппов Б.Н.* Нелинейная динамика доменных границ с поперечными связями // *ЖЭТФ.* 2016. Т. 150. Вып. 1(7). С. 122–134.
8. *Филиппов Б.Н., Дубовик М.Н.* Нестационарная динамика вихреподобных доменных стенок в магнитных пленках с плоскостной анизотропией // *ФММ.* 2017. Т. 118. № 12. С. 1265–1276.
9. *Зверев В.В., Филиппов Б.Н., Дубовик М.Н.* Трехмерное моделирование нелинейной динамики доменных границ в пленках с перпендикулярной анизотропией // *ФТТ.* 2017. Т. 59. Вып. 3. С. 506–516.
10. *Дубовик М.Н., Байкенов Е.Ж., Зверев В.В., Филиппов Б.Н.* Переходы между сегментами С-образных и S-образных доменных границ в магнитно-одноосных и тρεосных пленках // *ФММ.* 2018. Т. 119. № 3. С. 219–226.
11. *Хуберт А.* Теория доменных стенок в упорядоченных средах. М.: Мир, 1977. 306 с.
12. *Berkov D.V., Ramstock K., Hubert A.* Solving micromagnetic problems. Towards an optimal numerical method // *Phys. Stat. Sol. (a).* 1993. V. 137. P. 207–225.
13. *Филиппов Б.Н., Корзунин Л.Г.* Влияние слабого магнитного поля, перпендикулярного оси легкого намагничивания, на нелинейную динамику доменных границ в магнито-одноосных пленках с плоскостной анизотропией // *ФММ.* 1998. Т. 86. Вып. 1. С. 24–32.
14. *Филиппов Б.Н., Дубовик М.Н.* Нелинейная перестройка вихреподобных доменных границ в магнито-одноосных пленках под действием внешнего поля, перпендикулярного оси легкого намагничивания // *ЖТФ.* 2008. Т. 78. Вып. 10. С. 110–116.

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.216.2:537.622.4

### ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ В НАНОРАЗМЕРНОЙ ДВУХСЛОЙНОЙ ФЕРРОМАГНИТНОЙ ПЛЕНКЕ С КОМБИНИРОВАННОЙ ОДНООСНОЙ И КУБИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ В СЛОЯХ

© 2021 г. Н. В. Шульга<sup>a, b, \*</sup>, Р. А. Дорошенко<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, пр. Октября, 151, Уфа, 450075 Россия

<sup>b</sup>ФГБОУ ВО Башкирский государственный медицинский университет Минздрава России,  
ул. Ленина, 3, Уфа, 450008 Россия

\*e-mail: shulga@anrb.ru

Поступила в редакцию 29.12.2020 г.

После доработки 02.02.2021 г.

Принята к публикации 08.02.2021 г.

Численно исследована средняя электрическая поляризация, возникающая в двухслойной наноразмерной ферромагнитной пленке с комбинированной одноосной и кубической анизотропией при вихревом распределении намагниченности. Учет кубической анизотропии приводит к многократному возрастанию средней электрической поляризации при положительной константе кубической анизотропии и значительному уменьшению в образцах с отрицательной константой кубической анизотропии. При изучении гистерезиса средней электрической поляризации в перпендикулярном пленке магнитном поле обнаружены яркие отличия в полевых зависимостях в пленках с различной кубической анизотропией. При положительной кубической анизотропии с увеличением константы анизотропии максимумы кривых средней поляризации смещаются в область низких магнитных полей. Величина максимумов становится больше, а гистерезис практически исчезает. Для пленок, обладающих кубической анизотропией с отрицательной постоянной, с возрастанием константы кубической анизотропии максимумы кривых средней поляризации смещаются в область высоких полей, а величина максимумов существенно уменьшается.

*Ключевые слова:* двухслойная ферромагнитная пленка, неоднородный магнитоэлектрический эффект, электрическая поляризация, гистерезис, магнитный вихрь

DOI: 10.31857/S0015323021060103

#### ВВЕДЕНИЕ

В такой быстро развивающейся области электроники, как спинтроника, исследуются различные устойчивые распределения намагниченности, с помощью которых можно сохранять и передавать информацию [1]. Это могут быть скирмионы, магнитные вихри [2], другие магнитные неоднородности. Возможность управлять состояниями магнитного вихря различными способами, в том числе, при наличии магнитоэлектрического эффекта, электрическим полем [3, 4], позволяет рассматривать их как базовые элементы для создания магнитоэлектронных запоминающих устройств. Неоднородный магнитоэлектрический эффект, описанный Барьяхтаром и соавторами [5], реализуется в мультиферроиках, например, в ферритах-гранатах при неоднородном распределении намагниченности. Этот эффект приводит к появлению несобственной электрической поляризации, что и позволяет управлять такими структурами с помощью электрического поля.

Магнитные вихри могут зарождаться в самых разных магнитных системах, таких как магнитные проволоки [6], в планарных магнитных структурах: в наноточках [7], нанодисках [8] и наночастицах разной формы, а также как часть более сложной магнитной конфигурации, как, например, доменная граница с перетяжками [9]. Для образования магнитного вихря в наноточке с анизотропией “легкая плоскость” создается дефект с анизотропией “легкая ось” [10].

Ранее нами был рассмотрен процесс зарождения вихря и неоднородный магнитоэлектрический эффект в двухслойной наноразмерной пленке с анизотропией “легкая плоскость” и поверхностной анизотропией “легкая ось” [11]. Также мы исследовали для двухслойной обменно-связанной пленки феррита-граната, слою которой обладают анизотропией типа “легкая плоскость” и “легкая ось”, условия возникновения и изменения вихревой структуры [12], а также особенности гистерезиса электрической поляризации при перемагни-

чивании магнитным полем, перпендикулярным плоскости пленки [13].

Широко применяемые и всесторонне исследуемые монокристаллические пленки ферритов со структурой граната, шпинели помимо одноосной анизотропии обладают также кубической анизотропией. В данной работе была поставлена цель – исследовать распределение намагниченности и средней электрической поляризации в двухслойных наноразмерных ферромагнитных пленках с учетом комбинированной кубической и одноосной анизотропии, изучить влияние величины и знака кубической анизотропии на электрическую поляризацию при перемагничивании вихревой структуры внешним магнитным полем, перпендикулярным плоскости пленки.

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Исследована двухслойная пленка, верхний слой которой обладает одноосной анизотропией типа “легкая ось”, а нижний – “легкая плоскость”. Кубическая анизотропия одинакова для обоих слоев. Слои пленки обладают одноосной анизотропией разных знаков, одинаковой кубической анизотропией и имеют конечную толщину. Пленка конечных размеров, квадратная в поперечном сечении. Нормаль к пленке совпадает с осью координат  $z$ , а также с осью [001] кристалла и осью одноосной анизотропии. Внешнее магнитное поле направлено параллельно оси  $z$ .

Функционал энергии системы имеет вид:

$$W = \sum_{i=1}^2 \int_{V_i} dV \{ E_{\text{cub},i} + E_{u,i} + E_{H,i} + E_{d,i} + E_{\text{ex},i} \} - \int_S E_{\text{int}} dS. \quad (1)$$

Он включает в себя энергию кубической анизотропии  $E_{\text{cub},i} = \frac{K_1}{M_i^4} \{ \mathbf{M}_{x,i}^2 \mathbf{M}_{y,i}^2 + \mathbf{M}_{x,i}^2 \mathbf{M}_{z,i}^2 + \mathbf{M}_{z,i}^2 \mathbf{M}_{y,i}^2 \}$ ,

одноосной магнитной анизотропии  $E_{u,i} = \frac{K_{u,i}}{M_i^2} \mathbf{M}_{z,i}^2$ ,

энергию Зеемана  $E_{H,i} = -\mathbf{M}_i \mathbf{H}$ , энергию дипольного взаимодействия  $E_{d,i} = -\frac{1}{2} \mathbf{M}_i \mathbf{H}^{(m)}$ , энергию

обменного взаимодействия  $E_{\text{ex},i} = \frac{\alpha_i}{2M_i^2} \left[ \left( \frac{\partial \mathbf{M}_i}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial \mathbf{M}_i}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial \mathbf{M}_i}{\partial z} \right)^2 \right]$ , энергию межслойного об-

менного взаимодействия  $E_{\text{int}} = \frac{J}{M_1 M_2} \mathbf{M}_1 \mathbf{M}_2$ . Здесь  $K_1$  – первая константа кубической анизотропии,  $K_{u,i}$  – константы одноосной анизотропии

слоев,  $M_i$  – намагниченность насыщения слоев,  $\mathbf{H}$  – внешнее магнитное поле,  $\mathbf{H}^{(m)}$  – поле магнитного дипольного взаимодействия,  $\alpha_i$  – константы обменного взаимодействия,  $J$  – константа межслойного обменного взаимодействия.

### МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Задачу нахождения равновесного состояния решали численно. Расчеты проводили в пакете программ трехмерного моделирования ООММФ [14] с дискретизацией на прямоугольной сетке с шагом 5 нм по координатам  $x$  и  $y$  и 3 нм по координате  $z$ . Расчет выполнен для двухслойной пленки, параметры которой характерны для пленки феррита-граната:  $M_1 \approx 30$  Гс,  $M_2 \approx 70$  Гс,  $\alpha \approx 10^7$  эрг/см,  $K_{u,1} \approx 2 \times 10^4$  эрг/см<sup>3</sup>,  $K_{u,2} \approx -7 \times 10^4$  эрг/см<sup>3</sup>,  $J = 1$  см<sup>-1</sup>. Константы кубической анизотропии варьировали от  $-7 \times 10^4$  до  $7 \times 10^4$  эрг/см<sup>3</sup>. Исследуемые образцы представляли собой прямоугольные наностолбики, их размеры варьировали в широких пределах. Для иллюстрации были выбраны наиболее характерные образцы с поперечными размерами  $200 \times 200$  нм и толщиной 120 нм.

Для неоднородного распределения намагниченности величину вектора электрической поляризации  $\mathbf{P}$  вычисляли по формуле [15]

$$\mathbf{P} = \gamma \chi_e [(\mathbf{M} \nabla) \mathbf{M} - \mathbf{M} (\nabla \mathbf{M})], \quad (2)$$

где  $\chi_e$  – электрическая поляризуемость,  $\gamma$  – коэффициент неоднородного магнитоэлектрического взаимодействия. Далее мы будем рассчитывать вектор поляризации, отнесенный к произведению этих величин и квадрата намагниченности насыщения:  $\mathbf{P} \rightarrow \mathbf{P} / \gamma \chi_e M_i^2$ . Размерность приведенной поляризации см<sup>-1</sup>. Средняя поляризация вычисляется по формуле

$$\langle \mathbf{P} \rangle = \frac{1}{V} \int_V \mathbf{P}(x, y, z) dx dy dz. \quad (3)$$

Кроме того, для исследования зависимости поляризации от координаты  $z$ , аналогично вычисляли поляризацию, усредненную по объему ячейки  $\langle P_z \rangle_S$ , чьи поперечные размеры равны поперечным размерам пленки, а высота равна 3 нм, что соответствует величине дискретизации по оси  $z$ .

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для вихревого распределения намагниченности компоненты средней поляризации образца, лежащие в плоскости пленки, равны нулю, поскольку такое распределение намагниченности порождает радиальное распределение поляризации. Поэтому далее мы исследуем только перпен-

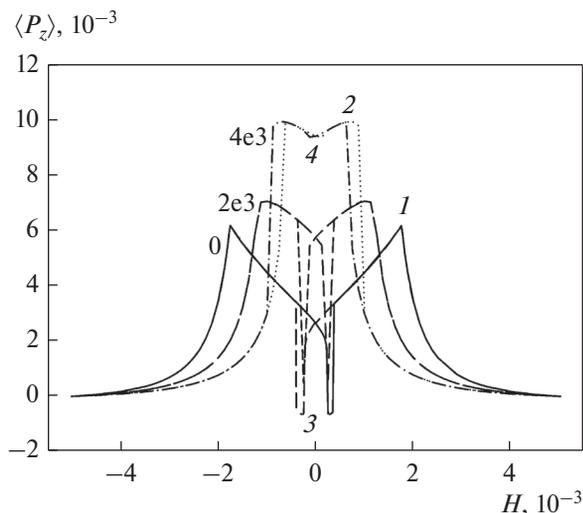


Рис. 1. Зависимости средней поляризации от величины внешнего магнитного поля. Величина положительной константы кубической анизотропии указана слева от кривых.

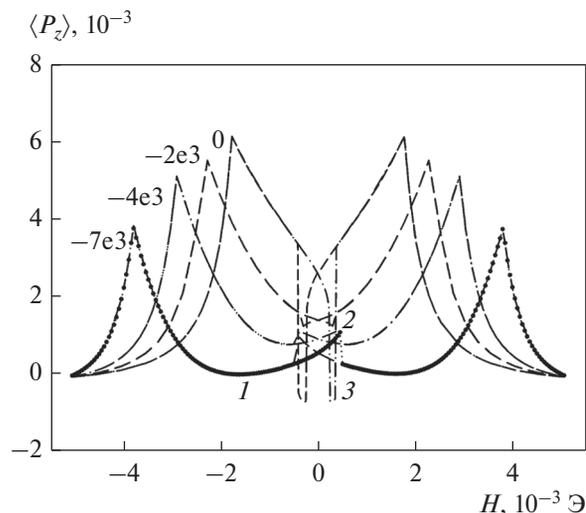


Рис. 2. Зависимости средней поляризации от величины внешнего магнитного поля. Величина отрицательной константы кубической анизотропии указана слева от кривых.

дикулярную плоскости пленки компоненту поляризации  $\langle P_z \rangle$ . Сравним график изменения средней поляризации при перемагничивании двухслойной пленки, обладающей только одноосной анизотропией разных знаков с графиками изменения средней поляризации при перемагничивании пленок, обладающих наряду с комбинированной одноосной разных знаков и кубической анизотропией. Константа кубической анизотропии одинакова в обоих слоях, но имеет положительное (рис. 1) и отрицательное значение (рис. 2). Слева от графиков указаны величины кубической анизотропии. Цифрами на графиках отмечены рассматриваемые точки, в которых далее будет исследовано распределение намагниченности, а также усредненной по объему ячейки поляризации. Перемагничивание происходит из состояния насыщения вдоль оси  $z$  до состояния насыщения против оси  $z$ , а затем из состояния насыщения против оси  $z$  к состоянию насыщения вдоль оси  $z$ .

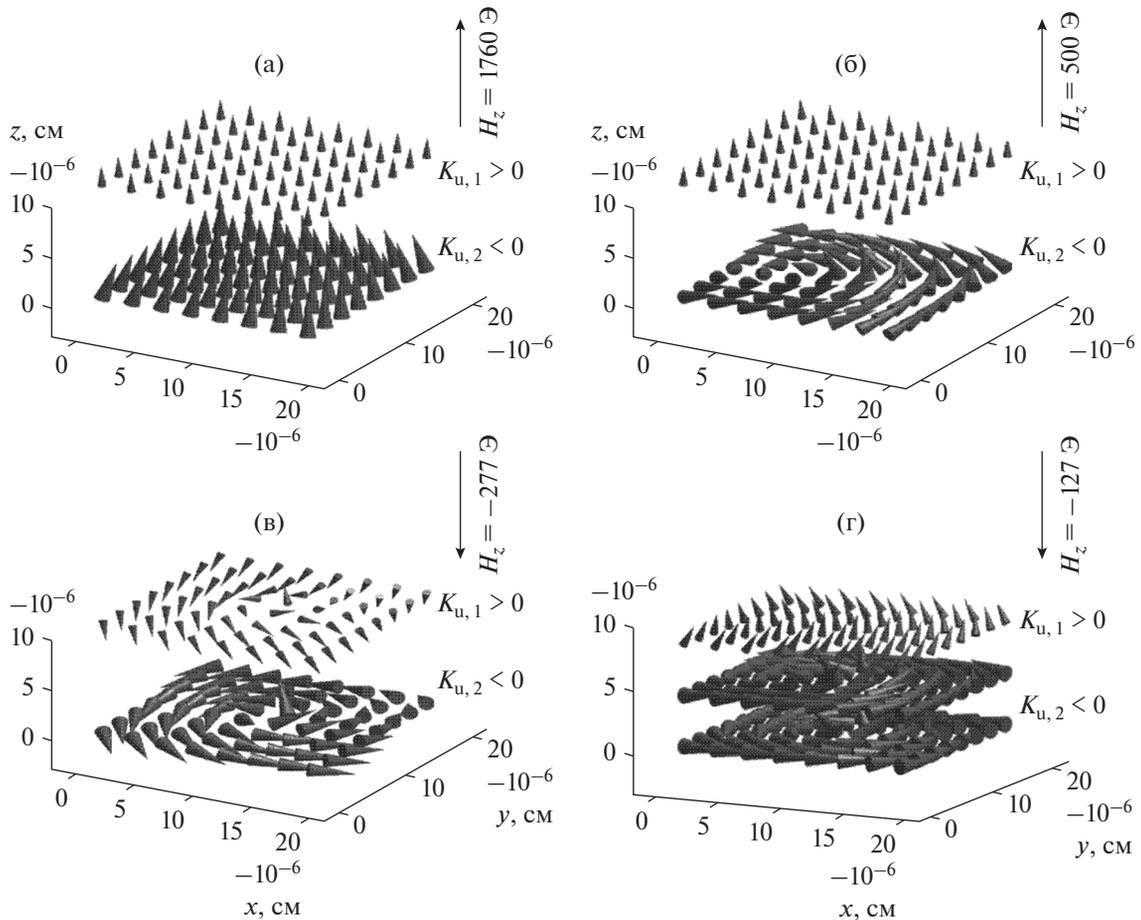
На первом рисунке видно, что для положительной кубической анизотропии при увеличении постоянной анизотропии максимумы кривых средней поляризации смещаются в область низких полей. Величина максимумов становится больше, также и локальные минимумы, расположенные вблизи нулевого поля, возрастают и, соответственно, гистерезис практически исчезает.

На рис. 3а показано распределение намагниченности, а на рис. 4 (кривая 1) приведена усредненная по объему ячейки поляризация по толщине пленки, обладающей только одноосной анизотропией, для магнитного поля  $H_z = 1760$  Э (точка 1 на рис. 1). Видно, что вихрь намагниченности в

данном случае еще не сформировался. Величина усредненной поляризации плавно убывает между нижней и верхней границами пленки. Сравним это с распределением намагниченности и усредненной по объему ячейки поляризации для пленки, обладающей комбинированной одноосной и кубической анизотропией  $4 \times 10^4$  эрг/см<sup>3</sup> для поля  $H_z = 500$  Э (точка 2 на рис. 1). В данном случае вихрь на нижней границе пленки уже практически сформировался (см. рис. 3б). На верхней границе намагниченность все еще направлена вдоль оси  $z$ . Основной вклад в величину поляризации, как видно на рис. 4, кривая 2, вносит нижний слой. Поляризация вблизи нижней границы пленки практически не меняется, а затем плавно снижается.

Рассмотрим теперь изменение поляризации и намагниченности образца, в котором отсутствует кубическая анизотропия вблизи минимума  $\bar{P}_z$  в точке 3. С уменьшением насыщающего поля средняя поляризация начинает убывать. При этом вектор намагниченности отклоняется внутрь образца.

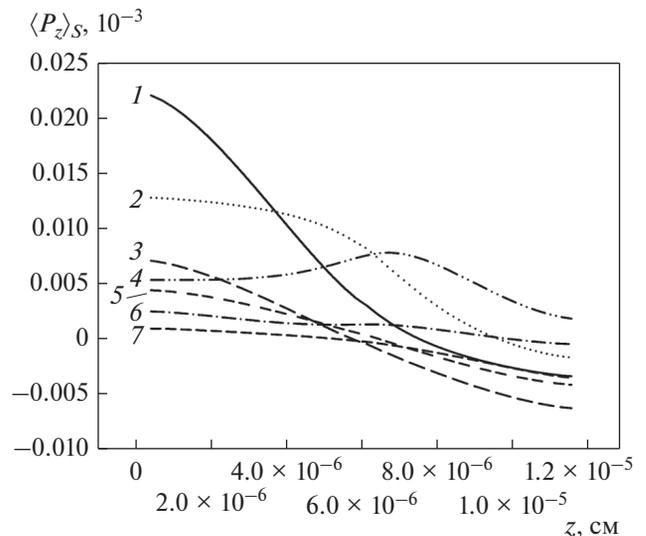
При достижении поля  $-277$  Э (точка 3 на рис. 1) средняя поляризация оказывается отрицательной. Это соответствует состоянию, когда намагниченность большей части подслоя с анизотропией “легкая плоскость” уже развернулась по полю, но в центре ядра вихря все еще присутствует намагниченность, ориентированная преимущественно вдоль оси  $z$  (см. рис. 3в). При этом усредненная по объему ячейки поляризация становится близкой к нулю в нижнем слое и отрицательной в верхнем слое пленки (см. рис. 4, кривая 7). Это и приводит к резкому уменьшению средней поляризации.



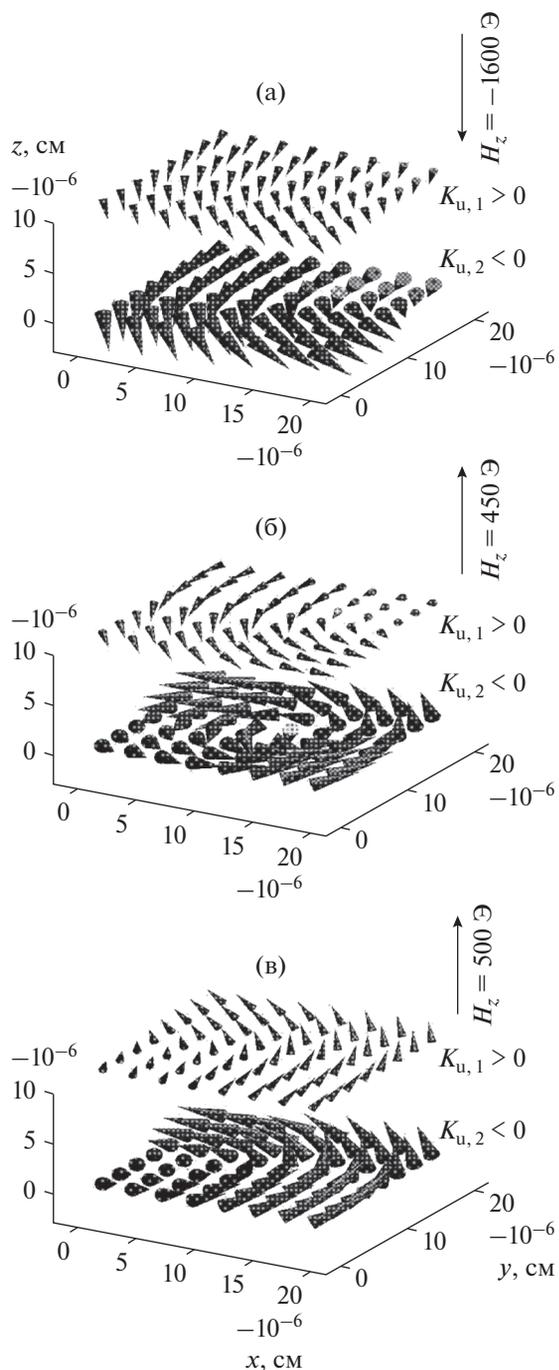
**Рис. 3.** Распределение намагниченности на верхней и нижней границах пленки в различных магнитных полях при перемагничивании. На рисунке (г) также приведено распределение намагниченности между слоями пленки. Рисунки соответствуют: (а) точке 1, (б) точке 2, (в) точке 3, (г) точке 4 на рис. 1.

Для образца с комбинированной кубической и одноосной анизотропией вблизи нулевого поля средняя поляризация также имеет локальный минимум в поле  $-126 \text{ Э}$  (см. точку 4 на рис. 1). В этом случае усредненная по слоям поляризация имеет максимум в центре образца. Соответствующее распределение намагниченности в центре образца и на его границах представлено на рис. 3г. На нижней границе образца намагниченность, за исключением ядра вихря, уже лежит в плоскости  $(x, y)$ . На верхней границе, хотя вихревая структура уже начинает образовываться, намагниченность все еще ориентирована против поля. А в середине образца, где и наблюдается максимум поляризации (кривая 4 на рис. 4), намагниченность постепенно разворачивается по полю, хотя в ядре вихря все еще остается намагниченность, ориентированная против направления поля. Затем, с уменьшением поля, намагниченность верхнего слоя также разворачивается и происходит перемагничивание образца.

Для пленок, обладающих кубической анизотропией с отрицательной константой, напротив,



**Рис. 4.** Зависимости усредненной по объему ячейки электрической поляризации  $\langle P_z \rangle_S$  от толщины в магнитных полях  $H_z$ : 1760 (1), 500 (2),  $-126$  (4),  $-277$  (7),  $-1600$  (3), 500 (5), 450 Э (6). Кривые 1, 2, 4, 7 рассчитаны после намагничивания до насыщения вдоль оси  $z$ , а кривые 3, 5, 6 после намагничивания до насыщения в обратном направлении.



**Рис. 5.** Распределение намагниченности на верхней и нижней границах пленки в различных магнитных полях при перемагничивании. Рисунки соответствуют: (а) точке 1, (б) точке 2, (в) точке 3 на рис. 2.

при увеличении модуля постоянной кубической анизотропии максимумы кривых средней поляризации смещаются в область высоких полей, а величина максимумов уменьшается (рис. 2). С уменьшением константы кубической анизотропии также обнаруживается отличие в поведении средней поляризации вблизи нулевого поля: вна-

чале наблюдается рост средней поляризации, а затем ее быстрое уменьшение.

Рассмотрим изменение в распределении намагниченности и усредненной по объему ячейки поляризации при перемагничивании пленки из состояния насыщения против оси  $z$  к состоянию насыщения вдоль оси  $z$ . Когда средняя поляризация достигает своего минимума в точке 1 на рис. 2, что соответствует магнитному полю  $-1600$  Э, вихревое распределение намагниченности не успевает сформироваться (см. рис. 5а). При этом положительная поляризация в нижнем слое и отрицательная в верхнем оказываются практически равны (кривая 3 на рис. 4). Затем, уже в положительном поле, наблюдается рост  $\langle P_z \rangle$  вплоть до поля  $450$  Э (точка 2 на рис. 2). При этом происходит формирование вихря в обоих слоях пленки и намагниченность остается развернутой против поля, везде, за исключением периферии нижнего слоя пленки (см. рис. 5б), поэтому поляризация пленки оказывается преимущественно положительной (кривая 6 на рис. 4). При дальнейшем увеличении магнитного поля происходит уменьшение  $\langle P_z \rangle$  вблизи поля  $500$  Э (точка 3 на рис. 2), связанное с разворотом намагниченности по полю (см. рис. 5в) и частичной компенсацией положительной поляризации нижнего слоя и отрицательной верхнего (кривая 5 на рис. 4). Распределение намагниченности и поляризации при максимальных значениях средней поляризации аналогично распределениям для пленок, обладающих только одноосной анизотропией.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Численно исследовано распределение намагниченности и средней электрической поляризации в двухслойных наноразмерных ферромагнитных пленках с комбинированной кубической и одноосной анизотропией.

Для положительной кубической анизотропии при увеличении константы анизотропии максимумы кривых средней поляризации смещаются в область низких полей, а величина ее максимумов становится больше. Это объясняется тем, что в нижнем слое пленки успевает сформироваться магнитный вихрь, тогда как в пленке, обладающей только одноосной анизотропией, вблизи максимума намагниченности в обоих слоях остается развернутой вдоль направления поля.

Для пленки, обладающей только одноосной анизотропией типа “легкая плоскость” и “легкая ось” слоев, в точках минимума зависимости от внешнего поля средняя поляризации оказывается отрицательной. Это соответствует состоянию, когда намагниченность большей части подслоя с анизотропией “легкая плоскость” уже развернулась по полю, но в центре ядра вихря все еще при-

сутствует намагниченность, ориентированная преимущественно против поля.

Для пленок, обладающих кубической анизотропией с отрицательной постоянной, напротив, при увеличении модуля константы кубической анизотропии максимумы кривых средней поляризации смещаются в область высоких полей, а величина максимумов уменьшается. При этом распределения намагниченности и поляризации при максимальных значениях средней поляризации аналогичны распределениям для пленок, обладающих только одноосной анизотропией.

С уменьшением константы кубической анизотропии также обнаруживается отличие в поведении средней поляризации вблизи нулевого поля: вначале наблюдается рост средней поляризации, а затем ее быстрое уменьшение. При росте средней поляризации вблизи нулевого поля происходит формирование вихря в обоих слоях пленки и намагниченность остается развернутой против поля, везде, за исключением периферии нижнего слоя пленки, поэтому поляризация пленки оказывается преимущественно положительной. При дальнейшем увеличении магнитного поля происходит уменьшение средней поляризации, связанное с разворотом намагниченности по полю и частичной компенсацией положительной поляризации нижнего слоя и отрицательной верхнего.

Таким образом, в зависимости от знака константы кубической анизотропии, характер зависимостей  $\langle P_z \rangle$  от поля будет значительно отличаться: при положительной константе анизотропии происходит смещение максимума  $\langle P_z \rangle$  в область высоких полей и его уменьшение тем большее, чем больше константа кубической анизотропии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prokaznikova A.V., Paporkov V.A. Study of the magneto-optical properties of structures on curved surfaces for creating memory elements on magnetic vortices // Russian Microelectronics. 2020. V. 49. № 5. P. 358–371.
2. Пятаков А.П., Сергеев А.С., Николаева Е.П., Косых Т.Б., Николаев А.В., Звездин К.А., Звездин А.К. Микромагнетизм и топологические дефекты в магнитоэлектрических средах // УФН. 2015. Т. 185. № 10. С. 1077–1088.
3. Matsukura F., Tokura Y., Ohno H. Control of magnetism by electric fields // Nat. Nanotechnol. 2015. V. 10. № 3. P. 209–220.
4. Karpov P. I., Mukhin S. I. Polarizability of electrically induced magnetic vortex plasma // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. P. 195136-1–195136-16.
5. Барьяхтар В.Г., Львов В.А., Яблонский Д.А. Теория неоднородного магнитоэлектрического эффекта // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 37. № 12. С. 565–567.
6. Vila L., Darques M., Encinas A., Ebels U., George J.M., Faini G., Thiaville A., Piroux L. Magnetic vortices in nanowires with transverse easy axis // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 172410-1–172410-4.
7. Goiriena-Goikoetxea M., Guslienko K.Y., Roucod M., Oruee I., Berganzaf E., Jaafarf M., Asenjo A., Fernández-Gubieda M.L., Fernández Barquín L., García-Arribasa A. Magnetization reversal in circular vortex dots of small radius // Nanoscale 2017. V. 9. P. 11269–11278.
8. Metlov K.L. Equilibrium large vortex state in ferromagnetic disks // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. P. 223905-1–223905-5.
9. Metlov K.L. Simple analytical description for the cross-tie domain wall structure // Applied Physics Letters 2001. V. 79. P. 2609–2611.
10. Meshkov G.A., Pyatakov A.P., Belanovsky A.D., Zvezdin K.A., Logginov A.S. Writing vortex memory bits using electric field // J. Magn. Soc. Jpn. 2012. V. 36. P. 46–48.
11. Шульга Н.В., Дорошенко Р.А. Неоднородный магнитоэлектрический эффект в наноразмерной ферромагнитной пленке с поверхностной анизотропией // ФММ. 2019. Т. 120. № 7. С. 695–701.
12. Shul'ga N.V., Doroshenko R.A. Electric polarization in two-layer bounded ferromagnetic film // J. Magn. Mater. 2019. V. 471. P. 304–309.
13. Шульга Н.В., Дорошенко Р.А. Гистерезис электрической поляризации в двухслойной ферромагнитной пленке при вихревом распределении намагниченности // ФММ. 2020. Т. 121. № 6. С. 583–588.
14. Donahue M.J., Porter D.G. OOMMF User's Guide. Version 1.0 NISTIR 6376. National institute of standards and technology. Gaithersburg, MD. 1999.
15. Mostovoy M. Ferroelectricity in spiral magnets // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. № 6. P. 067601-1–067601-4.

**СТРУКТУРА,  
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ**

УДК 669.3'21:539.25

**ФОРМИРОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕННОЙ СТРУКТУРЫ  
В СПЛАВЕ Cu–50Pd (ат. %)**

© 2021 г. О. С. Новикова<sup>а, \*</sup>, О. В. Антонова<sup>а</sup>, А. Ю. Волков<sup>а</sup>

<sup>а</sup>ИФМ УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

\*e-mail: novikova@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 10.09.2020 г.

После доработки 28.01.2021 г.

Принята к публикации 18.02.2021 г.

Проведено электронно-микроскопическое исследование эволюции структуры эквиатомного сплава Cu–50Pd в ходе перестройки *A1* разупорядоченной фазы в упорядоченную по типу *B2*. Разупорядоченное состояние в исходных образцах формировалось двумя путями: сильной пластической деформацией прокаткой ( $e \approx 3.8$ ) и закалкой от 700°C. Упорядочение проводилось отжигом исходных образцов в течение двух недель при температуре 350°C. Подтверждены литературные данные о том, что скорость атомного упорядочения по типу *B2* в предварительно деформированном сплаве Cu–Pd значительно выше, чем после закалки от высокой температуры. Отжиг предварительно деформированного сплава Cu–50Pd приводит к формированию рекристаллизованной упорядоченной структуры с размером зерна менее 1 мкм. Обнаружено, что при температуре 350°C в разупорядоченной матрице закаленного сплава выделяются и растут частицы *B2*-фазы в виде стержней.

*Ключевые слова:* сплавы медь–палладий, атомное упорядочение, микроструктура, просвечивающая электронная микроскопия

DOI: 10.31857/S0015323021070056

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Сплавы Cu–Pd вблизи эквиатомного состава отличаются высокой коррозионной стойкостью и каталитической способностью, что позволяет использовать их в энергосберегающих технологиях [1]. Кроме того, мембраны из упорядоченных по типу *B2*-сплавов медь–палладий отличаются повышенной стойкостью к образованию сульфидов на поверхности, значительно превосходя по этим характеристикам мембраны из чистого палладия (важную роль здесь также играет существенно меньшая цена изделий из сплава) [1, 2]. Согласно фазовой диаграмме [3], однофазное, упорядоченное по типу *B2* состояние может формироваться в сплавах Cu–Pd, содержащих от 36 до 47 ат. % Pd. Надежно установлено, что максимальную скорость атомного упорядочения имеет сплав Cu–40 ат. % Pd; при приближении к эквиатомному составу скорость формирования упорядоченной фазы резко снижается [4, 5].

Ранее нами было показано [6, 7], что интенсивная пластическая деформация (ИПД) существенно ускоряет формирование упорядоченной по типу *B2*-структуры в сплавах Cu–Pd. Рентгеноструктурный анализ (РСА) выявил, что после деформации ( $e \approx 3.8$ ) и последующего длительного отжига в температурном интервале 250–450°C

в эквиатомном сплаве Cu–50Pd (далее обозначение ат. % будет опускаться) формируется практически однофазное, упорядоченное по типу *B2*-состояние. Это не соответствует фазовой диаграмме системы медь–палладий [3], на которой этот сплав помещен в двухфазную область (*A1* + *B2*). Более того, в полученном структурном состоянии удельное электросопротивление сплава составляет  $\rho = 5.48 \times 10^{-8}$  Ом м [6], что существенно ниже литературных данных [8]. Это исследование подтвердило выводы работы [9], в которой, согласно теоретическим расчетам, было установлено, что формирование однофазного, упорядоченного по типу *B2*-состояния в эквиатомном сплаве CuPd является энергетически выгодным. Нами не было обнаружено детальных электронно-микроскопических исследований сплава Cu–50Pd после различных термомеханических обработок.

Вероятно, причиной того, что микроструктура и свойства упорядоченного сплава Cu–50Pd изучены далеко недостаточно, является очень низкая скорость *A1* → *B2*-фазового превращения. Кинетика атомного упорядочения этого сплава была подробно рассмотрена нами в работе [6] на основе данных резистометрии. Однако к настоящему времени изменение физико-механических свойств не

**Таблица 1.** Результаты РСА и резистометрии сплава Cu–50Pd в двух исходных состояниях и после длительных термообработок

Обработка	Фазовый состав	$a_{A1}$ , нм	$a_{B2}$ , нм	$\rho$ , мкОм см
Исходное состояние: закалка от 700°	A1 (ГЦК)	0.3765	–	38.64
Закалка + 350°С, 2 недели, охлаждение в воде	A1(ГЦК) + B2(ОЦК) Преобладает A1-фаза	0.3766	0.2977	35.50
Исходное состояние: ИПД ( $\epsilon \approx 3.8$ )	A1	0.3770	–	38.36
ИПД + 350°С, 2 недели, охлаждение в воде	B2 + A1 Преобладает B2-фаза	0.3767	0.2977	7.58
ИПД + 350°С, 1.5 месяца + 300°С, 1.5 месяца + + охлаждение по 10 град/сутки	B2 + следы A1	–	0.2978	5.48

сопоставлено с эволюцией микроструктуры в процессе атомного упорядочения сплава Cu–50Pd.

Целью настоящей работы является проведение электронно-микроскопического исследования эквивалентного сплава Cu–50Pd в различных структурных состояниях.

## 2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА

Сплав получали из меди и палладия чистотой 99.98% методом двойного переplava в вакууме не хуже  $10^{-2}$  Па с разливкой в графитовый тигель. Согласно результатам рентгеновского микроанализа (Superprobe JCHA-733), состав полученного сплава соответствует соотношению: 49.8Cu–50.2Pd (ат. %).

Слиток диаметром 8 мм был гомогенизирован в течение трех часов при температуре 850°С, а затем закален в воде. Фольга толщиной 0.1 мм для микроструктурных исследований была получена прокаткой при комнатной температуре (истинная деформация  $e \approx 3.8$ ). После этого часть образцов отжигали при температуре 700°С в течение одного часа с последующим охлаждением в воде. Таким образом, в работе изучали два исходных разупорядоченных состояния, которые были получены с помощью предварительной деформации или закалки. Упорядоченное состояние формировалось в результате отжига исходных образцов при температуре 350°С в течение 2 нед. (334 ч). Все термообработки осуществляли в вакуумированных кварцевых или стеклянных ампулах.

Электронно-микроскопическое исследование микроструктуры сплава проводили с использованием микроскопа JEM-200СХ при ускоряющем напряжении 160 кВ. Фольги для электронной микроскопии получали электролитической полировкой в концентрированной азотной кислоте HNO<sub>3</sub>. Плотность тока составляла 4 А/см<sup>2</sup>, катодом служила пластина из платины. В процессе электрополировки электролит охлаждался холодной водой с тем, чтобы поддерживать его температуру не выше 20°С.

## 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В этой работе приведены результаты только электронно-микроскопических исследований. Полученные нами ранее и опубликованные в работах [6, 7, 10] данные РСА и резистометрии сведены в табл. 1. Представленные результаты дают достаточно четкое представление о кинетике атомного упорядочения в сплаве Cu–50Pd. Длительное (в течение нескольких месяцев) охлаждение от 350°С обеспечивает формирование в исходно деформированном сплаве сверхструктуры B2, в которой фиксируются следы разупорядоченной A1-фазы [6]. Свойства сплава после такой обработки будут использоваться нами ниже как эталонные для хорошо упорядоченного состояния.

### 3.1. Микроструктура закаленного сплава

В соответствии с данными РСА, исследуемый сплав в закаленном состоянии находится в разупорядоченном (A1) состоянии и имеет однофазную структуру с параметром ГЦК-кристаллической решетки:  $a = 0.3765$  нм (табл. 1). Это соответствует литературным данным: согласно [3], параметр решетки закаленного сплава Cu–49.9 ат. % Pd составляет  $a = 0.3767$  нм.

Большинство зерен в закаленном сплаве имеют криволинейные границы, средний размер зерна составляет ~20 мкм (рис. 1). Все микрофракции (МД), полученные с образцов закаленного сплава, соответствуют разупорядоченной A1-фазе. К примеру, для двух зерен, которые обозначены на рис. 1 как I и II, были установлены сечения обратной решетки (С.О.Р.) с осями зон (О.З.)  $\langle 011 \rangle$  и  $\langle 012 \rangle$  A1 фазы. В ходе электронно-микроскопического исследования также были обнаружены длинные зерна с прямолинейными границами. Поскольку двойники неоднократно наблюдались ранее в закаленных сплавах Cu–Pd [11], мы предполагаем двойниковое происхождение таких границ. Внутри многих зерен наблюдается твидовый контраст, что свидетельствует о неравновесном структурном состоянии. Вообще, твидовый

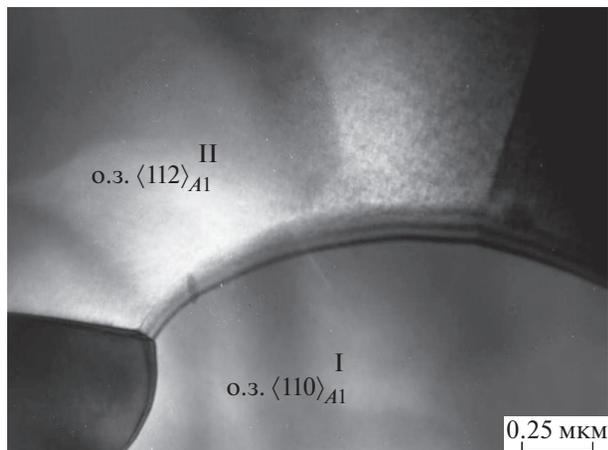


Рис. 1. Светлопольное изображение микроструктуры закаленного сплава Cu–50Pd.

контраст неоднократно фиксировался ранее в ходе электронно-микроскопических исследований закаленных сплавов медь–палладий [11]; он является характерным признаком формирования ближнего атомного порядка [12].

Можно также отметить, что для некоторых С.О.Р. были зафиксированы межплоскостные расстояния  $\{hkl\}$ , не отвечающие табличным значениям. Это вновь подтверждает формирование предпереходного состояния в исследуемом сплаве в процессе закалки.

### 3.2. Микроструктура сплава, упорядоченного после закалки

Согласно данным РСА и резистометрии (табл. 1), выдержка закаленного сплава при температуре  $350^\circ\text{C}$  в течение 334 ч ( $\sim 2$  нед.) переводит его в двухфазное ( $A1 + B2$ )-состояние. Причем, основной объем материала остается разупорядоченным. Параметры решеток разупорядоченной и упорядоченной фаз в этом случае составляют:  $a = 0.3766$  нм и  $a = 0.2977$  нм соответственно.

Используя данные резистометрии, можно приблизительно оценить соотношение объемов новой и старой фаз в сплаве после термообработки. Действительно, принимая во внимание, что полностью разупорядоченный сплав (100%  $A1$ -фазы) имеет электросопротивление:  $\rho = 38.64 \times 10^{-8}$  Ом м, а в хорошо упорядоченном состоянии ( $\sim 100\%$   $B2$ -фазы)  $\rho = 5.48 \times 10^{-8}$  Ом м, по известной формуле [5] получаем, что в образце с электросопротивлением  $\rho = 35.50 \times 10^{-8}$  Ом м сформировалось  $\sim 9.5\%$   $B2$ -фазы.

Результаты проведенного нами электронно-микроскопического исследования подтверждают данные РСА и резистометрии: в ходе отжига при температуре  $350^\circ\text{C}$  в предварительно закаленном

сплаве CuPd формируется двухфазная структура ( $A1 + B2$ ); превращение происходит очень медленно и даже через 2 нед. термообработки в образце преобладает  $A1$ -фаза.

В микроструктуре предварительно закаленного сплава после указанной термообработки наблюдается большое количество частиц в виде линз и стержней различных размеров (рис. 2а, 2б). От большинства таких частиц обнаруживались лишь отдельные рефлексы, расчетные значения межплоскостных расстояний которых соответствуют  $B2$ -фазе. Показанные на рис. 2б вытянутые частицы (обозначены как 1 и 2) – достаточно крупные, что позволило получить С.О.Р., которые характерны для  $B2$ -фазы. Это подтверждается МД (рис. 2в) и темнопольным изображением этих частиц на рис. 2г, полученном в сверхструктурном рефлексе  $\mathbf{g} = [001]_{B2}$ .

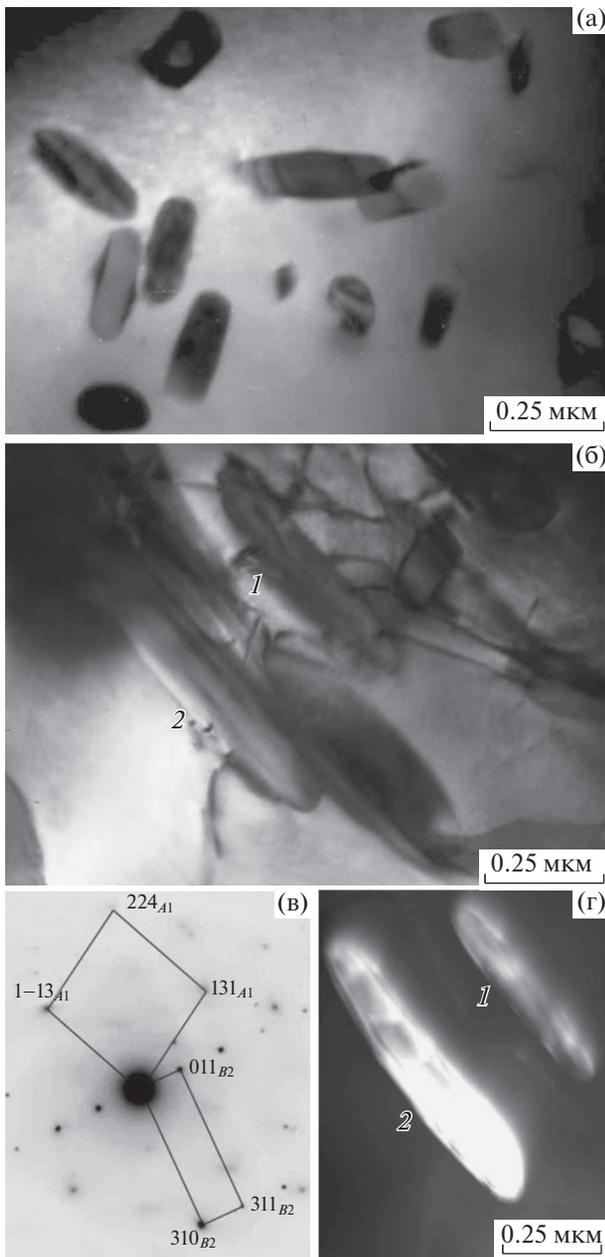
Вопрос о кристаллографии выделений  $B2$ -фазы в разупорядоченной матрице исследуемого сплава требует проведения отдельных детальных исследований и поэтому рассмотрен в данной работе далеко недостаточно.

### 3.3. Микроструктура деформированного сплава

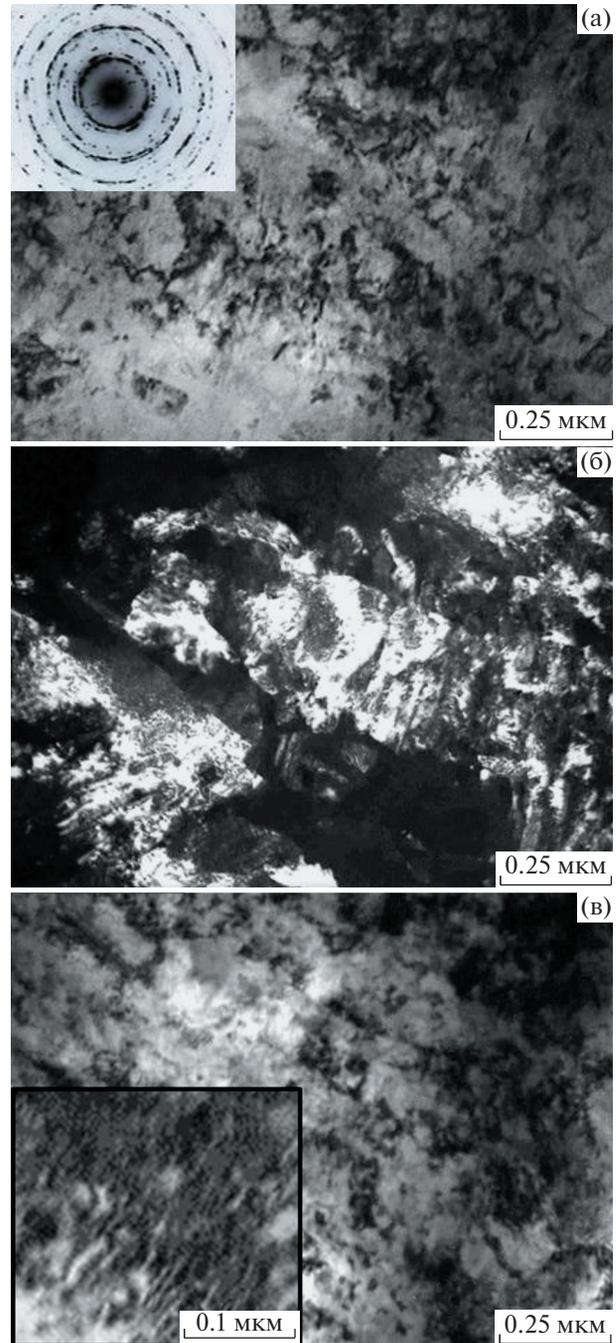
Согласно РСА, эквиатомный сплав CuPd в деформированном состоянии ( $e \approx 3.8$ ) имеет однофазную ГЦК-структуру ( $A1$ ) (табл. 1). Параметр решетки деформированного сплава составляет:  $a = 0.3770$  нм, что несколько превышает параметр решетки этого сплава в закаленном состоянии. Некоторое увеличение параметра решетки в результате ИПД уже наблюдалось нами ранее при исследовании сплавов Cu–40Pd [13] и Cu–55Pd [14]. Это вызвано большим объемом неравновесных границ в наноструктурированном материале. Действительно, как следует из проведенной нами по методу Вильямсона–Холла оценки, размер областей когерентного рассеяния в исследуемом сплаве после пластической деформации составляет  $\sim 37$  нм. Литературные данные по параметру решетки сильно деформированного сплава Cu–50Pd отсутствуют.

На рис. 3 приведено наиболее типичное изображение микроструктуры исследуемого сплава в деформированном состоянии. На светлопольном изображении (рис. 3а) не фиксируются отчетливые границы от каких-либо структурных элементов. МД, полученная с участка диаметром  $\sim 0.5$  мкм, имеет кольцевое расположение отражений, характерных для ГЦК-решетки ( $A1$  фазы).

В группе рефлексов  $\mathbf{g} = \langle 111 \rangle$  получено темнопольное изображение, на котором видна неправильной формы полосовая структура с субструктурой различной морфологии и размеров внутри каждой полосы (рис. 3б). На рис. 3в приведено светлопольное изображение микроструктуры по-



**Рис. 2.** Микроструктура исходно закаленного сплава Cu–50Pd, упорядоченного отжигом 350°C, 2 недели: а, б – типичные светлопольные изображения; в – МД к (б), приведены С.О.Р. с О.З.  $\langle 5-1-2 \rangle_{A1}$  и  $\langle 1-30 \rangle_{B2}$ -фаз; г – темнопольное изображение частиц в  $g = [001]_{B2}$ -фазы.

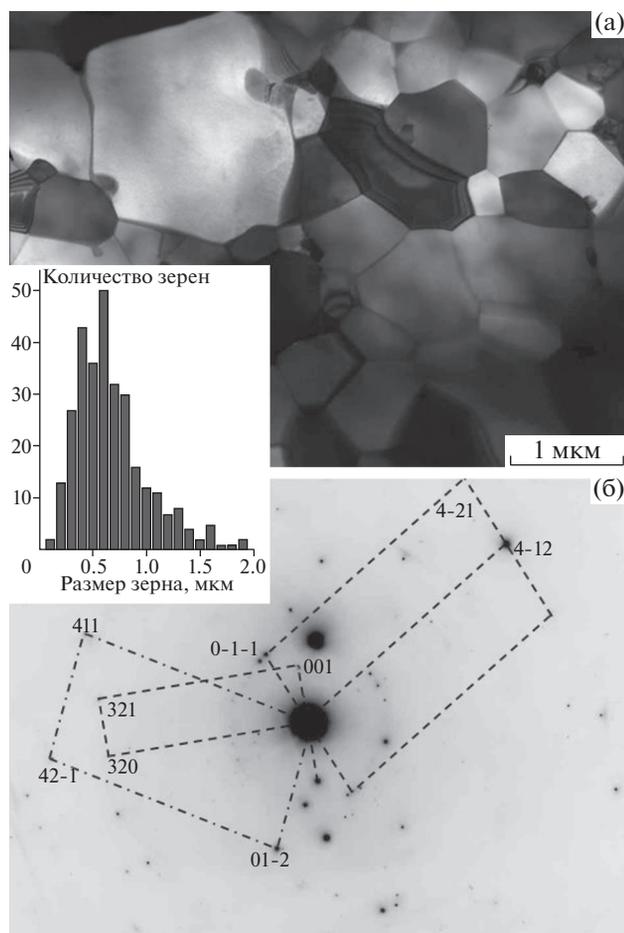


**Рис. 3.** Микроструктура сплава CuPd после деформации  $e \approx 3.8$ : а – светлопольное изображение в плоскости фольги (на вставке – МД с центральной части снимка); б – темнопольное изображение в группе рефлексов  $g = \langle 111 \rangle_{A1}$ -фазы; в – светлопольное изображение после наклона (а) на 30° (в левом углу – увеличенное изображение муарового контраста).

сле наклона фольги на 30°: наблюдается большее (чем на рис. 3а) количество полос со слабым контрастом от границ.

Следует отметить, что в ходе исследования образцов сильнодеформированного сплава Cu–50Pd мы практически не обнаружили ни отдельных дислокаций, ни сложных дислокационных конфигураций. Однако необходимо отметить, что на

электронно-микроскопических изображениях часто наблюдался муаровый контраст. Для примера на вставке на рис. 3в демонстрируется формирование муарового контраста внутри одной из полос. Такое явление может быть вызвано концентрационными



**Рис. 4.** Микроструктура предварительно деформированного сплава после отжига 350°C, 2 нед.: а – светловое изображение; б – МД к (а). На вставке приведена гистограмма распределения зерен по размерам в полученном структурном состоянии.

неоднородностями в объеме материала, а также малыми различиями межплоскостного расстояния по толщине фольги [15], которые возникают в результате искажений кристаллической решетки вследствие сильной деформации [16].

### 3.4. Изменение микроструктуры деформированного сплава в результате длительного отжига

Отжиг при температуре 350°C в течение 334 ч приводит к формированию в исходно деформированном сплаве Cu–50Pd двухфазного (A1 + B2)-состояния (табл. 1). В соответствии с данными РСА, после такой обработки в сплаве преобладает упорядоченная B2-фаза. Параметры разупорядоченной и упорядоченной фаз составляют:  $a = 0.3767$  нм и  $a = 0.2977$  нм соответственно. Согласно данным резистометрии, сплав в этом состоянии имеет достаточно низкое электрическое сопротив-

ление  $\rho = 7.58 \times 10^{-8}$  Ом м (табл. 1). На основе резистометрических данных и с использованием формулы из работы [5], объем упорядоченной B2-фазы в полученном структурном состоянии можно оценить как ~94%.

После предварительной деформации и двухнедельной выдержки при температуре 350°C в микроструктуре исследуемого сплава наблюдаются хорошо рекристаллизованные зерна размером от 0.25 до 2 мкм (рис. 4а). На МД с участка микроструктуры на рис. 4а можно выделить 3 С.О.Р. для B2-фазы с О.З.:  $[\bar{2}30]$ ,  $[34\bar{4}]$  и  $[\bar{3}84]$  (рис. 4б). Отметим, что для С.О.Р. с О.З.  $[\bar{2}30]$  межплоскостные расстояния не соответствуют табличным значениям, однако при этом соблюдаются угловые соотношения для упорядоченной ОЦК-решетки (B2-фаза). Два других С.О.Р. соответствуют табличным значениям межплоскостных расстояний, а также угловым соотношениям. В отдельных участках микроструктуры наблюдается сосуществование чистых рекристаллизованных зерен и исходной структуры с повышенной плотностью дислокаций (т.е. областей, в которых процессы рекристаллизации еще не начинались). Анализ МД с таких областей выявил сосуществование в них A1- и B2-фаз.

Гистограмма распределения зерен по размерам в полученном структурном состоянии сплава приведена на рис. 4 (см. вставку). Гистограмму строили на основе снимков микроструктуры по 300 измерениям.

## 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Особенности зарождения и роста частиц новой фазы в исходной матрице всегда представляют интерес для материаловедов. К примеру, начальные стадии формирования упорядоченной фазы в разупорядоченном сплаве Cu–40Pd обсуждались в работах [11, 17]. Однако этот сплав имеет самую высокую скорость атомного упорядочения, поэтому зафиксировать в нем начальные стадии перестройки структуры было чрезвычайно затруднительно. Так, в предварительно закаленном сплаве Cu–40Pd зародыши упорядоченной фазы наблюдались уже через 3 мин отжига при 400°C [17].

В представленной работе проведено электронно-микроскопическое исследование микроструктуры эквиатомного сплава Cu–50Pd, который имеет очень низкую скорость A1 → B2-превращения. Это позволило впервые наблюдать формирование стержнеобразных частиц упорядоченной B2-фазы в разупорядоченной матрице медно-палладиевого сплава. Отметим, что для этого потребовался двухнедельный отжиг при температуре 350°C. Однако ранее, для упорядочения сплавов Cu–Pd, как правило, использовали более высокие температуры. К примеру, после

длительного отжига при температуре 500°C в сплаве Cu–55Pd были обнаружены округлые зародыши новой фазы [14]. Отжиг разупорядоченного сплава Cu–40Pd при температуре 400°C привел к образованию зерен упорядоченной фазы, форма которых также близка к сферической [17].

Таким образом, в упорядочивающихся по типу *B2*-сплавах Cu–Pd наблюдается интересная особенность: зародыши упорядоченной фазы, которые образовались при температуре 350°C, имеют форму стержней, но при повышении температуры отжига они становятся сферическими. Причем, эта особенность наблюдается в широкой области концентраций (*a*, значит, не зависит от кинетики *A1* → *B2*-превращения).

Кинетику атомного упорядочения в различных сплавах Cu–Pd изучали ранее в работах [5–7, 18]. Было обнаружено, что при отжигах эквиатомного сплава Cu–50Pd в температурном интервале 250–350°C, значение термодинамического параметра *n* из уравнения Джонсона–Мела–Аврами принимает значение  $n \approx 0.8$  [6]. При дальнейшем увеличении температуры отжига значение параметра *n* повышается и становится  $n \approx 2.5$  при 450°C. Как известно [19], изменение величины параметра *n* вызвано сменой механизма диффузионно-контролируемого превращения. К примеру, при формировании длинных цилиндров (стержней)  $n \approx 1$ , а при росте сфероидов *n* принимает значения около 1.5 [19]. Таким образом, полученные в нашей работе экспериментальные результаты хорошо удовлетворяют данным термодинамических расчетов.

Конечно, низкая скорость атомного упорядочения затрудняет использование эквиатомного сплава Cu–Pd на практике, в качестве мембранного материала в водородной энергетике. В то же время предварительная пластическая деформация значительно ускоряет атомное упорядочение по сравнению с закаленным состоянием. Следующим шагом в направлении дальнейшего повышения скорости *A1* → *B2*-фазового превращения в сплаве Cu–50Pd может быть использование предварительной криодеформации. Как было показано нами в работе [20], разупорядоченная структура, сформировавшаяся в сплаве Cu–47Pd в результате криопротекции, является крайне неустойчивой и начинает медленно упорядочиваться даже при комнатной температуре.

В целом, полученные результаты представляют несомненный научный и практический интерес, что вызывает необходимость продолжения этих исследований.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено электронно-микроскопическое исследование эволюции разупорядоченной микро-

структуры эквиатомного сплава Cu–50Pd в ходе атомного упорядочения по типу *B2*. Разупорядоченное состояние в сплаве формировалось двумя путями: закалкой от 700°C и сильной деформацией прокаткой ( $e \approx 3.8$ ). Установлено, что размер зерна в закаленном сплаве составляет ~20 мкм. В деформированном сплаве CuPd наблюдается неоднородная по объему микроструктура с высокой плотностью различных дефектов. Показано, что отжиг исходно закаленного и предварительно деформированного образцов сплава в течение 2-х недель при температуре 350°C приводит к формированию двухфазной (*A1* + *B2*)-структуры. Подтверждены полученные ранее результаты РСА и резистометрии: предварительная деформация значительно ускоряет кинетику *A1* → *B2*-фазового превращения в исследуемом сплаве. Обнаружено, что в микроструктуре закаленного эквиатомного сплава CuPd в ходе отжига возникают и растут частицы упорядоченной фазы стержневидной формы. Сопоставление с литературными данными показывает, что отжиг при более высоких температурах приводит к формированию в сплавах Cu–Pd сферических выделений новой фазы. Эти результаты хорошо удовлетворяют проведенным нами ранее термодинамическим расчетам, где показано, что увеличение температуры отжига вызывает смену механизма диффузионно-контролируемых процессов зарождения и роста. Установлено, что отжиг при температуре 350°C приводит к образованию в предварительно деформированном эквиатомном сплаве Cu–50Pd рекристаллизованной, хорошо упорядоченной по типу *B2*-структуры со средним размером зерна ~0.5 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-03-00532). Электронно-микроскопическое исследование образцов проводилось с использованием приборного парка ЦКП ИФМ УрО РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иевлев В.М., Белоногов Е.К., Максименко А.А.* Ориентированная кристаллизация тонких пленок Pd–Cu // ФММ. 2008. Т. 105. № 6. С. 608–613.
2. *Акимова О.В., Велигжанин А.А., Светогоров Р.Д., Горбунов С.В., Рошан Н.Р., Бурханов Г.С.* Кинетика поглощения водорода из газовой фазы диффузионными фильтрами-мембранами системы Pd–Y // ФММ. 2020. Т. 121. № 2. С. 172–178.
3. *Subramanian P.R., Laughlin D.E.* Cu–Pd (Copper–Palladium) // J. Phase Equilibria. 1991. V. 12. № 2. P. 231–243.
4. *Белецкий Ю.И., Дзиграшвили Т.А., Кокорин В.В., Пан В.М., Чуистов К.В., Шевченко А.Д.* Особенности физических свойств и упорядочение в сплавах Cu–Pd // ФММ. 1978. Т. 45. Вып. 6. С. 1200–1204.
5. *Балина Е.А., Гельд П.В., Андреева Л.П., Зеленин Л.П.* Кинетика процессов упорядочения и разупорядо-

- чения двойных сплавов Cu–Pd // ФММ. 1990. № 12. С. 144–148.
6. *Volkov A. Yu., Novikova O.S., Antonov B.D.* The kinetics of ordering in an equiatomic CuPd alloy: A resistometric study // *J. Alloys and Compounds*. 2013. V. 581. P. 625–631.
  7. *Новикова О.С., Волков А.Ю.* Кинетика атомного упорядочения сплава Cu–49 ат. % Pd после интенсивной пластической деформации // ФММ. 2013. Т. 114. № 2. С. 179–188.
  8. *Савицкий Е.М., Полякова В.П., Тылкина М.А.* Сплавы палладия. М.: Наука, 1967. 215 с.
  9. *Bruno E., Ginatempo B., Giuliano E.S.* Fermi Surface Origin of Non-Stoichiometric Ordering in CuPd Alloys // *J. Phys. Condens. Matter*. 2001. № 13. P. 711–716.
  10. *Antonova O.V., Novikova O.S., Volkov A. Yu.* Structure of an equiatomic CuPd alloy after severe plastic deformation and subsequent ordering // *Diagnostic, Resource and Mechanics of materials and structures*. 2015. V. 5. P. 133–138.
  11. *Антонова О.В., Волков А.Ю.* Микроструктура упорядоченного сплава Cu–40 ат. % Pd // ФММ. 2009. Т. 108. № 4. С. 395–405.
  12. *K. Ohshima, D. Watanabe.* Electron diffraction study of short-range-order diffuse scattering from disordered Cu–Pd and Cu–Pt alloys // *Acta Cryst.* 1973. V. A29. P. 520–525.
  13. *Antonova O.V., Volkov A. Yu.* Changes of microstructure and electrical resistivity of ordered Cu–40Pd (at %) alloy under severe plastic deformation // *Intermetallics*. 2012. V. 21. P. 1–9.
  14. *Novikova O.S., Volkov A. Yu.* Determining temperature boundary of A1–(A1 + B2) phase transformation in the copper–55 at. % palladium alloy subjected to severe plastic deformation // *Johnson Matthey Technology Review*. 2014. V. 58. № 4. P. 195–201.
  15. *Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уэлан М.* Электронная микроскопия тонких кристаллов. Пер. с англ. / Под ред. Л.М. Утевского. М.: Мир, 1968. 575 с.
  16. *Mishin O.V., Godfrey A., Juul Jensen D., Hansen N.* Recovery and recrystallization in commercial purity aluminum cold rolled to an ultrahigh strain // *Acta Mater.* 2013. V. 61. P. 5354.
  17. *Телегин А.Б., Сюткин Н.Н., Шашков О.Д.* Структура и механические свойства упорядоченного сплава медь–палладий // ФММ. 1981. Т. 52. № 3. С. 627–633.
  18. *Волков А.Ю., Бараз В.Р., Новикова О.С., Половникова Е.И.* Кинетика превращения беспорядок → порядок в сплаве Cu–47 ат. % Pd // *Известия вузов. Физика*. 2012. Т. 55. № 11. С. 17–23.
  19. *Кристиан Дж.* Теория превращений в металлах и сплавах. М.: Мир, 1978. Т. 1. 806 с.
  20. *Novikova O.S., Volkova E.G., Glukhov A.V., Antonova O.V., Kostina A.E., Antonov B.D., Volkov A. Yu.* Evolution of the microstructure, electrical resistivity and microhardness during atomic ordering of cryogenically deformed Cu–47 at % Pd alloy // *J. Alloys and Compounds*. 2020. V. 838. P. 155591.

СТРУКТУРА,  
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.1'24:539.12.043:543.429.3

ИНВЕРСИЯ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ АЗОТА В АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ  
ПРИ СВЕРХВЫСОКОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

© 2021 г. В. А. Шабашов<sup>a, \*</sup>, К. А. Ляшков<sup>a, b</sup>, Н. В. Катаева<sup>a</sup>,  
Л. Г. Коршунов<sup>a</sup>, В. В. Сагарадзе<sup>a</sup>, А. Е. Заматовский<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

<sup>b</sup>Институт машиноведения УрО РАН, ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, 620049 Россия

\*e-mail: shabashov@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 24.11.2020 г.

После доработки 15.02.2021 г.

Принята к публикации 18.02.2021 г.

Методами мессбауэровской спектроскопии и трансмиссионной электронной микроскопии установлена температурная граница индуцированного деформацией превращения, в котором наблюдается инверсия направления перераспределения азота в структуре аустенитной стали  $\text{FeMn}_{22}\text{Cr}_{18}\text{N}_{0.83}$ . Деформация методом сдвига под давлением в наковальнях Бриджмена ниже температурной границы (298 К) приводит к увеличению, а деформация выше границы (373 К) – к снижению количества азота в твердом растворе внедрения. Увеличение температуры деформации приводит к полному растворению продуктов ячеистого распада и формированию субмикроструктурного аустенита с вторичными нанокристаллическими нитридами. Изменения направления перераспределения азота объяснены конкуренцией механизмов релаксации структуры по пути диспергизации, дислокационного растворения нитридов и распада пересыщенного азотом твердого раствора.

**Ключевые слова:** высокоазотистые аустенитные стали, сверхвысокая пластическая деформация, мессбауэровская спектроскопия

DOI: 10.31857/S001532302107010X

ВВЕДЕНИЕ

Высокоазотистые хромомарганцевые аустенитные стали обладают рядом благоприятных физико-химических свойств (коррозионная стойкость, трибологические характеристики и др.), позволяющих предлагать эти стали в качестве новых материалов в машиностроении [1–4]. Механические свойства азотистых сталей в большой степени определяются структурно-фазовыми превращениями в условиях внешних воздействий [5–7]. Это касается, прежде всего, превращений в условиях интенсивных воздействий, относящихся к сверхвысокой пластической деформации (СВПД), таких как ударное и фрикционное воздействие, экструзия, равноканальное угловое прессование (РКУП), сдвиг под давлением (СД) и др. В работах [8, 9] было обращено внимание на индуцированные трением скольжения и СД процессы растворения нитридов  $\text{CrN}$  ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ) в стареющих высокоазотистых аустенитных сталях  $\text{FeMn}_{22}\text{Cr}_{18}\text{N}_{0.83}$  и  $\text{FeCr}_{22}\text{Mn}_{1.4}\text{N}_{1.24}$ . В аустенитной стали  $\text{FeMn}_{22}\text{Cr}_{18}\text{N}_{0.83}$  улучшение характеристик износостойкости авторы связывают, в частности, с ростом упрочнения за счет твердорастворного механизма при трении [8]. Высокая диффузионная подвижность азота

может способствовать релаксационным процессам растворения нитридов и формированию вторичных нитридов в условиях СВПД. Косвенным подтверждением процессов образования вторичных нитридов в матрице аустенита могут служить данные ТЭМ по формированию нанокристаллических нитридов, полученные на стали  $\text{FeCr}_{22}\text{Mn}_{1.4}\text{N}_{1.24}$ , деформированной СД при комнатной температуре [9].

В работах по СВПД с использованием шаровых мельниц и сдвига во вращающихся наковальнях Бриджмена было показано, что изменение температуры большой пластической деформации в относительно небольшом интервале радикально меняет направление структурно-фазовых превращений от разупорядочения и растворения частиц при температурах вблизи комнатной (условно “холодной” деформации) до ускоренного упорядочения и образования вторичных фаз при температурах выше комнатной (условно “теплой” деформации). При помол в шаровых мельницах процессы упорядочения и формирования вторичных фаз обусловлены высокими локальными температурами в зонах ударных воздействий. Теоретически подобные динамические эффекты при

$T_{\text{воздействия}} \leq 0.3 T_{\text{плавления}}$  обоснованы возникновением при СВПД дополнительных диффузионных каналов релаксации высокой механической энергии [10–12].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния температуры СВПД на структурно-фазовые переходы в стареющей высокоазотистой аустенитной стали  $\text{FeMn}_{22}\text{Cr}_{18}\text{N}_{0.83}$ .

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследовали высокоазотистую хромомарганцевую аустенитную сталь  $\text{FeMn}_{22}\text{Cr}_{18}\text{N}_{0.83}$  (мас. %: 0.05 С, 22.1 Мн, 17.9 Сг, 0.83 N, остальное Fe), приготовленную с применением технологии литья с противодавлением азота [2, 13]. Образцы стали гомогенизировали при 1423 К, подвергали горячей ковке и далее закаливали от 1423 К в воде. Часть закаленных образцов подвергали старению при 1073 К, 2 и 30 ч. Для проведения СВПД методом СД во вращающихся наковальнях Бриджмена от прутков сечением  $10 \times 10 \text{ мм}^2$  отрезали пластины толщиной 0.3 мм электроискровым способом и утоняли посредством механического шлифования до 0.25 мм. Сталь в аустенитном и состаренном состоянии деформировали при температурах 298, 373 и 573 К по методике [14]. При выбранной температуре образцы нагружали давлением 8.0 ГПа и осуществляли сдвиг путем вращения нижней наковальни. После сдвига образец разгружали и возвращали на комнатную температуру. Образец после СД имел форму диска толщиной 0.15 мм и диаметром 7 мм.

Истинную деформацию при СД оценивали по формуле [15]:

$$e = \ln(h_0/h_i) + \ln(1 + (\varphi R_i/h_i)^2)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $h_0$  и  $h_i$  – толщина образцов до и после деформации,  $\varphi = n \times 2\pi$  – угол поворота наковален ( $n$  – количество оборотов),  $R_i$  – расстояние от центра образца до исследуемой области структуры ( $1/2$  радиуса образца). Деформацию осуществляли со скоростью  $\omega = 0.3$  об./мин, величина деформации составила  $e = 5.9$  ( $n = 3$  об.).

Мёссбауэровские спектры поглощения  $\gamma$ -квантов с энергией 14.4 кЭв на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  были получены при комнатной температуре в режиме постоянного ускорения с источником  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ . Для мёссбауэровских измерений образцы утоняли до толщины 20 мкм. В качестве “пятна” для прохождения  $\gamma$ -квантов использовали всю площадь образца. Стандартным калибратором была фольга  $\alpha\text{-Fe}$ . Расчет мёссбауэровских спектров проводили с использованием пакета программ MS Tools [16]. Расчет включал в себя восстановление распределения центров тяжести синглетных (аппаратурных) линий по шкале Доплеровских скоростей  $p(V)$ , улучшающих разрешение спектра.

Далее распределение  $p(V)$ , наряду с априорной информацией, использовали для моделирования и аппроксимации спектров суммой нескольких подспектров, отвечающих различным неэквивалентным окружениям мессбауэровского зонда, атомов  $^{57}\text{Fe}$ .

На тех же образцах проводили ТЭМ-исследования методом тонких фольг на просвет на микроскопе JEM-200СХ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

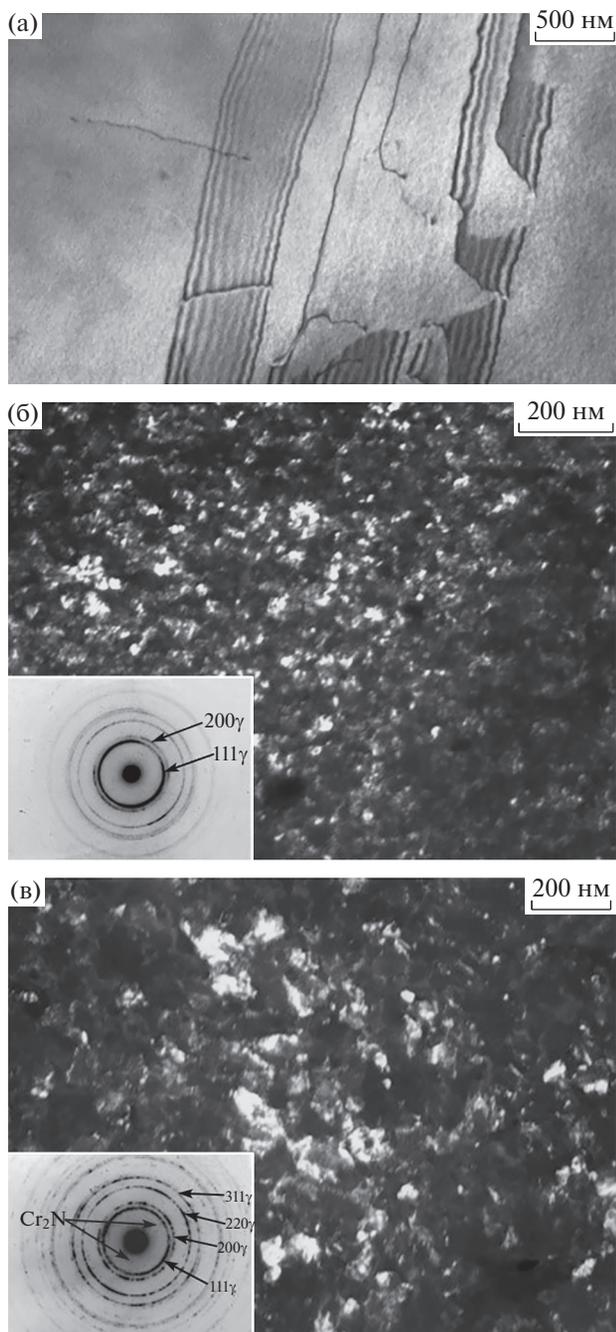
ТЭМ-анализ результатов деформации СД-стали  $\text{FeMn}_{22}\text{Cr}_{18}\text{N}_{0.83}$ .

На рис. 1а представлена структура исходной закаленной стали, которая не содержит видимых выделений нитридов. В результате СД в закаленной стали (при комнатной температуре) формируется субмикроструктурное состояние, рис. 1б. Здесь же представлена кольцевая микродифракция, которая содержит рефлексы от сильно разориентированных зерен аустенита. Размер фрагментов матрицы (зерен и субзерен) составляет 50–80 нм.

Результатом старения стали  $\text{FeMn}_{22}\text{Cr}_{18}\text{N}_{0.83}$  при 1073 К, 30 ч является практически полный (~90%) распад твердого раствора с формированием перлитоподобной структуры ячеистого распада, представляющего собой чередующиеся пластины аустенита и нитридов хрома ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ) [8] (рис. 2а). Деформация СД при комнатной температуре привела к измельчению структуры аустенитной матрицы и частичному растворению нитридов (рис. 2б).

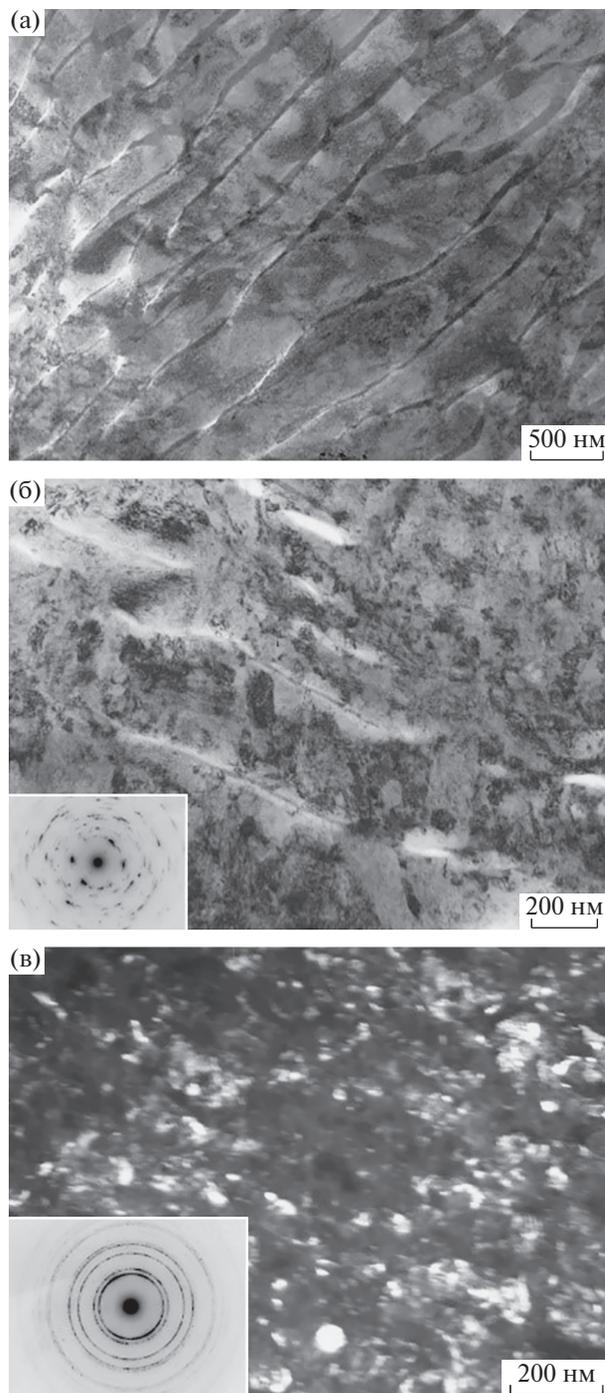
В случае “теплой” (573 К) деформации структура закаленной и состаренной стали полностью трансформируется по сравнению с исходной. В структуре не сохраняется пластинчатых нитридов. Формируются дисперсные кристаллиты нитридов и аустенита. Вблизи первого дифракционного кольца рефлексов от аустенитной матрицы располагаются рефлексы, которые можно отнести к нитридам с нестехиометрическим составом,  $\text{Cr}_x\text{N}$  (см. рис. 1в и 2в). На темнопольном изображении в составном рефлексе  $(111)\gamma + (200)\gamma + \text{Cr}_2\text{N}$  проявляются не только разориентированные матричные фрагменты, но и дисперсные выделения размером ~2 нм. Нанокристаллические нитриды, предположительно, являются вторичными, сформировавшимися в результате распада пересыщенного азотом твердого раствора на основе ГЦК-фазы. Распад пересыщенного азотом  $\gamma$ -твердого раствора при деформационном воздействии при разных температурах анализировали методом мёссбауэровской спектроскопии, и результаты представлены ниже.

Мёссбауэровский анализ содержания азота в аустените стали  $\text{FeMn}_{22}\text{Cr}_{18}\text{N}_{0.83}$ .



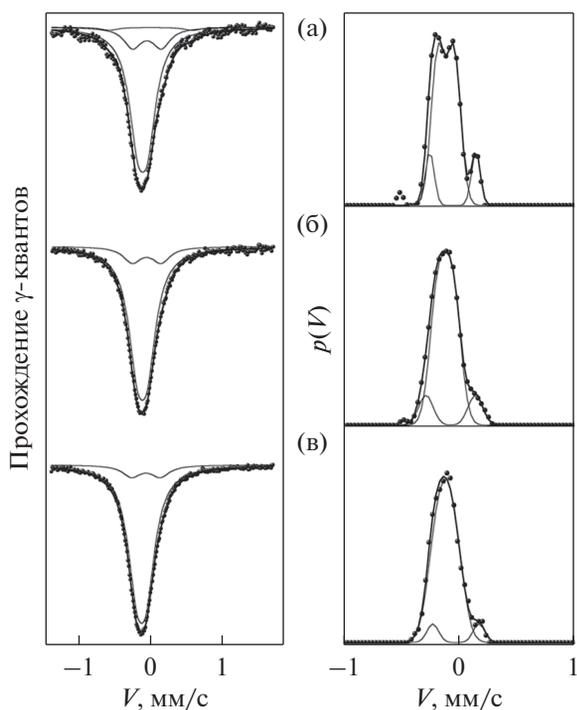
**Рис. 1.** Структура закаленной (а) и деформированной (б, в) стали  $\text{FeMn}_{22}\text{Cr}_{18}\text{N}_{0.83}$ . Обработка: а – закалка в воде от 1423 К; б – закалка + СД при 298 К; в – закалка + СД при 573 К; а – светлопольное изображение, б и в – темнопольные изображения в комплексном рефлексе  $(111)\gamma + (200)\gamma + \text{Cr}_2\text{N}$ .

Изменения состава аустенита, обнаруженные после отжига, сухого трения скольжения и СД при комнатной температуре, исследовали ранее [8]. Мёссбауэровский спектр закаленной стали имеет вид уширенного асимметричного синглета (см. рис. 3а). Причиной уширения являются неэквива-



**Рис. 2.** Структура состаренной (а) и деформированной (б, в) стали  $\text{FeMn}_{22}\text{Cr}_{18}\text{N}_{0.83}$ . Обработка: а – закалка + старение при 1073 К, 30 ч; б – старение + СД при 298 К; в – старение + СД при 573 К; а, б – светлопольные изображения, в – темнопольное изображение в комплексном рефлексе  $(111)\gamma + (200)\gamma + \text{Cr}_2\text{N}$ .

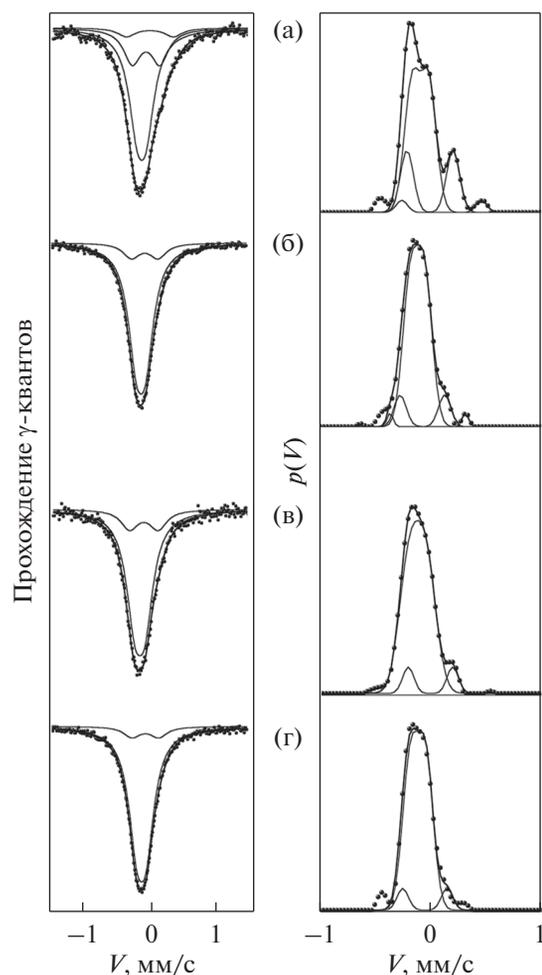
лентные окружения резонансного железа примесными атомами замещения (Mn, Cr) и внедрения (N). Для улучшения разрешения спектров была использована процедура восстановления распре-



**Рис. 3.** Мёссбауэровские спектры и распределения  $p(V)$  стали  $\text{FeMn}_{22}\text{Cr}_{18}\text{N}_{0.83}$ . Обработка: а – закалка в воде от 1423 К; б – старение при 1073 К, 2 ч; в – старение при 1073 К, 30 ч.

деления  $p(V)$ . Хорошо видно, что распределение  $p(V)$  выявляет асимметричную структуру спектра при аппроксимации гауссовыми формами  $p(V)$  и представляет собой суперпозицию компонент  $D(0) + D(1) + D(2)$  (см. рис. 3 и 4). Использование данных расчета  $p(V)$  и априорной информации о спектре нержавеющей стали  $\text{FeMn}_{22}\text{Cr}_{18}\text{N}_{0.83}$  [17, 18] и спектре твердого раствора азота в железе с ГЦК-кристаллической решеткой [19, 20] позволяет предложить модель мёссбауэровского спектра исследуемой стали с параметрами, указанными в табл. 1 и 2.

Дублет  $D(0)$  обусловлен градиентом электрического поля на ядре  $^{57}\text{Fe}$  от окружений примесей



**Рис. 4.** Мёссбауэровские спектры и распределения  $p(V)$  стали  $\text{FeMn}_{22}\text{Cr}_{18}\text{N}_{0.83}$ . Обработка: а – закалка + СД при 298 К; б – закалка + СД при 573 К; в – старение при 1073 К, 30 ч + СД при 298 К; г – старение при 1073 К, 30 ч + СД при 573 К.

ми замещения (Mn, Cr), и его сверхтонкие параметры (изомерному сдвигу  $I_s$  и квадрупольному сдвигу  $Q_s$ ) близки к значениям для нержавеющей стали [17, 18]. Дублеты  $D(1)$  и  $D(2)$  имеют пара-

**Таблица 1.** Параметры мёссбауэровских подспектров стали  $\text{FeMn}_{22}\text{Cr}_{18}\text{N}_{0.83}$  после закалки и старения при 1073 К

Обработка	Подспектры и их параметры											
	D(0)				D(1)				D(2)			
	$I_s$ , мм/с	$Q_s$ , мм/с	$G_{1/2}$ , мм/с	$^*S_{D(0)}$ , %	$I_s$ , мм/с	$Q_s$ , мм/с	$G_{1/2}$ , мм/с	$^*S_{D(1)}$ , %	$I_s$ , мм/с	$Q_s$ , мм/с	$G_{1/2}$ , мм/с	$^*S_{D(2)}$ , %
Закалка 1373 К, 30 мин	-0.11	0.07	0.29	88	-0.05	0.20	0.29	11	0.01	0.35	0.30	1
Старение 1073 К, 2 ч	-0.11	0.07	0.29	91	-0.05	0.20	0.29	9	—	—	—	—
Старение 1073 К, 30 ч	-0.12	0.06	0.30	93	-0.05	0.19	0.29	7	—	—	—	—

\* Значения  $S_{D(0)}$ ,  $S_{D(1)}$  и  $S_{D(2)}$  получены экстраполяцией на нулевую толщину поглотителя.

**Таблица 2.** Параметры мёсбауэровских подспектров закаленной и состаренной стали FeMn<sub>22</sub>Cr<sub>18</sub>N<sub>0.83</sub> после СД при 298 и 573 К

Обработка	Подспектры и их параметры											
	D(0)				D(1)				D(2)			
	$I_S$ , мм/с	$Q_S$ , мм/с	$G_{1/2}$ , мм/с	$*S_{D(0)}$ , %	$I_S$ , мм/с	$Q_S$ , мм/с	$G_{1/2}$ , мм/с	$*S_{D(1)}$ , %	$I_S$ , мм/с	$Q_S$ , мм/с	$G_{1/2}$ , мм/с	$*S_{D(2)}$ , %
Закалка 1373 К, 30 мин	-0.11	0.07	0.29	88	-0.05	0.20	0.29	11	0.01	0.35	0.30	1
СД при 298 К после закалки	-0.10	0.07	0.30	79	-0.04	0.19	0.30	17	0.02	0.34	0.30	2
СД при 573 К после закалки	-0.11	0.06	0.30	92	-0.05	0.20	0.30	7	0.00	0.35	0.30	0.5
Старение 1073К, 30 ч	-0.12	0.06	0.30	93	-0.05	0.19	0.29	7	—	—	—	—
СД при 298 К после старения	-0.11	0.07	0.30	90	-0.03	0.20	0.29	10	—	—	—	—
СД при 573 К после старения	-0.11	0.06	0.30	93	-0.05	0.19	0.29	6	—	—	—	—

\* Значения  $S_{D(0)}$ ,  $S_{D(1)}$  и  $S_{D(2)}$  получены экстраполяцией на нулевую толщину поглотителя.

метры аналогичные параметрам подспектров, обусловленных внедрением одного и двух (в гантельной конфигурации) атомов азота соответственно, в ближайшие к атомам железа октаэдрические междоузлия [19, 20] (см. рис. 4 и табл. 1 и 2).

Предложенная модель сверхтонкой структуры исследуемой стали подтверждается изменениями распределения  $p(V)$  и парциального вклада компонент D(1) и D(2) спектра после старения стали (см. рис. 3 и табл. 1). Выход азота из междоузлий ГЦК-твердого раствора в нитриды CrN (Cr<sub>2</sub>N) в ходе старения приводит к снижению интенсивности компонент D(1) и D(2). По данным рентгеноструктурного анализа (РСА), в результате старения при 1073 К, 30 ч период решетки аустенита снижается от 0.3630 до 0.3614 нм.

Мёсбауэровский анализ результатов СД при различных температурах закаленной и состаренной стали FeMn<sub>22</sub>Cr<sub>18</sub>N<sub>0.83</sub>.

Количественную оценку содержания азота ( $x$ ) в стали FeMn<sub>22</sub>Cr<sub>18</sub>N<sub>0.83</sub> проводили в предположении репульсивного распределения (взаимного отталкивания) атомов азота в твердом растворе по вкладу конфигурации D(1) от атомов железа с одним атомом азота в ближайших октаэдрических междоузлиях – относительной интегральной интенсивности  $S_{D(1)}$ , в соответствии с формулой [19]:

$$S_{D(1)} = 6p(1 - p), \quad (2)$$

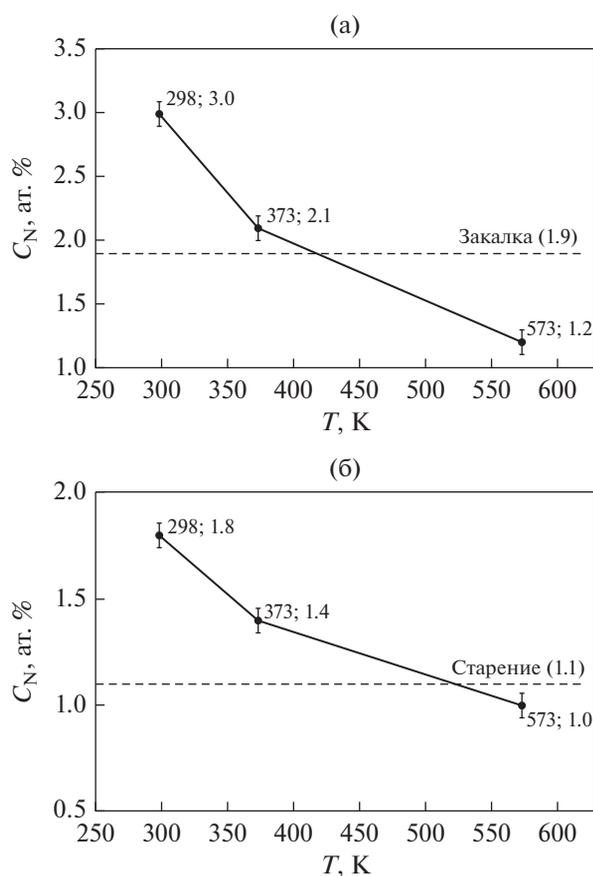
где  $p = x(1 - x)$  – доля октаэдрических междоузлий в аустените, заполненных азотом.

С целью учета эффекта самопоглощения интенсивность  $S_{D(1)}$  экстраполировали на нулевую толщину поглотителя. Для закаленного состоя-

ния стали  $x = 0.2$  (2 ат. %) N, что заметно ниже заданного при выплавке (3.3 ат. %). В результате деформации при комнатной температуре ( $n = 3$  об.) закаленной стали интенсивность  $S_{D(1)}$  возрастает от 11 до 17 об. % (см. рис. 4а, 5а и табл. 2).

В соответствии с формулой (2), это означает увеличение содержания азота от 2 до 3 ат. %, что близко к общему количеству азота в стали (3.3 ат. %) (см. рис. 5а). Та же тенденция, а именно рост  $S_{D(1)}$  от 6 до 10 об. %, наблюдается в спектре деформированного СД ( $n = 3$  об.) при комнатной температуре состаренного при 1073 К образца стали и отвечает росту содержания азота от 1.1 до 1.8 ат. % (см. рис. 4в и 5б). Рост содержания азота в аустените деформированной СД при температуре 298 К стали коррелирует с увеличением периода решетки аустенита до 0.3648 нм.

Тенденция роста  $S_{D(1)}$  закаленного и состаренного образцов стали после “холодной” деформации изменяется на противоположную при увеличении температуры деформации в относительно узкой “переходной” области температур. Деформация при 373 К закаленного образца не приводит к заметному росту  $S_{D(1)}$  (см. рис. 5а). Увеличение же температуры деформации до 573 К кардинально меняет направление изменения  $S_{D(1)}$ . Из результатов расчета спектра закаленного образца, деформированного СД при 573 К, следует, что  $S_{D(1)}$  снижается от 11 до 7 об. %, что близко к результатам, полученным после старения стали при 1073 К, 30 ч. Та же тенденция наблюдается и при увеличении температуры деформации состаренного образца, а именно снижение  $S_{D(1)}$  от 7 до 6 об. %.



**Рис. 5.** Зависимость концентрации азота  $C_N$  в аустените стали  $FeMn_{22}Cr_{18}N_{0.83}$  от температуры СД. а – Исходная закалка в воде от 1423 К; б – исходное старение при 1073 К, 30 ч. Пунктиром обозначено исходное содержание азота в твердом растворе закаленной (а) и состаренной (б) стали.

## ОБСУЖДЕНИЕ

Данные мёссбауэровской спектроскопии по росту интенсивности дублетов D(1) и D(2) после “холодной” (298 К) деформации СД закаленного и состаренного образцов свидетельствуют об увеличении количества атомов азота в состоянии внедрения в ГЦК-матрицу стали. Этот результат подтвержден данными РСА и был продемонстрирован ранее в экспериментах по фрикционному воздействию и СД при комнатной температуре на исследуемой стали  $FeMn_{22}Cr_{18}N_{0.83}$  [8] и стали  $FeCr_{22}Mn_{1.4}N_{1.24}$  [9]. Причиной является неравновесный процесс дислокационного перерезания и растворения дисперсных нитридов [8, 9]. Индуцированные большой пластической деформацией процессы растворения дисперсных частиц вторых фаз (интерметаллидов, карбидов, боридов, оксидов и нитридов) наблюдали ранее [21, 22]. Для закаленного состояния стали рост количества атомов азота в ближайших к атомам железа междоузлиях объясняется деформационным разупорядочени-

ем неоднородного распределения азота, сформированного в процессе выплавки и предварительной обработки [8, 9]. Обнаруженная в настоящем исследовании смена направления перераспределения азота в аустените на противоположное в узком “переходном” интервале температур СВПД означает наличие температурной границы деформационно-индуцированного перехода от растворения к выделению нитридов.

Как это следует из данных ТЭМ, обнаруженная мёссбауэровским методом температурная граница, выше которой происходит снижение содержания азота в твердом растворе на основе аустенита, характеризуется трансформацией структуры с полным при 573 К растворением продуктов ячеистого распада и формированием субмикроструктурного аустенита с дисперсными наноразмерными выделениями нитридов (см. рис. 1в и 2в). Как следует из мессбауэровского анализа, после деформации при 573 К степень распада, т.е. количество азота в твердом растворе на основе  $\gamma$ -фазы, как в закаленной, так и в состаренной стали приближается к содержанию азота в аустените после термического старения при 1073 К, 30 ч. Таким образом, можно заключить, что увеличение температуры СД ускоряет как процессы растворения продуктов ячеистого распада, так и формирования вторичных нитридов. В то же время процесс формирования вторичных нитридов преобладает при увеличении температуры деформации до 573 К.

Аномальное влияние температуры СВПД на процессы механического легирования было показано ранее на примере деформационно-индуцированных (при прокатке и СД) фазовых превращений типа “растворение–выделение” дисперсных частиц интерметаллической  $\gamma'$ -фазы в стареющих сплавах Fe–Ni(Ti, Al) с ГЦК-кристаллической решеткой [14, 21, 22] и нитридов  $CrN$  ( $Cr_2N$ ) в феррите стали  $FeCr_{22}Mn_{1.4}N_{1.24}$  [9]. Причиной является механическая диссипация механической энергии при СВПД, при котором, наряду с дислокационным перерезанием и растворением частиц вторых фаз, генерируется большое количество точечных дефектов, участвующих в релаксации структуры по пути диффузионного распада пересыщенных твердых растворов [14, 22]. Особенностью этого процесса является ускорение распада при относительно невысокой температуре (выше 373 К), когда обычный термический отжиг образца при конечном времени отжига не меняет заметно содержание азота в матрице. Подтверждением ускоренной кинетики динамического старения является сопоставление результатов активного старения в процессе СД при 573 К (воздействие осуществляется  $\sim 10$  мин – 3 оборота наковальни со скоростью 0.3 об./мин) и практического отсутствия старения после изотермического отжига при этой же температуре закаленной стали, предварительно деформированной

СД при комнатной температуре. Ускорение растворения и формирования частиц при “теплой” деформации связано с образованием развитой сети межзеренных границ, насыщением структуры дислокациями и точечными дефектами. Термодинамическим условием сплавообразования в модифицированной для случая механосплавления модели Миедемы [23, 24] является образование сегрегаций легирующих элементов на развитой сети границах нанозерен [25]. Наблюдаемое снижение содержания азота в аустените при “теплой” деформации СД связано с его выходом на границы нанозерен в виде сегрегаций и чрезвычайно дисперсных вторичных нитридов. Однако следует специально отметить, что основным условием ускорения динамических процессов старения является непрерывная генерация подвижных точечных дефектов во время воздействия пластической деформации. Именно непрерывное насыщение структуры подвижными точечными дефектами типа вакансионных комплексов ответственно за повышение подвижности элементов замещения (в данном случае Cr) [26, 27] и, как следствие, снижение температуры распада пересыщенного азотом аустенита с формированием вторичных нитридов [14, 28]. Повышенная диффузионная подвижность азота при пониженных температурах очевидно способствует релаксации по пути распада твердого раствора. Высокая диффузионная подвижность азота при пониженных температурах подтверждается, например, в экспериментах по увеличению тетрагональности свежезакаленного на 80 К мартенсита при отогреве до комнатной температуры [3].

Экспериментальным подтверждением формирования высокой концентрации вакансионных комплексов, близкой к концентрации при предплавильных температурах, явились работы по СВПД меди с использованием РКУП и СД [29, 30]. А в работе [26] на ферритном сплаве Fe–Cr была показана прямая связь индуцированного деформацией ближнего упорядочения с подвижностью вакансионных комплексов. По данным ТЭМ динамический распад при “теплой” деформации стали  $\text{FeMn}_{22}\text{Cr}_{18}\text{N}_{0.83}$  идет по пути формирования сегрегаций легирующих элементов и вторичных чрезвычайно дисперсных нитридов на развитой сети границ нанокристаллической матрицы. В соответствии с концепцией [10], формирование температурной границы смены направления перераспределения азота в аустените является следствием возникновения дополнительных каналов релаксации большой механической энергии при относительно невысоких температурах по механизму ускоренной диффузии. К такого рода динамическим эффектам, вызванным насыщением структуры точечными дефектами, относятся динамическая рекристаллизация, динамическое старение, упорядочение и т.д.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами мёссбауэровской спектроскопии и ТЭМ исследованы структурно-фазовые превращения в высокоазотистой хромомарганцевой аустенитной стали  $\text{FeMn}_{22}\text{Cr}_{18}\text{N}_{0.83}$  при деформации во вращающихся наковальнях Бриджмена при температурах от 298 до 573 К с истинной деформацией  $e \sim 5.9$ . Показано, что результатом СВПД методом СД в относительно узком “переходном” интервале температур (от комнатной до 373 К и выше) существует граница изменения направления перераспределения азота в структуре стали от увеличения его объема в твердом растворе на основе аустенита при “холодной” (298 К) к снижению при “теплой” (373–573 К) деформации. При увеличении температуры СД ускоряются как процессы растворения продуктов ячеистого распада, так и формирования вторичных нанокристаллических нитридов. Выше температурной границы инверсии перераспределения азота преобладают процессы распада пересыщенного азотом аустенита. Ускорение процессов распада обусловлено генерацией подвижных вакансий, ответственных за диффузию элементов замещения (хрома) и формирование вторичных нитридов. На основании данных по зависимости от температуры СД содержания азота в твердом растворе аустенита сделан вывод о диссипации механической энергии при СД по сложному механизму, сочетающему дислокационное растворение нитридов и диффузионный распад, обусловленный генерацией подвижных вакансионных комплексов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-60006.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме “Структура” № АААА-А18-118020190116-6.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Костина М.В., Банных О.А., Блинов В.М., Дымов А.А. Легированные азотом хромистые коррозионно-стойкие стали нового поколения // *Материаловедение*. 2001. № 2. С. 35–44.
2. Рашев Ц. Высокоазотистые стали. *Металлургия под давлением*. София: Изд-во Болгарской АН, 1995. 268 с.
3. Gavriljuk V.G. and Berns H. High Nitrogen Steels. Berlin: Springer Verlag, 1999. 373 p.
4. Коршунов Л.Г., Гойхенберг Ю.Н., Терещенко Н.А., Уваров А.И., Макаров А.В., Черненко Н.Л. Износостойкость и структура поверхностного слоя азотсодержащих нержавеющей аустенитных сталей при трении и абразивном воздействии // *ФММ*. 1997. Т. 84. № 5. С. 137–149.
5. Коршунов Л.Г. Структурные превращения при трении и износостойкость аустенитных сталей // *ФММ*. 1992. № 8. С. 3–21.

6. Korshunov L.G., Shabashov V.A., Chernenko N.L., Pilyugin V.P. Effect of contact stresses on the phase composition, strength, and tribological properties of nanocrystalline structures formed in steels and alloys under sliding friction // *Met. Sci. and Heat Treat.* 2008. V. 50. № 11–12. P. 583–592.
7. Наркевич Н.А., Сурикова Н.С. Деформационное поведение и эволюция структуры нагрываемой Cr–Mn–N-стали в процессе низкотемпературного растяжения // *ФММ.* 2020. Т. 121. № 12. С. 1278–1284.
8. Shabashov V.A., Korshunov L.G., Sagaradze V.V., Kataeva N.V., Zamatovsky A.E., Litvinov A.V., Lyashkov K.A. Mossbauer analysis of deformation dissolution of the products of cellular decomposition in high-nitrogen chromium manganese austenite steel // *Phil. Mag.* 2014. V. 94. № 7. P. 668–682.
9. Шабашов В.А., Макаров А.В., Козлов К.А., Сагарадзе В.В., Заматовский А.Е., Волкова Е.Г., Лучко С.Н. Деформационно-индуцированное растворение и выделение нитридов в аустените и феррите высокоазотистой нержавеющей стали // *ФММ.* 2018. Т. 119. № 2. С. 193–204.
10. Глезер А.М., Метлов Л.С. Физика мегапластической (интенсивной) деформации твердых тел // *ФТТ.* 2010. Т. 52. № 6. С. 1090–1097.
11. Mazanko V.F., Gertzriken D.S., Bevez V.P., Mironov V.M., Mironova O.A. Mass transfer under the shock compression in metal systems with interlayer // *Met. Phys. Adv. Technol.* 2010. V. 32. P. 1267–1275.
12. Разумов И.К., Горностырев Ю.Н., Ермаков А.Е. Сценарии неравновесных фазовых превращений в сплавах в зависимости от температуры и интенсивности пластической деформации // *ФММ.* 2018. Т. 119. № 12. С. 1195–1202.
13. Лякишев Н.П., Банных О.А. Новые конструкционные стали со сверхравновесным содержанием азота // *Перспективные материалы.* 1995. № 1. С. 73.
14. Shabashov V., Sagaradze V., Kozlov K., Ustyugov Y. Atomic order and submicrostructure in iron alloys at megaplastic deformation // *Metals.* 2018. V. 8. № 12. art. 995.
15. Degtyarev M.V., Chashchukhina T.I., Voronova L.M., Patselov A.M., Pilyugin V.P. Influence of the relaxation processes on the structure formation in pure metals and alloys under high-pressure torsion // *Acta Mat.* 2018. V. 55. № 18. P. 6039–6050.
16. Русаков В.С. Мёссбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. Алматы, 2000. 430 с.
17. Reno R.S., Swartzendruber L.J. Origin of Mossbauer linewidth in stainless steel // *Magn. and magnetic mater.* 18th Annu. Conf. Denver. Colo. 1973. V. 2. P. 1350.
18. Srivastava B.P., Sarma H.N.K., Bhattacharya D.L. Quadrupole splitting in deformed stainless steel // *Phys. Status Solidi A.* 10. 1972. P. K117–K118.
19. Oda K., Ino H., Umezū K. Interaction and arrangement of nitrogen atoms in FCC  $\gamma$ -iron // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1990. V. 2. № 50. P. 10147–10158.
20. Gavriluk V.G., Nadutov V.M., Gladun O.V. Distribution of nitrogen in FeN austenite // *Phys. Met. Metallogr.* 1990. V. 69. № 3. P. 129–135.
21. Сагарадзе В.В., Шабашов В.А. Аномальные диффузионные фазовые превращения в сталях при интенсивной холодной деформации // *ФММ.* 2011. Т. 112. № 2. С. 155–174.
22. Шабашов В.А., Сагарадзе В.В., Заматовский А.Е., Пилугин В.П., Козлов К.А., Литвинов А.В., Катаева Н.В. Динамическое старение в сплаве Fe–Ni–Al при мегапластической деформации. Влияние температуры и скорости деформации // *ФММ.* 2016. Т. 117. № 8. С. 833–844.
23. Dorofeev G.A., Yelsukov E.P., Ulyanov A.L., Konygin G.N. Thermodynamic simulation of mechanically alloyed solid solution formation in Fe–Sn system // *Mater. Sci. Forum.* 2000. P. 343–346, 585–590.
24. Дорофеев Г.А., Елсуков Е.П., Ульянов А.Л. Механическое сплавление компонентов системы Fe–Mg // *Неорганич. мат.* 2004. Т. 40. № 7. С. 793–803.
25. Sagaradze V.V., Kataeva N.V., Zavalishin V.A., Kozlov K.A., Makarov V.V., Kuznetsov A.R., Rogozhkin S.V., Ustyugov Yu.M. Formation of low-temperature deformation-induced segregations of nickel in Fe–Ni-based austenitic alloys // *Phil. Mag.* 2020. V. 100. № 14. P. 1868–1879.
26. Shabashov V., Kozlov K., Ustyugov Y., Zamatovskii A., Tolmachev T., Novikov E. Mössbauer analysis of deformation-induced acceleration of short-range concentration separation in Fe–Cr alloys-effect of the substitution impurity: Sb and Au // *Metals.* 2020. V. 10. № 6. art. 725.
27. Kozlov K., Shabashov V., Zamatovskii A., Novikov E., Ustyugov Y. Inversion of the Sign of the Short-Range Order as a Function of the Composition of Fe–Cr Alloys at Warm Severe Plastic Deformation and Electron Irradiation // *Metals.* 2020. V. 10. № 5. art. 659.
28. Lyashkov K., Shabashov V., Zamatovskii A., Kozlov K., Kataeva N., Novikov E., Ustyugov Y. Structure-phase transformations in the course of solid-state mechanical alloying of high-nitrogen chromium-manganese steels // *Metals.* 2021. V. 11. art. 301.
29. Gubicza J., Khosravi E., Dobatkin S.V. Reduction of vacancy concentration during storage of severely deformed Cu // *Mat. Sci. Eng.: A.* 2010. V. 527. № 21–22. P. 6102–6104.
30. Čížek J., Barnovská Z., Procházka I., Janeček M., Srba O., Kužel R., Dobatkin S. Evolution of defects in copper deformed by high-pressure torsion // *Acta Mat.* 2011. V. 59. № 6. P. 2322–2329.

**СТРУКТУРА,  
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ**

УДК 669.24:620.186.8

**СТРУКТУРА И ЭНЕРГИЯ СИММЕТРИЧНЫХ ГРАНИЦ НАКЛОНА  
С ОСЬЮ  $\langle 110 \rangle$  В Ni И ЭНЕРГИИ ОБРАЗОВАНИЯ ВАКАНСИЙ  
В ГРАНИЦАХ ЗЕРЕН**

© 2021 г. М. Г. Уразалиев<sup>а</sup>, М. Е. Ступак<sup>а</sup>, В. В. Попов<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup>Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

\*e-mail: vpopov@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 15.12.2020 г.

После доработки 16.02.2021 г.

Принята к публикации 04.03.2021 г.

Методами компьютерного моделирования с использованием потенциала погруженного атома исследовано четырнадцать симметричных границ наклона с осью  $\langle 110 \rangle$  в Ni. Методом молекулярно-статического моделирования рассчитаны структуры, энергии и ширина границ зерен. Показано, что структура симметричных границ наклона с осью  $\langle 110 \rangle$  может быть представлена ограниченным числом структурных элементов. Устойчивость структур границ при повышенной температуре исследована методом молекулярной динамики. Рассчитаны энергии образования вакансий в границах зерен.

*Ключевые слова:* границы зерен, молекулярная статика, молекулярная динамика, вакансии

**DOI:** 10.31857/S0015323021070135

**ВВЕДЕНИЕ**

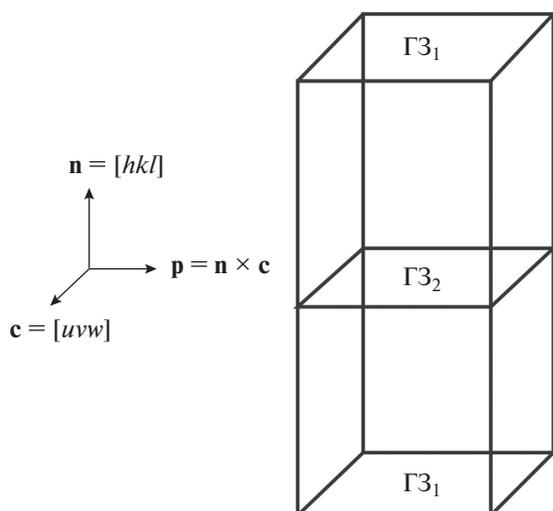
Атомная структура и энергия границ зерен (ГЗ) и энергия образования в них точечных дефектов уже много лет вызывают повышенный интерес исследователей. Это обусловлено тем, что эти параметры существенно влияют на многие свойства поликристаллических материалов [1]. Прямое экспериментальное определение этих параметров связано со значительными трудностями. Поэтому широкое распространение получило атомистическое моделирование структуры и свойств ГЗ. Несмотря на то, что Ni имеет широкое промышленное применение, имеется относительно мало работ, в которых бы моделировалась структура и рассчитывалась энергия границ зерен в нем. При этом в большинстве работ расчеты выполнены только для каких-то отдельных границ, например, [2, 3], а в работе [4], в которой расчеты выполнены для широкого диапазона углов разориентировки, использовался потенциал из работы [5], который дает очень низкое значение энергии дефектов упаковки, что приводит к диссоциации границ.

Целью настоящей работы являлось моделирование структуры и оценка энергии симметричных границ наклона с осью  $\langle 110 \rangle$  в поликристаллическом Ni, а также оценка энергии образования вакансий в таких границах. В настоящей работе ставилась задача провести систематический анализ структуры и энергии границ зерен в Ni в широком диапазоне углов разориентировки. Кроме того, ставилась задача оценить энергию образования вакансий в этих границах.

**МЕТОДОЛОГИЯ  
АТОМИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

В настоящей работе методом компьютерного моделирования были исследованы симметричные границы наклона осью  $\langle 110 \rangle$  в Ni, охватывающие весь диапазон углов наклона. С использованием программы Lammmps [6] были выполнены расчеты для 14 большеугловых границ с осью наклона  $\langle 110 \rangle$ :

$$\begin{aligned} & \Sigma 1, (001)[1\bar{1}0], \theta = 0^\circ; \Sigma 33, (118)[1\bar{1}0], \theta = 20.1^\circ; \\ & \Sigma 19, (116)[1\bar{1}0], \theta = 26.5^\circ; \Sigma 9, (114)[1\bar{1}0], \theta = 38.9^\circ; \\ & \Sigma 11, (113)[1\bar{1}0], \theta = 50.5^\circ; \Sigma 3, (112)[1\bar{1}0], \theta = 70.5^\circ; \\ & \Sigma 43, (335)[1\bar{1}0], \theta = 80.6^\circ; \Sigma 17, (223)[1\bar{1}0], \theta = 86.6^\circ; \\ & \Sigma 17, (334)[1\bar{1}0], \theta = 93.4^\circ; \Sigma 3, (111)[1\bar{1}0], \theta = 109.5^\circ; \\ & \Sigma 11, (332)[1\bar{1}0], \theta = 129.5^\circ; \Sigma 9, (221)[1\bar{1}0], \theta = 141.1^\circ; \\ & \Sigma 27, (552)[1\bar{1}0], \theta = 148.4^\circ; \Sigma 1, (110)[1\bar{1}0], \theta = 180^\circ. \end{aligned}$$



**Рис. 1.** Схема трехмерной периодической бикристаллической расчетной ячейки с обозначением ориентации кристалла.  $c$  – ось наклона,  $n$  – нормаль к плоскости границы [7].

Идеальные ориентации кристаллов, соответствующие границам  $\Sigma = 1$ , (001),  $0^\circ$  и  $\Sigma = 1$ , (110),  $180^\circ$  включены в качестве конечных точек этого диапазона углов наклона.

**Расчетная ячейка и граничные условия.** Расчетная ячейка содержала два блока с периодическими граничными условиями Борна–Кармана в трех ортогональных направлениях. Процедура построения симметричных ГЗ была аналогична примененной в работах [7, 8]. Для создания специальной границы зерен каждый блок моделирования разворачивали один относительно другого на угол, соответствующий специальному углу согласно теории решеток совпадающих узлов.

Ячейка моделирования имеет две идентичных ГЗ: ГЗ<sub>1</sub>, повторяющаяся на верхней и нижней гра-

ницах ячейки вследствие периодических граничных условий, и ГЗ<sub>2</sub> между двумя блоками (зернами) (рис. 1).

Направляющие вектора блоков были следующие: нормаль к плоскости границы зерна,  $n$ , вектор оси наклона,  $c$ , вектор  $p$ , равный векторному произведению векторов нормали к плоскости границы и оси наклона.

На этапе построения ГЗ соседние зерна могли содержать атомы, которые расположены очень близко друг к другу (ближе удвоенного атомного радиуса). В этом случае атом одного из соседних зерен удалялся. После удаления атомов выполняли редактирование геометрии блоков относительно друг друга. Тем самым задавали разные начальные конфигурации. Подобная процедура использовалась в работах [7, 8]. Размер блока моделирования находился в диапазоне от 2000 до 3000 атомов.

**Потенциалы межатомного взаимодействия.** При построении потенциалов методом погруженного атома предполагали, что функции электронной плотности радиально симметричны. Поэтому эти потенциалы лучше всего подходят для моделирования элементов, имеющих ненаправленные связи, в частности для Ni, имеющего ГЦК-кристаллическую решетку. К настоящему времени методом погруженного атома построено несколько потенциалов межатомного взаимодействия для Ni [5, 9–12]. Чтобы выбрать среди них потенциал, наилучшим образом описывающий межатомное взаимодействие, с помощью программы Lammps, используя различные потенциалы, были рассчитаны период решетки, упругие модули, энергия когезии, энергия образования вакансий и энергия дефектов упаковки в Ni и проведено сравнение полученных значений с экспериментальными (табл. 1).

Видно, что значения периода решетки, упругих модулей, энергии когезии и энергии образования вакансий, рассчитанные с использованием

**Таблица 1.** Сравнение значений периода кристаллической решетки, упругих модулей, энергии когезии, энергии образования вакансий и энергии дефектов упаковки в Ni, рассчитанных с использованием различных потенциалов межатомного взаимодействия, и полученных в эксперименте

Свойства	Расчет с использованием различных потенциалов межатомного взаимодействия					Эксперимент
	[5]	[9]	[10]	[11]	[12]	
$a$ , нм	0.3520	0.3520	0.3520	0.3520	0.3518	0.3524 [13]
$C_{11}$ , ГПа	233	248	247	241	247	247 [14]
$C_{12}$ , ГПа	154	148	147	150	147	147 [14]
$C_{44}$ , ГПа	128	125	125	127	123	125 [14]
Энергия когезии, эВ/атом	–4.45	–4.45	–4.45	–4.45	–4.39	–4.45 [15]
Энергия образования вакансии, эВ	1.63	1.60	1.71	1.57	1.76	1.60 [16]
Энергия дефекта упаковки, мДж/м <sup>2</sup>	12	112	97	134	181	125 [17]

всех рассматриваемых потенциалов, достаточно близки к экспериментальным значениям. Значительно хуже соответствуют экспериментальным данным расчетные значения энергии дефектов упаковки. Наиболее близкое к экспериментальному значению энергии дефектов упаковки дает расчет с использованием потенциала, полученного в работе [11]. Поэтому именно этот потенциал мы использовали в наших расчетах.

**Моделирование методом молекулярной статистики.** Релаксированные при 0 К структуры ГЗ были найдены с помощью молекулярной статистики. Молекулярная статика – это метод минимизации энергии, который находит ближайший локальный минимум энергии для данной начальной конфигурации.

Энергию ГЗ,  $E_{GB}$ , рассчитывали с помощью выражения

$$E_{GB} = \frac{E_p - NE_{coh}}{2S}, \quad (1)$$

где  $E_p$  – полная потенциальная энергия релаксированного бикристалла,  $N$  – число атомов в системе,  $E_{coh}$  – энергия когезии (энергия связи, приходящаяся на один атом решетки идеального кристалла),  $S$  – площадь ГЗ. Наличие двух границ учитывает удвоенная площадь  $S$  в знаменателе.

Структуру и энергию ГЗ для каждой разориентировки получали для различных начальных конфигураций в результате поиска локального минимума энергии, методом сопряженных градиентов. В дальнейшем анализировали структуру, соответствующую глобальному минимуму энергии.

В работе также была оценена ширина ГЗ. В качестве средства наблюдения за моделью ГЗ использовали программу OVITO [18], с помощью которой было измерено максимальное расстояние между выбранными атомами по обе стороны границы. Для измерения были выбраны атомы, для которых межатомное расстояние по крайней мере в одном направлении существенно (более, чем на 0.01 нм) отличалось от межатомного расстояния в регулярной решетке. Это расстояние принимали за ширину ГЗ.

**Моделирование отжига методом молекулярной динамики.** Моделирование решетки методом молекулярной статистики генерирует структуру границ, которая соответствует минимуму энергии при 0 К. Тепловые флуктуации, которые присутствуют при повышенных температурах, могут быть достаточными, чтобы позволить ГЗ релаксировать к структуре с более низкой энергией. Если это так, то это означает, что структура, построенная в результате молекулярно-статического моделирования, не имеет физического смысла, поскольку она будет нестабильной при повышенных температурах. Подобный критерий стабильности структуры ГЗ использовался в работе [4].

Чтобы проверить устойчивость структуры ГЗ, построенных методом молекулярной статистики для 0 К, при конечных температурах их отжигали методом молекулярно-динамического моделирования. Стабильная структура определяется как структура, в которой положения атомов не меняются после отжига. Отжиг проводился следующим образом. Исходным состоянием была структура, смоделированная методом молекулярной статистики. Далее выполнялся нагрев от 0 до 600 К в течение 100 пикосекунд. Температура отжига для выбранного потенциала соответствует приблизительно 0.35 температуры плавления. Контроль изменения температуры производили с помощью термостата Нозе–Гувера. После завершения нагревания система выдерживается в течении 100 пикосекунд при температуре 600 К, после чего запускается процедура минимизации энергии ГЗ при 0 К.

**Энергия образования вакансий.** Были проведены расчеты энергии образования вакансий в позициях, расположенных на разном расстоянии от плоскости границы. Энергию образования вакансий рассчитывали по формуле

$$E_v = E_f - (N_0 - 1)(E_i/N_0), \quad (2)$$

где  $E_i$  – начальная энергия системы, до удаления атома,  $N_0$  – общее число атомов,  $E_f$  – энергия системы после удаления атома, причем это энергия системы  $N_0 - 1$  частиц. Член  $E_i/N_0$  – это энергия, приходящаяся на один атом.

Энергия образования вакансии имеет физический смысл, эквивалентный тому, как если бы это была энергия, необходимая для удаления атома из позиции в ГЗ и создания атома в идеальной решетке бесконечно далеко от ГЗ.

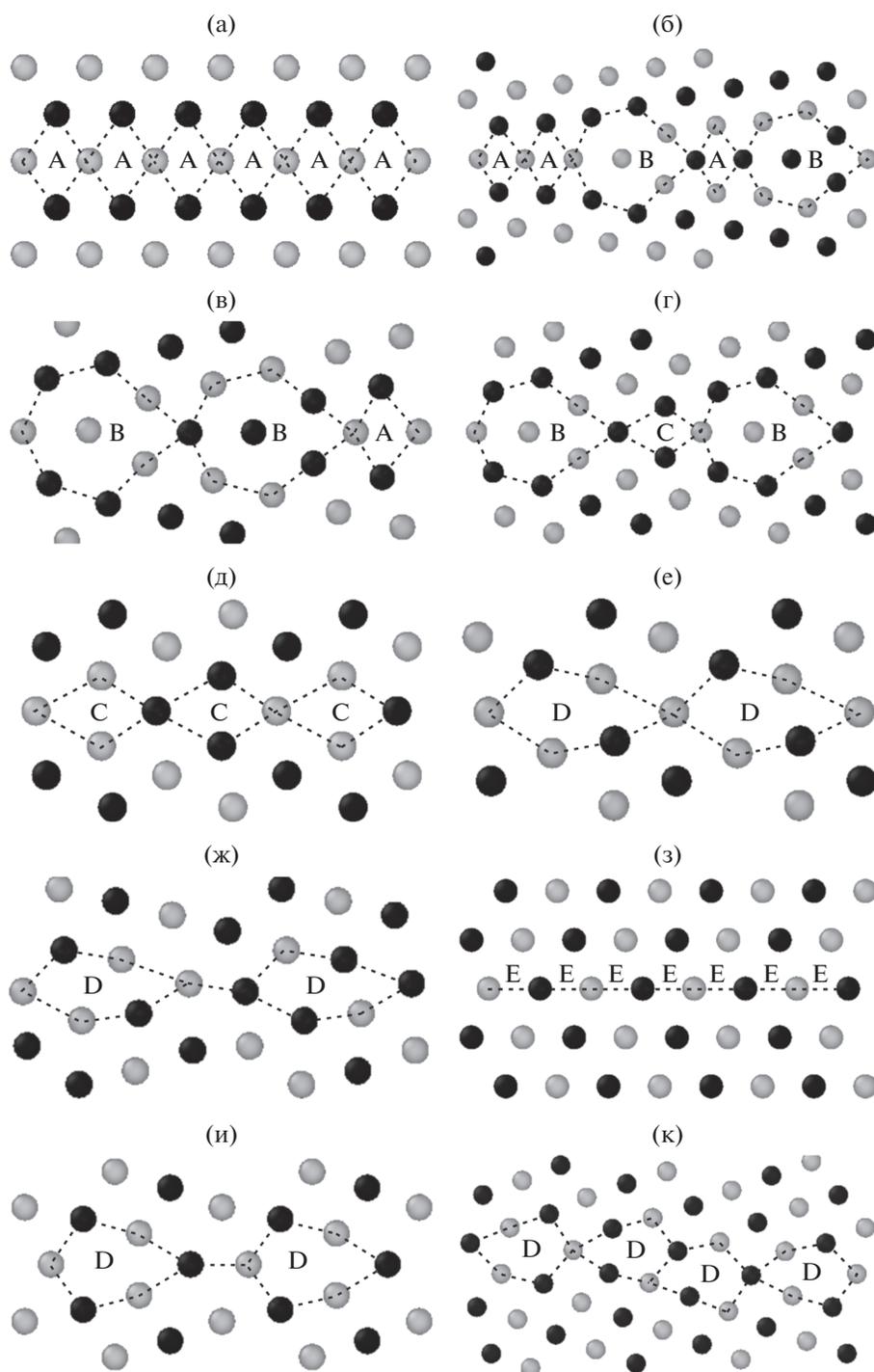
Энергия образования вакансии зависит от позиции вакансии в окрестности ГЗ, и поэтому может быть представлена как функция расстояния между вакансией и зернограничной плоскостью.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показаны релаксированные структуры ГЗ, исследованных в настоящей работе. Структуры границ показаны перпендикулярно оси наклона.

Черные и светлые кружки обозначают позиции атомов в чередующихся плоскостях перпендикулярно осям наклона. Пунктирные линии охватывают структурные элементы.

Большинство границ зерен содержат структурные элементы А, В, С и D, но встречаются и границы, содержащие другие, более сложные элементы. Это границы  $\Sigma 17, (223)[1\bar{1}0]$ ,  $\theta = 86.6^\circ$  и  $\Sigma 17, (334)[1\bar{1}0]$ ,  $\theta = 93.4^\circ$ .



**Рис. 2.** Релаксированные структуры рассчитанных границ зерен наклона в Ni. а –  $\Sigma = 1$ , (001),  $0^\circ$ ; б –  $\Sigma 33$ , (118)[ $1\bar{1}0$ ],  $\theta = 20.1^\circ$ ; в –  $\Sigma 19$ , (116)[ $1\bar{1}0$ ],  $\theta = 26.5^\circ$ ; г –  $\Sigma 9$ , (114)[ $1\bar{1}0$ ],  $\theta = 38.9^\circ$ ; д –  $\Sigma 11$ , (113)[ $1\bar{1}0$ ],  $\theta = 50.5^\circ$ ; е –  $\Sigma 3$ , (112)[ $1\bar{1}0$ ],  $\theta = 70.5^\circ$ ; ж –  $\Sigma 43$ , (335)[ $1\bar{1}0$ ],  $\theta = 80.6^\circ$ ; з –  $\Sigma 3$ , (111)[ $1\bar{1}0$ ],  $\theta = 109.5^\circ$ ; и –  $\Sigma 9$ , (221)[ $1\bar{1}0$ ],  $\theta = 141.1^\circ$ ; к –  $\Sigma 27$ , (552)[ $1\bar{1}0$ ],  $\theta = 148.4^\circ$ . Атомы в двух последовательных плоскостях, перпендикулярных оси наклона, показаны черным или белым цветом.

**Таблица 2.** Параметры структуры ГЗ, энергия, ширина ГЗ и минимальная энергия образования вакансий в ГЗ

$\Sigma$	Плоскость границы	Ось наклона	$\theta$ , град	$E_{GB}$ , Дж/м <sup>2</sup>	$\delta$ , нм	$E_v$ , эВ
33	(118)	$[1\bar{1}0]$	20.1	1.10	0.55	0.99
19	(116)	$[1\bar{1}0]$	26.5	1.23	0.54	0.72
9	(114)	$[1\bar{1}0]$	38.9	1.05	0.50	1.10
11	(113)	$[1\bar{1}0]$	50.5	0.47	0.24	1.31
3	(112)	$[1\bar{1}0]$	70.5	1.00	0.48	1.06
43	(335)	$[1\bar{1}0]$	80.6	1.15	0.51	1.19
17	(223)	$[1\bar{1}0]$	86.6	1.11	0.52	1.18
17	(334)	$[1\bar{1}0]$	93.4	1.04	0.53	0.99
3	(111)	$[1\bar{1}0]$	109.5	0.07	0.40	1.57
11	(332)	$[1\bar{1}0]$	129.5	1.27	0.52	0.80
9	(221)	$[1\bar{1}0]$	141.1	1.32	0.58	0.96
27	(552)	$[1\bar{1}0]$	148.4	1.39	0.66	0.69

Границы  $\Sigma 1, (113)[1\bar{1}0]$ ,  $\theta = 50.5^\circ$ ;  $\Sigma 3, (112)[1\bar{1}0]$ ,  $\theta = 70.5^\circ$ ;  $\Sigma 43(335)[1\bar{1}0]$ ,  $\theta = 80.6^\circ$ ;  $\Sigma 17, (223)[1\bar{1}0]$ ,  $\theta = 86.6^\circ$ ;  $\Sigma 3, (111)[1\bar{1}0]$ ,  $\theta = 109.5^\circ$ ;  $\Sigma 11, (332)[1\bar{1}0]$ ,  $\theta = 129.5^\circ$ ;  $\Sigma 9, (221)[1\bar{1}0]$ ,  $\theta = 141.1^\circ$  и  $\Sigma 27, (552)[1\bar{1}0]$ ,  $\theta = 148.4^\circ$  образованы одним типом структурных элементов. Это так называемые “предпочтительные” границы. Границы  $\Sigma 1, (113)[1\bar{1}0]$ ,  $\theta = 50.5^\circ$  и  $\Sigma 3, (111)[1\bar{1}0]$ ,  $\theta = 109.5^\circ$  – это когерентные двойниковые границы.

Атомы в двух последовательных плоскостях, перпендикулярных оси наклона, показаны черным или серым цветом.

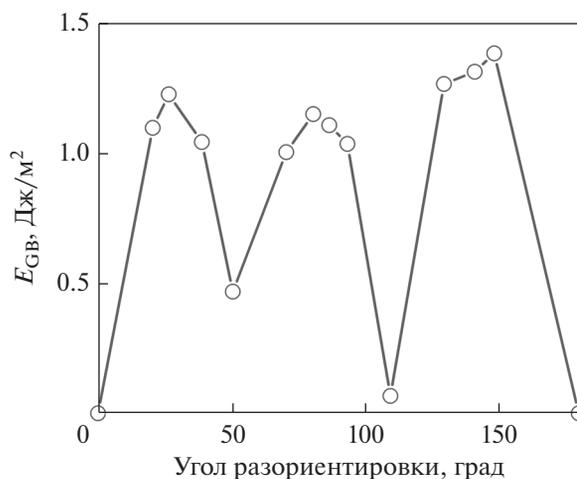
Представляет интерес сравнить рассчитанные структуры ГЗ для Ni и других ГЦК-металлов. Такое сравнение показывает, что структуры ГЗ для Ni практически не отличаются от структур ГЗ для Al, рассчитанных в работе [4]. Однако сравнение рассчитанных в настоящей работе структур ГЗ для Ni и структур ГЗ для Cu, рассчитанных в работе [19], показывает, что между ними имеются заметные различия. Очевидно, что такие различия обусловлены различиями в потенциалах межатомного взаимодействия.

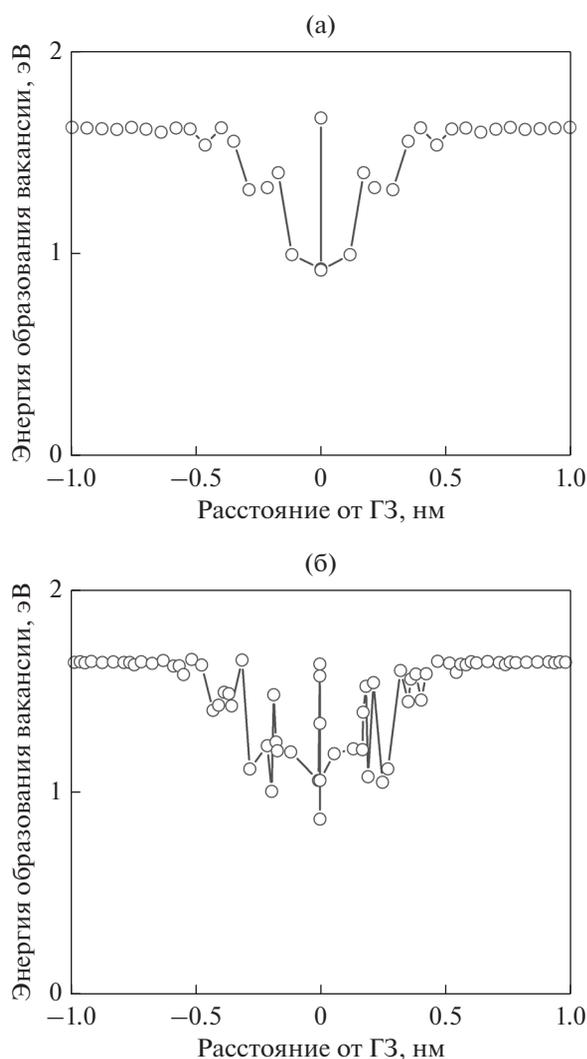
Для всех рассмотренных ГЗ был выполнен отжиг методом молекулярной динамики, который показал, что все рассчитанные методом молекулярной статистики структуры ГЗ устойчивы к тепловым флуктуациям.

Нами были рассчитаны энергия ГЗ,  $E_{GB}$ , структурная ширина ГЗ,  $\delta$ , и минимальная энергия образования вакансий в ГЗ,  $E_v$ . Эти результаты приведены в табл. 2.

На рис. 3 показана рассчитанная зависимость энергии границ наклона с осью  $\langle 110 \rangle$  от угла разориентировки. Границы, отвечающие углам  $0^\circ$  и  $180^\circ$ , соответствуют  $\Sigma 1$ , и для них энергии ГЗ равны нулю. На зависимости энергии границы зерна от угла разориентировки имеются два глубоких минимума при  $\theta = 50.5^\circ$  и  $\theta = 109.5^\circ$ , соответствующих двойниковым границам  $\Sigma 1, (113)[1\bar{1}0]$  и  $\Sigma 3, (111)[1\bar{1}0]$ , соответственно.

Данная зависимость близка к зависимости, полученной в работе [4]. При этом нужно отметить, что в работе [4] при расчетах использовался потенциал из работы [5], который давал очень низкую энергию дефектов упаковки. Следствием

**Рис. 3.** Зависимость энергии границы наклона  $\langle 110 \rangle$  в Ni от угла разориентировки.



**Рис. 4.** Зависимости энергии образования вакансий от расстояния от границы для  $\Sigma 9, (221)[\bar{1}10]$  (а) и  $\Sigma 33, (118)[\bar{1}10]$  (б).

этого была диссоциация границ зерен, что привело к изменению их структуры и некоторому уменьшению зернограницной энергии.

Нами было проведено сравнение полученных значений зернограницной энергии с результатами первопринципных расчетов, выполненных в работе [20]. В этой работе были рассчитаны энергии границ  $\Sigma 1, (113)[\bar{1}10]$  и  $\Sigma 3, (111)[\bar{1}10]$  и получены значения 0.47 и 0.09 Дж/м<sup>2</sup>, соответственно, которые практически совпадают со значениями, полученными в настоящей работе.

Также было проведено сравнение энергий границ зерен, рассчитанных в настоящей работе, с экспериментальными данными. В работе [21] была определена энергия ГЗ в Ni и получено значение ~0.9 Дж/м<sup>2</sup>, что близко к среднему значению

энергии ГЗ, полученному в настоящей работе. Это позволяет утверждать, что значения энергий ГЗ, рассчитанные в настоящей работе, достаточно надежны.

В табл. 2 приведена оцененная ширина ГЗ, рассмотренных в настоящей работе. Видно, что почти для всех границ ширина составляет ~0.5 нм. Только для двойниковых ГЗ ширина границы заметно меньше. Эти результаты хорошо согласуются с данными диффузионных исследований, согласно которым диффузионная ширина границы зерна составляет 0.4–0.6 нм [22–24]. Близкие значения ширины ГЗ дают структурные исследования, выполненные с помощью электронной микроскопии высокого разрешения [25, 26].

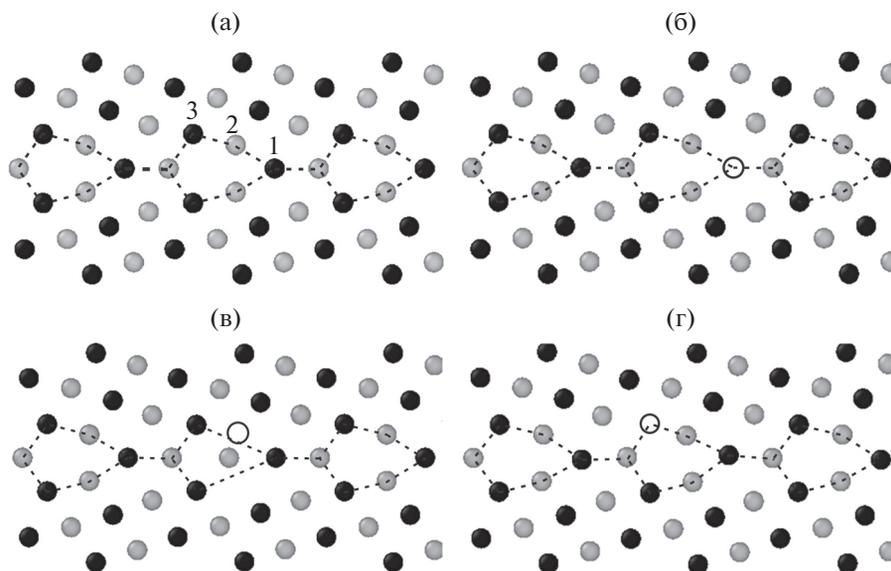
В настоящей работе были определены энергии образования вакансий во всех рассмотренных ГЗ. В табл. 1 приведена минимальная энергия образования вакансий во всех рассмотренных границах. В литературе почти нет данных об энергиях образования вакансий в границах, рассматриваемых в данной работе. Лишь в работе [20] приведены результаты первопринципных расчетов энергии образования вакансий в границах  $\Sigma 1, (113)[\bar{1}10]$  и  $\Sigma 3, (111)[\bar{1}10]$ . Приводимые в этой работе значения достаточно близки к полученным в настоящем исследовании.

Были проведены расчеты энергии образования вакансий в зависимости от расстояния от плоскости границы. Структура большинства ГЗ симметрична относительно плоскости границы. В этом случае зависимости энергии образования вакансий от расстояния от плоскости границы также симметричны. Это характерно, например, для границы  $\Sigma 9, (221)[\bar{1}10]$ ,  $\theta = 141.1^\circ$ , как показано на рис. 4а. В то же время для некоторых границ наблюдается асимметрия структуры относительно плоскости границы.

Это не всегда четко видно на изображениях структуры, но проявляется в зависимостях энергии образования вакансий от расстояния от границы. Это относится, например, к границе  $\Sigma 33, (118)[\bar{1}10]$ ,  $\theta = 20.1^\circ$ , зависимость энергии образования вакансии от расстояния от границы для которой показана на рис. 4б. Аналогичный эффект наблюдался в работе [7] при моделировании ГЗ в W.

Ширина приграничной области, для которой энергия образования вакансий существенно меньше, чем энергия образования вакансий в объеме, составляет приблизительно 1 нм. Почти такое же значение приводится в работе [27]. Это приблизительно в два раза больше, чем структурная и диффузионная ширина ГЗ.

На рис. 5 показана исходная релаксированная структура границы  $\Sigma 9, (221)[\bar{1}10]$  и ее структура



**Рис. 5.** Исходная релаксированная структура границы  $\Sigma 9, (221)[1 \bar{1}0]$  (а) и ее структура после образования вакансий в позициях 1 (б), 2 (в) и 3 (г) и последующей релаксации. На рис. 5а цифрами показаны позиции образования вакансий. На рис. 5б–5г исходная позиция вакансии показана белым кружком.

после образования вакансий в соответствующих позициях и последующей релаксации.

Энергии образования вакансий в позициях 1, 2 и 3 такой границы составляют, соответственно, 1.67, 0.99 и 1.40 эВ. Самое высокое значение энергии образования вакансии наблюдается для позиции 1, и оно близко к энергии образования вакансии в регулярной решетке. На рис. 5б представлена релаксированная структура ГЗ для этого случая. Видно, что после образования вакансии и последующей релаксации изменение позиций атомов в окрестности границы незначительно, то есть структура границы практически не меняется по сравнению с исходной.

В позиции 2 энергия образования вакансии минимальна (0.99 эВ). При этом изменения позиций атомов очень существенны и структура ГЗ в окрестности вакансии после релаксации значительно меняется (рис. 5в).

Промежуточное значение энергии образования вакансии (1.40 эВ) наблюдается для позиции 3. В этом случае после релаксации происходит заметный сдвиг ближайших к вакансии атомов, но изменения структуры ГЗ практически отсутствуют (рис. 5г).

Таким образом, чем более значительна релаксация структуры, сопровождающая образование вакансии, тем меньше энергия ее образования. Аналогичный эффект наблюдался в работе [7] при моделировании образования вакансий в границах зерен вольфрама.

На рис. 5б–5г исходная позиция вакансии показана белым кружком.

Следует также отметить, что вблизи ГЗ всегда есть позиции, для которых энергия образования вакансии заметно ниже, чем в объеме. Это заключение согласуется с результатами других исследований [7, 27–29].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено компьютерное моделирование структуры и энергии симметричных границ наклона с осью  $\langle 110 \rangle$  в поликристаллическом Ni. С помощью молекулярно-динамического моделирования проверена устойчивость структуры границ зерен при нагреве. Показано, что структуру симметричных границ наклона  $\langle 110 \rangle$  можно представить ограниченным числом структурных элементов. Рассчитаны значения энергии и ширины границ, имеющих различную ориентировку. Установлено, что рассчитанная ширина границ близка к значениям, полученным в диффузионных экспериментах и электронно-микроскопических исследованиях высокого разрешения. Определены энергии образования вакансий в окрестности границ зерен.

Продемонстрирована разная степень релаксации структуры в ГЗ в зависимости от энергии образования вакансии, на примере границы  $\Sigma 9, (221)[1 \bar{1}0]$ .

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “Функция” номер государственной регистрации АААА-А19-119012990095-0).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sutton A.P., Balluffi R.W.* Interfaces in Crystalline Materials. Clarendon Press, Oxford, 1995. 819 p.
2. *Van Swygenhoven H., Farkas D., Caro A.* Grain-boundary structures in polycrystalline metals at the nanoscale // *Phys. Rev.* 2000. V. 62. № 2. P. 831–838.
3. *Movahedi-Rad A., Alizadeh R.* Simulating Grain Boundary Energy Using Molecular Dynamics // *J. Modern Physics.* 2014. V. 5. P. 627–632.
4. *Rittner J.D., Seidman D.N.*  $\langle 110 \rangle$  symmetric tilt grain-boundary structures in fcc metals with low stacking-fault energies // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 54. № 10. P. 6999–7015.
5. *Foiles S.M., Baskes M.I., Daw M.S.* Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 33. № 5. P. 7983.
6. *Plimton S.* Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // *J. Comp Phys.* 1995. V. 117. P. 1–19.
7. *Ступак М.Е., Уразалиев М.Г., Понов В.В.* Структура и энергия симметричных границ наклона  $\langle 110 \rangle$  в поликристаллическом W // *ФММ.* 2020. Т. 121. № 8. С. 877–883.
8. *Tschopp M.A., McDowell D.L.* Structures and energies of Sigma 3 asymmetric tilt grain boundaries in Cu and Al // *Phil. Mag.* 2007. V. 87. P. 3147–3173.
9. *Mishin Y., Farkas D., Mehl M.J., Papaconstantopoulos D.A.* Interatomic potentials for monoatomic metals from experimental data and ab initio calculations // *Phys. Rev. B.* 1999. V. 59. № 5. P. 3393–3407.
10. *Zhou X.W., Johnson R.A., Wadley H.N.G.* Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 69. № 14. P. 144113.
11. *Stoller R.E., Tamm A., Béland L.K., Samolyuk G.D., Stocks G.M., Caro A., Slipchenko L.V., Osetsky Y.N., Aabloo A., Klintonberg M., Wang Y.* Impact of Short-Range Forces on Defect Production from High-Energy Collisions // *J. Chem. Theory and Computation.* 2016. V. 12. № 6. P. 2871–2879.
12. *Mendelev M.I., Kramer M.J., Hao S.G., Ho K.M., Wang C.Z.* Development of interatomic potentials appropriate for simulation of liquid and glass properties of NiZr<sub>2</sub> alloy // *Phil. Mag.* 2012. V. 92. № 35. P. 4454–4469.
13. *Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н.* Рентгенографический и электронно-оптический анализ: Учебн. пособие для вузов. 4-е изд. М.: “МИСИС”, 2002. 360 с.
14. *Simons G., Wang H.* Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties. MIT Press, Cambridge, MA. 1977. 370 p.
15. *Metal Reference Book*, 5th ed / edited by C. J. Smith. Butterworth, London. 1976. 1552 p.
16. *Wycisk W., Feller-Kniepmeier M.J.* Quenching experiments in high purity Ni // *Nucl. Mater.* 1978. V. 69. № 1–2. P. 616–619.
17. *Murr L.E.* Interfacial Phenomena in Metals and Alloys. Addison-Wesley, Advanced Book Program Reading. 1975. 376 p.
18. *Stukowski A.* Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the Open Visualization Tool Modelling Simul // *Mater. Sci. Eng.* 2010. V. 18. P. 015012.
19. *Takata N., Ikeda K., Yoshida F., Nakashima H., Abe H.* Grain Boundary Structure and its Energy of  $\langle 110 \rangle$  Symmetric Tilt Boundary in Copper // *Mater. Sci. Forum.* 2004. V. 467–470. P. 807–812.
20. *Chen J., Dongare A.M.* Role of grain boundary character on oxygen and hydrogen segregation-induced embrittlement in polycrystalline Ni // *J. Mater. Sci.* 2017. V. 52. P. 30–45.
21. *Tyson W.R., Miller, W.A.* Surface free energies of solid metals: Estimation from liquid surface tension measurements // *Surface Sci.* 1977. V. 62. № 1. P. 267–276.
22. *Surholt T., Mishin Yu., Herzig Chr.* Grain-boundary diffusion and segregation of gold in copper: Investigation in type-B and type-C kinetic regimes // *Phys. Rev. B.* 1994. V. 50. № 6. P. 3577–3587.
23. *Divinski V.S., Reglitz G., Wilde G.* Grain boundary self-diffusion in polycrystalline nickel of different purity levels // *Acta Materi.* 2010. V. 58. P. 386–395.
24. *Prokoshkina D., Esin V.A., Wilde G., Divinski S.V.* Grain boundary width, energy and self-diffusion in nickel: effect of material purity // *Acta Mater.* 2013. V. 61. № 14. P. 5188–5197.
25. *Thomas G.J., Siegel R.W., Eastman J.A.* Grain boundaries in nanophase palladium: High resolution electron microscopy and image simulation // *Scr. Metall. Mater.* 1990. V. 24. P. 201–206.
26. *Fultz B., Kuwano H., Ouyang H.* Average widths of grain boundaries in nanophase alloys synthesized by mechanical attrition // *J. Appl. Phys.* 1995. V. 77. P. 3458–3466.
27. *Hallil A., Metsu A., Bouhattate J., Feaugas X.* Correlation between vacancy formation and  $\Sigma 3$  grain boundary structures in nickel from atomistic simulations // *Phil. Mag.* 2016. V. 96. № 20. P. 2088–2114.
28. *Suzuki A., Mishin Y.* Atomistic Modeling of Point Defects and Diffusion in Copper Grain Boundaries // *Interface Sci.* 2003. V. 11. P. 131–148.
29. *Chen N, Niu L.-L., Zhang Y., Shu X., Zhou H.-B., Jin S., Ran G., Lu G.-H., Gao F.* Energetics of vacancy segregation to  $[100]$  symmetric tilt grain boundaries in bcc tungsten // *Scientific Reports.* 2016. V. 6. P. 36955.

**СТРУКТУРА,  
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ**

УДК 669.3:620.186.5

**МОДЕЛЬ ПЕРВИЧНОЙ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ЧИСТОЙ МЕДИ**

© 2021 г. Н. В. Сахаров<sup>а</sup>, \*, В. Н. Чувильдеев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>ННГУ им. Н.И. Лобачевского, просп. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603950 Россия

\*e-mail: nvsaharov@nifti.unn.ru

Поступила в редакцию 28.12.2020 г.

После доработки 26.01.2021 г.

Принята к публикации 02.03.2021 г.

Предложена новая модель описания процесса первичной рекристаллизации в металлах. В предлагаемой модели скорость роста зародышей рекристаллизации определяется кинетикой снижения мощности дисклинационных диполей, распределенных в границах зародыша. Получено уравнение, связывающее объемную долю рекристаллизованного материала с температурой и временем отжига. Полученное уравнение имеет вид уравнения Аврами при  $n = 1$  и значении энергии активации, равном энергии активации диффузии по неравновесным границам зерен.

*Ключевые слова:* первичная рекристаллизация в металлах, неравновесные границы зерен

**DOI:** 10.31857/S0015323021070081

**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время для описания первичной рекристаллизации в чистых металлах широко используется формальная теория рекристаллизации [1–3]. В ее основе лежит гипотеза о подобии протекания процессов рекристаллизации и фазового превращения. Предполагается, что уравнение, связывающее объемную долю рекристаллизованного материала  $f_V$  и время  $t$  его изотермического отжига, имеет следующий вид:

$$f_V = 1 - \exp(-Bt^n). \quad (1)$$

Уравнение (1) получило название уравнения Аврами,  $B$  и  $n$  в нем – численные коэффициенты. Значение  $B$  связано с энергией активации рекристаллизации аррениусовской зависимостью:

$$B = B_0 \exp(-Q/RT), \quad (2)$$

где  $B_0$  – численный коэффициент,  $R$  – универсальная газовая постоянная. Согласно формальной теории рекристаллизации, при  $n = 1$  скорость процесса непрерывно уменьшается, при  $n > 1$  скорость рекристаллизации сначала растет, затем падает. В последнем случае кривая, описываемая уравнением (1), имеет вид сигмоиды. Значения  $n > 1$  в формальной теории рекристаллизации соответствуют тем случаям, когда процессу роста линейных размеров зародышей рекристаллизации предшествует процесс их зарождения. Конкретное значение  $n$  зависит от вида функции, описывающей скорость увеличения числа зародышей; от размерности пространства, в котором происходит рост (увеличение объема одновременно во

всех трех измерениях, в одной плоскости или в одном направлении); от того, являются ли места образования зародышей хаотически (случайно) распределенными по всему объему или они формируются в определенных местах (например, на границах зерен исходного металла). Максимальное значение  $n$ , получаемое по результатам теоретического анализа, равно 4.

Примерами экспериментальных работ, в которых кинетика первичной рекристаллизации была проанализирована с применением уравнения Аврами, являются статьи [4–11]. Объектом исследования в них выступала медь чистотой от 99.96 до 99.999%. Использование уравнения Аврами для анализа экспериментальных данных позволило определить значения параметров  $n$  и  $B$  из уравнения (1) и/или значений параметров  $k$  и  $Q$  из уравнения (2). Результаты вычислений, полученные в работах [4–11], обобщены в виде табл. 1 и 2.

Анализ данных, приведенных в табл. 2, показывает, что значения  $Q$  и  $n$  могут варьироваться в широких диапазонах:  $Q$  – от 68 до 159 кДж/моль (или от 7.6 до 15.3  $kT_m$ ),  $n$  – от 0.32 до 4.8. Энергии активации рекристаллизации, полученные в [4–11], в большинстве случаев оказываются несопоставимыми с характерными значениями диффузионных параметров металлов: слишком высокими по сравнению с энергией активации зернограничной диффузии ( $\approx 10 kT_m$ ) и слишком низкими по сравнению с энергией активации объемной диффузии ( $\approx 20 kT_m$ ). Таким образом, физический смысл параметра  $Q$ , входящего в уравнение Аврами, остается неясным.

**Таблица 1.** Результаты вычисления параметров  $B$  и  $k$  из уравнения Аврами

Работа	Константы $B$ и $k$
[5]	$k = 3.9 \times 10^7 \text{ c}^{-1}$ (ДСК при $T = \text{const}$ ) $k = 5.6 \times 10^9 \text{ c}^{-1}$ (ДСК при $dT/dt = \text{const}$ )
[6]	$B = 9.0 \times 10^{-5}$ ( $T = 165^\circ\text{C}$ ) $B = 9.2 \times 10^{-5}$ ( $T = 170^\circ\text{C}$ ) $B = 9.4 \times 10^{-5}$ ( $T = 175^\circ\text{C}$ )
[9]	$k = 1.31 \times 10^{12} \text{ c}^{-1}$
[10]	$B = 5.4 \times 10^{-5}$ ( $T = 160^\circ\text{C}$ ) $B = 2.4 \times 10^{-3}$ ( $T = 210^\circ\text{C}$ ) $B = 9.2 \times 10^{-3}$ ( $T = 230^\circ\text{C}$ ) $B = 2.9 \times 10^{-1}$ ( $T = 290^\circ\text{C}$ ) $B = 3.8 \times 10^{-3}$ (исходное состояние) $B = 3.9 \times 10^{-3}$ (прокатка 36%) $B = 2.8 \times 10^{-3}$ (прокатка 91%)

**Таблица 2.** Значения  $Q$  и  $n$ , полученные из уравнения Аврами

Работа	$Q, kT_m$	$n$
[4]	–	1.72–2.67
[5]	9.5–11.3	2–4.8
[6]	–	1.29–1.48
[7]	11.5–15.3	0.8–1.2
[8]	10.5–11.3	0.87–1.01
[9]	14.5	1.4–3.5
[10]	7.6–15.1	0.32–0.75
[11]	–	3.09

Для преодоления трудностей, связанных с неоднозначностью интерпретации значений  $Q$  и  $n$ , получаемых из уравнения Аврами, некоторые авторы предпринимали попытки модификации формальной теории рекристаллизации (см., напр., [12, 13]). Предлагаемые в большинстве случаев изменения сводились к введению новых эмпирических коэффициентов или замене уже имеющихся в уравнениях (1) и (2). Как правило, такой подход позволял точнее описать экспериментальные результаты в каком-то конкретном случае, однако это не способствовало прояснению физического смысла коэффициентов  $Q$ ,  $B$  и  $n$ , входящих в уравнения (1) и (2), и выявлению общих закономерностей их изменения при изменении основных характеристик (состава и параметров структуры) материала.

Следует заметить, что формальная теория рекристаллизации носит общий характер (настолько, насколько общим является термодинамиче-

ский подход, использованный при построении формальной теории фазовых превращений, или геометрический подход, использованный Колмогоровым в [14]). Альтернативным по отношению к термодинамическому или геометрическому подходу является другой способ изучения первичной рекристаллизации. Он основан на анализе изменений, происходящих с материалом на структурном уровне, и, в частности, установлении микро-механизмов формирования зародышей.

Существующие в настоящее время модели, описывающие процесс рекристаллизации “на языке” микро-механизмов формирования зародышей рекристаллизации, являются качественными. Подробный обзор этих моделей можно найти в [15].

В настоящей работе решается задача построения новой количественной модели первичной рекристаллизации в чистой меди. В представленной модели введено новое определение зародыша рекристаллизации, связанное с современными представлениям о структуре большеугловых границ зерен. Как будет показано ниже, применение новой модели для описания первичной рекристаллизации позволило установить физический смысл коэффициентов, входящих в уравнение Аврами.

## МОДЕЛЬ ПЕРВИЧНОЙ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

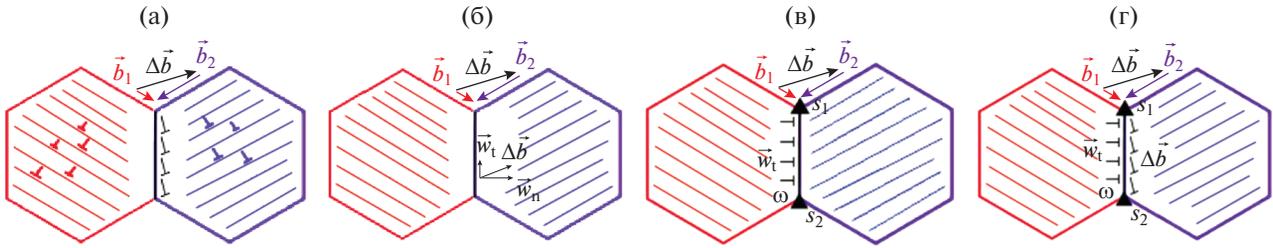
### Определение зародыша рекристаллизации

Зародыши рекристаллизации в предлагаемой модели представляют собой свободные от дефектов участки материала, окруженные большеугловыми границами с распределенными в них дефектами. Наличие дефектов в границах зародышей существенно влияет на характер протекания первичной рекристаллизации.

### Описание границ зародыша рекристаллизации

В процессе предварительной деформации металла решеточные дислокации активно взаимодействуют с большеугловыми границами. Происходящие при этом превращения на границах приводят к перестройке их структуры. Рассмотрим этот процесс подробнее.

Решеточные дислокации, осуществляющие пластическую деформацию, двигаются в плоскости скольжения в направлении границы между зернами 1 и 2 (плоскость скольжения перпендикулярна плоскости рис. 1). Как показано в [16], после перехода через границу зерен на ней остаются дислокации ориентационного несоответствия (ДОН), возникающие из-за существования взаимной разориентировки систем скольжения, действующих в соседних зернах. Вектор Бюргера ДОН определяется разностью векто-



**Рис. 1.** Дефекты в границах зародышей рекристаллизации. а – формирование ДОН (обозначены черным) в границе зерен при прохождении дислокаций из зерна 1 (нарисовано красным, вектор Бюргерса действующей системы скольжения  $\vec{b}_1$ ) в зерно 2 (нарисовано синим, вектор Бюргерса действующей системы скольжения  $\vec{b}_2$ ); б – делокализация ДОН в границах с образованием тангенциальных компонент плотностью  $w_t$  и нормальных плотностью  $w_n$ ; в – дефекты, сформировавшиеся в границе после делокализации ДОН: тангенциальные компоненты делокализованных дислокаций плотностью  $w_t$  и стыковые дисклинационные диполи мощностью  $\omega$ ; г – полный ансамбль дефектов в границах зародышей рекристаллизации: ДОН плотностью  $\rho_b \Delta b$ , тангенциальные компоненты продуктов их делокализации плотностью  $w_t$  и стыковые дисклинационные диполи мощностью  $\omega$ .

ров Бюргерса, описывающих скольжение дислокаций в соседних зернах:

$$\Delta \mathbf{b} = \mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2.$$

Как показано в [17, 18], в процессе взаимодействия границ зерен с ДОН последние делокализуются в границах зерен. Процесс делокализации может быть представлен как “размазывание” пластической несовместности, “заключенной” в ядре дислокации, по всей границе, на расстоянии много больше размера ядра ДОН.

Делокализованные в границах зерен дислокации могут быть представлены состоящими из тангенциальных (по отношению к плоскости границы) и нормальных компонент. Вследствие того, что движение тангенциальных компонент осуществляется скольжением, а нормальных – переползанием, кинетика накопления разных компонент ДОН различна. Таким образом, в процессе взаимодействия решеточных дислокаций с границами зерен в последних будет формироваться система дефектов трех различных типов: ДОН с вектором Бюргерса  $\Delta \mathbf{b}$  и плотностью (на единицу длины границы)  $\rho_b \Delta b$ , тангенциальные и нормальные продукты их делокализации плотностью  $w_t$  и  $w_n$  соответственно.

Согласно [19], увеличение плотности тангенциальных компонент делокализованных ДОН приводит к изменению диффузионных характеристик границ зерен, увеличение плотности нормальных компонент – к возникновению дополнительной разориентировки на границах. Возникновение дополнительной разориентировки на границах зерен можно описать как образование на границе дисклинационного диполя мощностью  $\omega$  (рис. 1в).

Изменение диффузионных характеристик границы при попадании в нее ДОН и тангенциальных компонент продуктов их делокализации удобно

описывать, используя такой параметр, как относительный свободный объем границ зерен  $\alpha$ . В соответствии с подходом, развитым в [19], свободный объем определяет диффузионные характеристики границ: его увеличение вследствие попадания в границы дислокаций и делокализации их ядер переводит границы в неравновесное состояние. Мерой повышения коэффициента диффузии по неравновесным границам зерен  $D_b^*$  является величина, равная увеличению свободного объема границ  $\Delta \alpha$ . В [19] получены выражения, связывающие изменение диффузионных параметров (предэкспоненциального множителя  $D_{b0}^*$  и энергии активации  $Q_b^*$ ) с величиной свободного объема:

$$D_b^* = D_{b0}^* \exp\left(\frac{Q_b^* T_m}{k T_m T}\right); \tag{3}$$

$$D_{b0}^* = \varphi D_{L0} \exp\left(\frac{1}{k} \left( Z_1 \left( \frac{\alpha^*}{\alpha + \Delta \alpha} - 1 \right) + Z_2 \left( \sqrt{\frac{\alpha^*}{\alpha + \Delta \alpha}} - 1 \right) \right)\right); \tag{4}$$

$$Q_b^* = Q_L + W_1 \left( \frac{\alpha^*}{\alpha + \Delta \alpha} - 1 \right) + W_2 \left( \sqrt{\frac{\alpha^*}{\alpha + \Delta \alpha}} - 1 \right). \tag{5}$$

При малых изменениях свободного объема ( $\Delta \alpha \ll \alpha^*$ ) коэффициент диффузии по неравновесным границам зерен можно вычислить из уравнения:

$$D_b^* = D_b \exp(\Delta \alpha / \alpha_B), \tag{6}$$

где  $D_b$  – коэффициент диффузии по равновесным границам,  $\alpha_B$  – численный коэффициент, значение которого при  $T = 0.5 T_m$  равно 0.02 [19].

Из анализа уравнения (6) следует, что небольшие изменения  $\Delta\alpha$  могут приводить к уменьшению энергии активации зернограничной диффузии и увеличению коэффициента диффузии по неравновесным границам зерен. Интервалы значений  $Q_b^*$  и  $D_b^*$ , соответствующие изменению  $\Delta\alpha$  от 0 до 0.08, составляют 9.2–5.9  $kT_m$  и  $3.8 \times 10^{-13}$ – $2.1 \times 10^{-11}$   $\text{см}^2/\text{с}$ .

#### Анализ подвижности границ зародышей рекристаллизации

Согласно [20–22], скорость роста зерен  $d$  определяется величиной движущих сил рекристаллизации  $P$  и коэффициентом подвижности границ  $M$ :

$$\dot{d} = PM. \quad (7)$$

Наличие дефектов, распределенных в границах зародышей, приводит к тому, что коэффициент подвижности  $M$  границ с дефектами отличается от коэффициента подвижности бездефектных границ. Для вычисления  $M$  можно использовать уравнение, приведенное в [19]:

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{M_b} + \frac{1}{M_\omega} + \frac{1}{M_\rho}, \quad (8)$$

где  $M_b$ ,  $M_\omega$  и  $M_\rho$  – коэффициенты подвижности бездефектной границы, дисклинационных диполей и дислокаций ориентационного несоответствия. Ниже приведены уравнения для вычисления  $M_b$ ,  $M_\omega$  и  $M_\rho$ , предложенные в [19]. Численные значения параметров, входящих в уравнения (9)–(12), указаны в Приложении.

$$M_b = A_b c_b, \quad (9)$$

$$M_\omega = A_\omega c_b \left(\frac{b}{d}\right)^2 \frac{1}{\omega^2}, \quad (10)$$

$$M_\rho = A_\rho c_b \frac{b}{d} \frac{1}{\rho_b^{st} \Delta b}, \quad (11)$$

$$c_b = \frac{D_b^* \delta b}{kT}. \quad (12)$$

Сравнение коэффициентов подвижности дефектов различных типов при характерных значениях величин, входящих в уравнения (9)–(12), показывает, что подвижность бездефектной границы существенно выше подвижности дефектов. Это означает, что в состоянии после деформации распределённые в границах дефекты “удерживают” их, не давая границам мигрировать. Таким образом, условием начала движения границы является равенство коэффициента подвижности самого “медленного” из дефектов коэффициенту подвиж-

ности бездефектной границы. Сравнение результатов вычисления  $M_\omega$  и  $M_\rho$  при типичных значениях величин, входящих в уравнения (10) и (11), показывает, что  $M_\omega \ll M_\rho$ . Таким образом, минимальной подвижностью характеризуются дисклинационные диполи. Это означает, что границы начнут двигаться с заметной скоростью лишь в тот момент, когда подвижность дисклинационных диполей станет сопоставима с подвижностью бездефектной границы. Увеличение коэффициента подвижности дисклинационных диполей происходит вследствие протекания процессов возврата, приводящих к снижению  $\omega$ . Согласно [19], кинетика изменения  $\omega$  при отжиге описывается уравнением

$$\omega = \omega_0 \exp\left(-\frac{1}{t_3} t\right). \quad (13)$$

Характерное время процесса  $t_3$  можно вычислить по формуле

$$\frac{1}{t_3} = A_\omega \frac{G\Omega T_m}{kT_m T} \frac{1}{(d^*)^3} \delta D_{b0}^* \exp\left(-\frac{Q_b^* T_m}{kT_m T}\right). \quad (14)$$

Критическое значение  $\omega_{кр}$ , при котором подвижность дисклинационных диполей станет равна подвижности бездефектной границы, можно вычислить, приравняв уравнения (9) и (10):

$$\omega_{кр} = \frac{b}{d}. \quad (15)$$

#### Эволюция ансамбля зародышей

Для перехода от рассмотрения движения границ одного зародыша к анализу роста зародышей в ансамбле необходимо сделать ряд предположений. В частности, следует уточнить характер взаимного влияния зародышей и то, как именно распределены значения подвижности в рассматриваемом ансамбле.

В модели предполагается, что зародыши располагаются на значительном расстоянии друг от друга и не оказывают взаимного влияния в процессе роста. Предполагается, что движение границ зародышей можно рассматривать независимо друг от друга.

В предлагаемой модели анализируется случай, когда значения  $M$  границ в рассматриваемом ансамбле равномерно распределены от некоторого  $M_{\min}$  до  $M_{\max}$ . Для рассмотренного выше случая, когда кинетика роста зародышей контролируется снижением мощности дисклинационных диполей, это равносильно предположению, что значения  $\omega_0$  в границах ансамбля распределены также равномерно от некоторого минимального  $\omega_{0\min}$  до некоторого максимального значения  $\omega_{0\max}$ . В этом случае кинетика увеличения числа границ, способных мигрировать в данный момент време-

ни, будет повторять экспоненциальную кинетику снижения мощности дисклинационного диполя.

Если число таких границ пропорционально объемной доле рекристаллизованного материала  $f_V$ , то временная зависимость  $f_V(t)$  примет вид:

$$f_V = 1 - \exp\left(-\frac{1}{t_3} t\right). \quad (16)$$

**ВЕРИФИКАЦИЯ МОДЕЛИ.  
ПРОЦЕДУРА ОБРАБОТКИ  
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ**

Для верификации предложенной модели был проведен реанализ экспериментальных данных, полученных в работах [4–11] с использованием уравнения Авраами. В процессе верификации из уравнения (14) вычисляли энергию активации  $Q_b^*$ . Входящую в уравнение величину  $t_3$  определяли, приравняв ее к обратному значению коэффициента  $B$  из уравнения (2). Полученное значение сравнивали с энергией активации диффузии по равновесным границам зерен  $Q_b$ , составляющим для меди  $9.2 kT_m$  [19].

При анализе данных [6, 10] были использованы приведенные в статьях значения  $B$ , в случае анализа данных [5, 9] коэффициент  $B$  вычисляли по уравнению (2) из приведенных в работах значений  $k$  и  $Q$ . В процессе реанализа данных, представленных в работах [4, 8, 11], величину  $t_3$  определяли по углу наклона прямой, полученной линейной аппроксимацией экспериментальных данных в координатах  $\ln(1 - f_V) - t$ .

Анализ данных работы [7] проводили, принимая время двукратного снижения интенсивности определенного компонента текстуры равным времени такого же снижения объемной доли рекристаллизованного материала. После этого по уравнению (16) вычисляли значение  $1/t_3$ , затем по уравнению (14) вычисляли  $Q_b^*$ . Температуру принимали равной среднему значению экспериментального интервала температур. Значения параметров, использованных при вычислениях, приведены в приложении. Результаты вычисления энергии активации зернограницной диффузии приведены в табл. 3.

Анализ данных табл. 3 позволяет сделать вывод, что в случае анализа экспериментальных данных работ [4–11] с использованием предлагаемой модели энергия активации рекристаллизации в большинстве случаев составляет от 6 до  $9 kT_m$ . Полученные значения  $Q_b^*$  согласуются с экспериментальными результатами измерений энергии активации зернограницной диффузии и результатами теоретических расчетов, выполненных в [19]. Меньшие значения энергии активации рекристаллизации

**Таблица 3.** Значения  $Q$  и  $n$ , вычисленные по предлагаемой модели

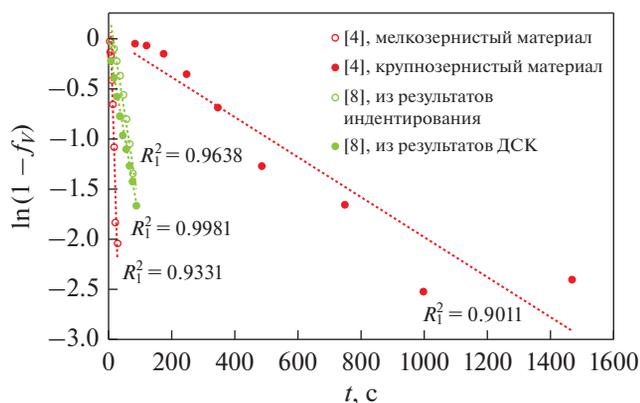
Работа	$Q, kT_m$	$n$
[4]	6.1–7.5	1
[5]	5.3–8.1	1
[6]	7.6–7.8	1
[7]	8.2–9.4	1
[8]	8.5–8.6	1
[9]	7.9	1
[10]	7.6–9.7	1
[11]	6.4	1

соответствуют случаям, когда границы зерен находятся в неравновесном состоянии; при этом степень отклонения значения  $Q_b^*$  от равновесного зависит от уровня неравновесности границ. Заметим, что границы зерен деформированного поликристалла всегда находятся в неравновесном состоянии. Таким образом, полученные значения энергии активации представляются разумными.

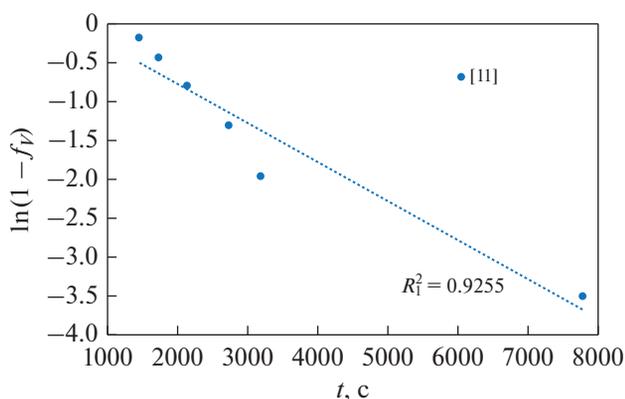
Помимо вычисления значений  $Q_b^*$ , в процессе реанализа работ [4, 8, 11] приведенные в них экспериментальные данные линейризовали в различных координатах. Зависимости  $f_V(t)$  строили в координатах  $\ln(1 - f_V) - t$  и  $\ln(1 - f_V) - \ln t$ . Линейный характер зависимостей  $f_V(t)$  в координатах  $\ln(1 - f_V) - t$  и  $\ln(1 - f_V) - \ln t$  соответствует уравнению (16), полученному в рамках предлагаемой модели, и уравнению Авраами соответственно.

Для каждой зависимости методом наименьших квадратов вычисляли коэффициенты детерминации  $R^2$ , характеризующие точность аппроксимации экспериментальных данных линейной зависимостью. Для вычислений использовали стандартные средства пакета программ Excel. Значения  $R_1^2$  характеризуют точность аппроксимации данных в координатах  $\ln(1 - f_V) - t$ , значения  $R_2^2$  – точность аппроксимации в координатах  $\ln(1 - f_V) - \ln t$ .

Временные зависимости объемной доли рекристаллизованного материала, линейризованные в разных координатах, приведены на рис. 2–4. Значения  $R_1^2$  и  $R_2^2$ , характеризующие точность линейной аппроксимации, приведены в табл. 4. Сравнение значений  $R_1^2$  и  $R_2^2$  позволяет сделать вывод, что точность аппроксимации экспериментальных значений при анализе данных на основе предлагаемой модели сопоставима с точностью аппроксимации экспериментальных данных уравнением Авраами.



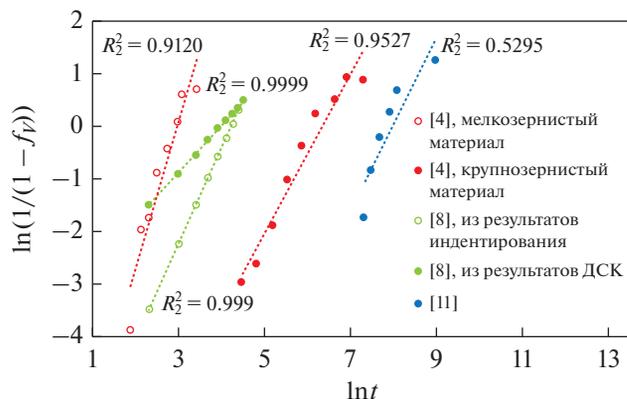
**Рис. 2.** Графики зависимости объемной доли рекристаллизованного материала от времени отжига, построенные в координатах  $\ln(1-f_V)-t$  на основе экспериментальных данных [4, 8].



**Рис. 3.** Графики зависимости объемной доли рекристаллизованного материала от времени отжига, построенные в координатах  $\ln(1-f_V)-t$  на основе экспериментальных данных [11].

## ВЫВОДЫ

1. Предложена новая модель первичной рекристаллизации в чистой меди. В рамках модели предполагается, что кинетика первичной рекри-



**Рис. 4.** Графики зависимости объемной доли рекристаллизованного материала от времени отжига, построенные в координатах  $\ln(1-f_V)-\ln t$  на основе экспериментальных данных [4, 8, 11].

сталлизации определяется характером эволюции дефектной структуры границ зародышей рекристаллизации.

2. В рамках предложенной модели получено уравнение для описания кинетики изменения объемной доли рекристаллизованного материала в процессе первичной рекристаллизации. Полученное уравнение имеет вид уравнения Аврами при  $n = 1$  и  $Q$ , равном энергии активации диффузии по неравновесным границам зерен.

3. Проведен реанализ данных экспериментальных работ, посвященных описанию первичной рекристаллизации. Показано, что значения энергии активации диффузии по границам зерен, полученные на основании новой модели, находятся в хорошем соответствии с результатами теоретических расчетов. Показано, что точность аппроксимации экспериментальных данных по уравнению из разработанной модели сопоставима с точностью аппроксимации экспериментальных данных по уравнению Аврами.

Работа выполнена при поддержке проекта № 075-03-2020-191/5 Минобрнауки России.

**Таблица 4.** Значения  $R_1^2$  и  $R_2^2$ , характеризующие точность аппроксимаций экспериментальных данных при расчете с использованием разных моделей

Работа	Комментарии	$R_1^2$ по предлагаемой модели	$R_2^2$ , по уравнению Аврами
[4]	Мелкозернистый материал	0.9331	0.9120
	Крупнозернистый материал	0.9011	0.9527
[8]	Из результатов индентирования	0.9638	0.9990
	Из результатов ДСК	0.9981	0.9999
[11]	—	0.9255	0.8295

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Численные значения параметров

Обозначение	Параметр	Характерное численное значение	Источник
$A_b, A_\omega, A_p$	Численные коэффициенты	10	[19]
$b$	Вектор Бюргера	$2.56 \times 10^{-10}$ м	[23]
$B$	Коэффициент в уравнении Авраами	$10^{-1} - 10^{-5} \text{ с}^{-n}$	[4]–[11]
$d^*$	Масштаб массопереноса, на котором суммарный заряд дисклинационных диполей равен нулю	0.3 мкм	[19]
$D_b$	Коэффициент диффузии по равновесным границам	$3.8 \times 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$	[19]
$D_b^*$	Коэффициент диффузии по неравновесным границам	$5 \times 10^{-13} - 5 \times 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$	[19]
$D_{b0}^*$	Предэкспоненциальный множитель коэффициента диффузии по неравновесным границам зерен	$9.8 \times 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$	[19]
$D_{L0}$	Предэкспоненциальный множитель коэффициента диффузии в расплаве	$1.5 \times 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$	[19]
$G$	Модуль сдвига	42 ГПа	[23]
$k$	Постоянная Больцмана	$1.38 \times 10^{-23}$ Дж/К	[23]
$M$	Подвижность границы с дефектами	$10^{-12} \text{ см}^3 \text{ Н}^{-1} \text{ с}^{-1}$	[19]
$M_b$	Подвижность бездефектной границы	$10^{-8} \text{ см}^3 \text{ Н}^{-1} \text{ с}^{-1}$	[19]
$M_\omega$	Подвижность дисклинационного диполя	$10^{-12} \text{ см}^3 \text{ Н}^{-1} \text{ с}^{-1}$	[19]
$M_p$	Подвижность ДОН	$10^{-9} \text{ см}^3 \text{ Н}^{-1} \text{ с}^{-1}$	[19]
$n$	Коэффициент в уравнении Авраами	0.32–4.8	[4–11]
$P$	Движущие силы роста зародышей рекристаллизации	$10^4 \text{ Н}/\text{см}^2$	[20–22]
$Q$	Энергия активации в уравнении Авраами	$7.6 - 15.3 kT_m$	[4–11]
$Q_b^*$	Энергия активации диффузии по неравновесным границам	$6 - 8.5 kT_m$	[19]
$Q_L$	Энергия активации диффузии в расплаве	$3.6 kT_m$	[23]
$R$	Универсальная газовая постоянная	8.3	[23]
$t$	Время инкубационного периода рекристаллизации	3600 с	[19]
$t_3$	Характерное время снижения мощности дисклинационного диполя	$10^3$ с	[19]
$T_m$	Температура плавления меди	1357 К	[23]
$W_1$	Величины, используемые для вычисления коэффициента диффузии по неравновесным границам и зависящие от термодинамических характеристик материала	$6.75 kT_m$	[19]
$W_2$		$11.3 kT_m$	[19]
$Z_1$		$12 k$	[19]
$Z_2$		$9.6 k$	[19]
$\alpha$	Относительный свободный объем границ зерен	0.35–0.4	[19]
$\alpha^*$	Пороговое значение свободного объема границ	0.5	[19]
$\Delta\alpha$	Изменение свободного объема границ при попадании в них дефектов	0.01–0.1	[19]

Обозначение	Параметр	Характерное численное значение	Источник
$\alpha_B$	Коэффициент в уравнении (6)	0.02 (при $T = 0.5T_m$ )	[19]
$\delta$	Ширина границ зерен	$5 \times 10^{-8}$ см	[19]
$\varphi$	Численный коэффициент в уравнении (4)	0.1	[19]
$\rho_b \Delta b$	Плотность ДОН	$10^{-3}$	[19]
$\omega$	Мощность дисклинационного диполя	$10^{-2} - 10^{-1}$	[19]
$\omega_0$	Начальная мощность дисклинационного диполя	$10^{-1}$	[19]
$\Omega$	Атомный объем меди	$1.18 \times 10^{-29}$ м <sup>3</sup>	[23]
$G\Omega/kT_m$	—	26.5	—

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Головин И.С. Зернограничная релаксация в меди до и после равноканального углового прессования и рекристаллизации // ФММ. 2010. № 4. С. 424–432.
2. Новикова О.С., Волков А.Ю. Кинетика атомного упорядочения сплава Cu–49 ат. % Pd после интенсивной пластической деформации // ФММ. 2013. № 2. С. 179–188.
3. Чурюмова А.Ю., Поздняков А.В. Моделирование эволюции микроструктуры металлических материалов в процессе горячей пластической деформации и термической обработки // ФММ. 2020. Т. 121. № 11. С. 1162–1186.
4. Hutchinson B., Jonsson S., Ryde L. On the kinetics of recrystallisation in cold worked metals // Scripta Metal. 1989. V. 23. № 5. P. 671–676.
5. Kruger P., Woldt E. The use of an activation energy distribution for the analysis of the recrystallization kinetics of copper // Acta Metal. et Mater. 1992. V. 40. № 11. P. 2933–2942.
6. Field D.P., Nowell M.M., Trivedi P., Wright S.I., Lillo T.M. Local orientation gradient and recrystallization of deformed copper // Solid State Phenomena. 2005. V. 105. P. 157–162.
7. Hansen N., Leffers T., Kjems J.K. Recrystallization kinetics in copper investigated by in situ texture measurements by neutron diffraction // Acta Metal. 1981. V. 29. № 8. P. 1523–1533.
8. Nanda T., Kumar B.R., Sharma S., Singh V., Pandey O.P. Effect of thermal cycling process parameters on recrystallization kinetics for processing of fine-grained pure copper // Mater. and Manufacturing Processes. 2017. V. 32. № 1. P. 34–43.
9. Pérez A., Lopez-Olmedo J.P., Farjas J. Isoconversional analysis of copper recrystallization // Thermal Analysis and Calorimetry. 2016. V. 125. № 2. P. 667–672.
10. Niu R., Han Ke, Su Yi-F., Besara T., Siegrist T.M., Zuo X. Influence of grain boundary characteristics on thermal stability in nanotwinned copper // Scientific Reports. 2016. V. 6.
11. Woldt E., Jensen D. J., Recrystallization kinetics in copper: Comparison between techniques // Metal. Mater. Trans. A. 1995. V. 26. № 7. P. 1717–1724.
12. Vandermeer R.A., Rath B.B. Modeling recrystallization kinetics in a deformed iron single crystal // Metall. Trans. A. 1989. V. 20A. P. 391.
13. Furu T., Nes E., 1992. In: Fuentes, Sevillano (Eds.), Recrystallization'92, p. 311. San Sebastian, Spain.
14. Колмогоров А.Н. К статистической теории кристаллизации металлов // Изв. АН СССР Сер. математика. 1937. № 1(3). С. 355–359.
15. Кондратьев Н.С., Трусов П.В. Механизмы образования зародышей рекристаллизации в металлах при термомеханической обработке // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического ун-та. Механика. 2016. № 4. С. 151–174.
16. Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В., Чувильдеев В.Н. Накопление дефектов на границах зерен и предельные характеристики структурной сверхпластичности // Поверхность. Физика, химия, механика. 1983. № 10. С. 108–115.
17. Pumphrey P.H., Gleiter H. The annealing of dislocations in high-angle grain boundaries // The Philosophical Magazine: A J. Theoretical Experimental and Applied Physics. 1974. V. 30. P. 593–602.
18. Varin R. A. Spreading of extrinsic grain boundary dislocations in austenitic steel // Phy. Stat. Sol. (a). 1979. V. 52. P. 347–356.
19. Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. М.: Физматлит, 2004. 304 с.
20. Горелик С.С., Добаткин С.В., Капуткина Л.М. Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: Из-во МИСиС, 2005. 431 с.
21. Хесснер Ф. Рекристаллизация металлических материалов. М.: Металлургия, 1982. 352 с.
22. Rollett A., Rohrer G., Humphreys J. Recrystallization and Related Annealing Phenomena. Elsevier, 2017. 734 p.
23. Смитлз К. Дж. Металлы. Справочник. М.: Металлургия, 1980. 445 с.

СТРУКТУРА,  
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 544.463+54-19+546.561'62+536.421.5

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОРОШКОВ СПЛАВОВ  
СИСТЕМЫ Cu–Al И ИХ КОНСОЛИДАЦИЯ  
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО СПЕКАНИЯ

© 2021 г. Т. Ф. Григорьева<sup>a,\*</sup>, С. А. Петрова<sup>b</sup>, С. А. Ковалева<sup>c</sup>, Д. В. Дудина<sup>a,d,e</sup>, И. С. Батраев<sup>d</sup>,  
Т. Ю. Киселева<sup>f</sup>, С. И. Жолудев<sup>g</sup>, С. В. Восмериков<sup>a</sup>, Е. Т. Девяткина<sup>a</sup>, Т. А. Удалова<sup>a,e</sup>,  
С. Н. Поляков<sup>g</sup>, Н. З. Ляхов<sup>a,h</sup>

<sup>a</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 Россия

<sup>b</sup>Институт металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

<sup>c</sup>Объединенный институт машиностроения НАНБ, ул. Академическая, 12, Минск, 220072 Республика Беларусь

<sup>d</sup>Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева, пр. Лаврентьева, 15, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>e</sup>Новосибирский государственный технический университет, пр. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073 Россия

<sup>f</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет,  
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

<sup>g</sup>Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,  
ул. Центральная, 7а, Троицк, 108840 Россия

<sup>h</sup>Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: grig@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 10.01.2021 г.

После доработки 05.03.2021 г.

Принята к публикации 11.03.2021 г.

Методами рентгеноструктурного анализа и растровой электронной микроскопии изучены продукты механохимического синтеза в системе Cu–20 мас. % Al. Показано, что после 20 мин механической активации формируется монофазный интерметаллид Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub> с размером кристаллитов ~3 нм, низким уровнем микронапряжений (~0.03%) и размером частиц от 0.2–0.4 до 2–4 мкм. Изучены морфологические характеристики твердого раствора алюминия в меди, механохимически синтезированного в системе Cu–10 мас. % Al. Показано, что он формируется в виде пластинчатых частиц с размерами 10–50 мкм в плоскости и толщиной 2–10 мкм. По данным растровой электронной и оптической микроскопии материалы, полученные электроискровым спеканием частиц твердого раствора Cu(Al) при 700°C, характеризуются низкой остаточной пористостью (<0.5%). Твердость по Виккерсу составляет 290 ± 30 HV.

**Ключевые слова:** механохимический синтез, электроискровое спекание, интерметаллид Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>, твердый раствор алюминия в меди, рентгеноструктурный анализ, растровая электронная микроскопия

DOI: 10.31857/S0015323021070020

## ВВЕДЕНИЕ

В последние годы все чаще интерметаллиды используют в качестве модификаторов, упрочняющих пластичные металлы, такие как медь, алюминий, платина и другие, формируя композитную структуру на их основе [1–4]. Другая область использования алюминидов переходных металлов, например, Fe, Ni, Cu, Ti [5–12] – создание конструкционных материалов, работающих при высоких температурах и в коррозионных средах, поскольку на поверхности алюминидов за счет окисления алюминия образуется защитный оксидный слой.

Одним из технически достаточно простых и эффективных методов получения интерметалли-

дов является механохимический синтез (МХС) [9–15]. Основной недостаток этого метода – неоднородность фазового состава получаемых продуктов, поскольку теплоты образования разных интерметаллических соединений в одной и той же системе обычно близки [16, 17]. Большинство интерметаллидов характеризуется повышенной хрупкостью, что ограничивает технологические возможности и области их применения. Повышение пластичности спеченных из интерметаллида материалов может быть достигнуто за счет измельчения до микрометрических размеров зерна интерметаллида в консолидированном состоянии, что практически недостижимо традиционными методами порошковой металлургии [18, 19].

В последние годы интенсивно развиваются методы спекания порошков, использующие действие импульсного электрического тока на заготовку [20, 21]. Электроискровое спекание (низковольтная консолидация) происходит за счет энергии электрического тока, протекающего через оснастку из проводящего материала (пресс-форму и пуансоны) и непосредственно через образец (в случае спекания материалов, проводящих электрический ток). Особенностью электроискрового спекания является пропускание через образец постоянного тока в импульсном режиме. Протекание импульса электрического тока по пористому образцу может приводить к разогреву контактов между частицами порошка. Показано, что перегрев и плавление материала в области межчастичных контактов связаны с морфологией частиц [22]. Возможность реализации больших скоростей нагрева позволяет уменьшить общее время нахождения материала при повышенных температурах. Интерес к методу электроискрового спекания обусловлен возможностями сохранения ценных структурных характеристик материала, полученных в порошках, в спеченном состоянии за счет сокращения времени воздействия по сравнению с традиционными методами спекания. Активно проводятся исследования структуры и свойств сплавов, получаемых методом электроискрового спекания [23, 24].

Цель настоящей работы – изучение структурно-фазовой эволюции продуктов механохимического взаимодействия в системе Cu–20 мас. % Al, а также возможностей получения объемных сплавов посредством электроискрового спекания порошков механохимически синтезированного твердого раствора Cu(Al) состава Cu–10 мас. % Al.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали порошки меди марки ПМС-1 (ГОСТ 4960-75) и алюминия марки ПА-4 (ГОСТ 6058-73) с размером частиц ~45 мкм. Механохимический синтез проводили в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением в атмосфере аргона [25]. Объем барабана 250 см<sup>3</sup>, диаметр шаров 5 мм, загрузка шаров 200 г, навеска обрабатываемого образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~1000 об/мин.

Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре Empyrean Panalytical (CuK<sub>α</sub>-излучение, позиционно-чувствительный детектор PIXcel3D, шаг  $\Delta 2\theta = 0.026^\circ$ , время в точке 100 с). Фазовый состав и кристаллическую структуру образцов определяли по данным рентгеновской дифракции с использованием программного пакета DIFFRAC<sup>plus</sup>: EVA [26] и базы данных Международного центра дифракционных данных (ICDD) PDF4 [27]. Параметры элементарных ячеек сосуществующих фаз рассчитывали методом наи-

меньших квадратов с использованием программы Celref [28]. Количество образовавшихся фаз определяли по результатам полнопрофильного анализа по методу Ритвельда [29] с использованием программного пакета DIFFRAC<sup>plus</sup>: TOPAS [30]. Микроструктурные характеристики (размер областей когерентного рассеяния, или кристаллитов,  $L$  и микронапряжения  $\epsilon$ ) оценивали с использованием “дубль-Фойгт” (double Voigt) методологии. Для разделения вкладов в уширение пиков от  $L$  использовали функцию Лоренца, от микронапряжений  $\epsilon$  – функцию Гаусса.

Электроискровое спекание механохимически синтезированного сплава Cu(Al), полученного из смеси Cu–10 мас. % Al в результате механической активации в течение 8 мин [31], осуществляли на установке SPS Labox 1575 (SINTER LAND Inc.), с использованием графитовой пресс-формы (внутренний диаметр 10 мм) и вольфрамовых пуансонов. Температура спекания составляла 700°C, время выдержки при данной температуре 1 мин. Скорость нагрева до максимальной температуры составляла 70° мин<sup>-1</sup>. Спекание проводили в условиях динамического вакуума. Одноосное давление, приложенное к образцу, составляло 40 МПа.

Морфологию синтезированных порошковых сплавов и микроструктуру спеченного сплава исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе Hitachi-Tabletop TM-1000. Пористость спеченного сплава определяли посредством анализа оптических изображений в программе OLYMPUS Stream Image Analysis Software Stream Essentials 1.9.1. Оптические изображения были получены при помощи микроскопа OLYMPUS GX-51.

Твердость по Виккерсу измеряли при помощи прибора DuraScan 50 с приложенной нагрузкой 1 кг. Значение твердости определяли как среднее из измерений в 16 точках на металлографическом шлифе спеченного материала. Направление приложения нагрузки при индентировании совпадало с направлением приложения давления при электроискровом спекании образца.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБУЖДЕНИЕ

Выбранная в работе система Cu–Al – одна из тех, которые интенсивно исследуются, не только вследствие ее востребованности для применений, но также ввиду ряда особенностей фазовых превращений (мартенситные превращения, реакции упорядочения в  $\beta$ -фазе, появление метастабильных состояний, называемых зонами Гинье–Престона и пр.) [32]. Согласно результатам исследований фазовых превращений, представленным в [33], в этой системе существуют несколько неоднозначных диапазонов, которые до сих пор остаются предметом дискуссий, в частности, область концентраций 12.4–22.1 мас. % Al.

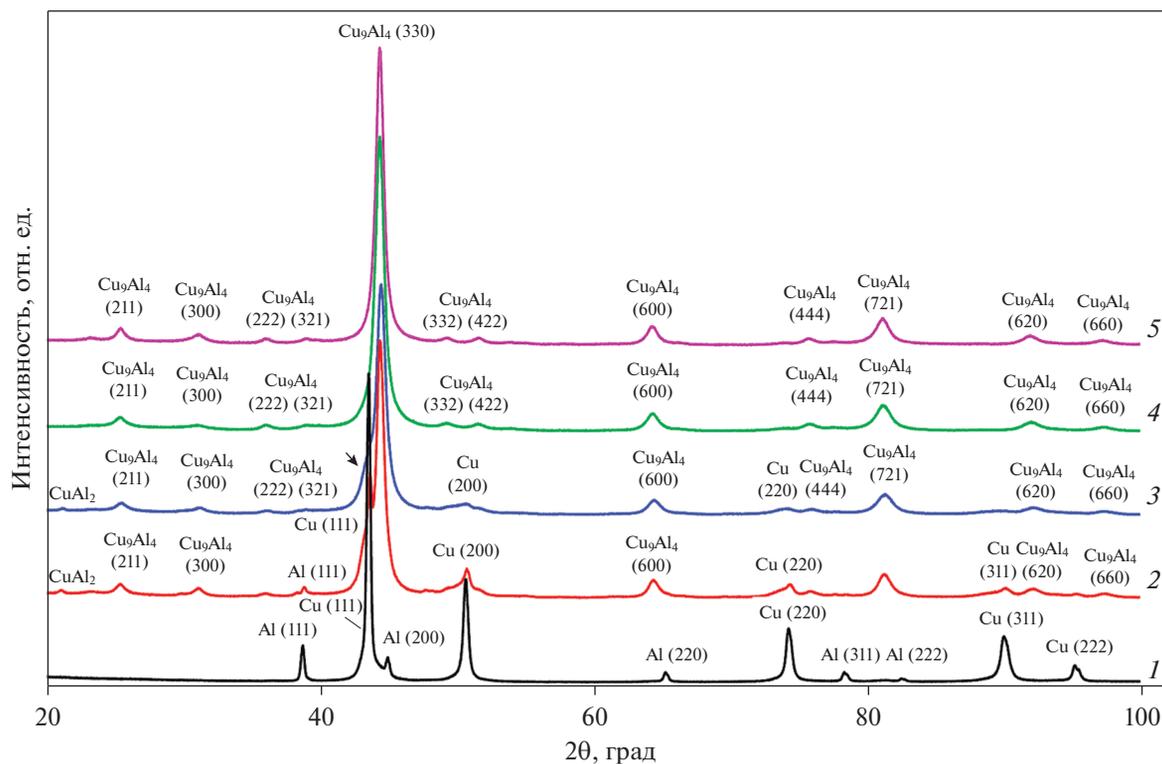


Рис. 1. Дифрактограммы смесей Cu–20% Al после механической активации в течение: 1 – 40 с, 2 – 2 мин, 3 – 4 мин, 4 – 8 мин, 5 – 20 мин. Стрелкой обозначен твердый раствор типа Cu(Al).

Фазовая диаграмма системы медь – алюминий характеризуется набором интерметаллических фаз со сложными соотношениями между ними, проявляющимися во всех областях диаграммы [34]. Основными ключевыми точками взаимодействия элементов Cu и Al являются пределы их взаимной растворимости, определяемые энергией взаимодействия и термодинамикой образования интерметаллических фаз [35].

Согласно равновесной диаграмме состояния, в области от 16 до 19.9 мас. % Al существует гомогенная фаза твердого раствора на основе  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  ( $\gamma_2$ ). Эта фаза имеет кристаллическую структуру  $\gamma$ -латуни с параметром  $a$  кубической решетки от 0.870 до 0.873 нм.

При механохимическом синтезе в системе Cu–Al наблюдается изменение фазового состава с увеличением времени активации (рис. 1).

Формирование интерметаллического соединения  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  идет через образование  $\text{CuAl}_2$ . Уже после 40 с механической активации в смеси остается только около 55 мас. % меди (табл. 1), и образуется твердый раствор Cu(Al) в количестве ~20 мас. % с высоким уровнем микронапряжений. Кроме того, наблюдается начало формирования конечного продукта – интерметаллида  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ . Увеличение времени механической активации до 2 мин приводит к значительному уменьшению количества меди и росту микронапряжений в ней, появлению фазы  $\text{CuAl}_2$ , снижению содержания в смеси твердого раствора и резкому росту количества  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  (рис. 1, табл. 2). Разложение дифракционного рефлекса  $2\theta = 43^\circ\text{--}44^\circ$  с учетом фаз Cu, интерметаллида  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  и твердого раствора Cu(Al) подтверждает высокую концентрацию  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  в продукте МХС (рис. 2а).

Таблица 1. Фазовый состав и параметры микроструктуры продуктов МХС в системе Cu–20 мас. % Al, длительность механической активации 40 с

№ п/п	Фаза	Пространственная группа	$a$ , нм	$V$ , нм <sup>3</sup>	Концентрация, мас. %	$L$ , нм	$\varepsilon$ , %
1	Cu	$Fm\text{-}3m$	0.3615	0.0473	55.2	~30	0.24
2	Al	$Fm\text{-}3m$	0.4049	0.0664	15.6	~45	0.2
3	$\text{Cu}_9\text{Al}_4$	$P\text{-}43m$	0.8690	0.6578	9.1	–	–
4	Cu(Al)	$Fm\text{-}3m$	0.3628	0.0478	20.1	>500	2.0

**Таблица 2.** Фазовый состав и параметры микроструктуры продуктов МХС в системе Cu–20 мас. % Al, длительность механической активации 2 мин

№ п/п	Фаза	Пространственная группа	$a$ , нм	$c$ , нм	$V$ , нм <sup>3</sup>	Концентрация, мас. %	$L$ , нм	$\epsilon$ , %
1	Cu	$Fm-3m$	0.3617		0.0473	6.6	~30	0.55
2	Al	$Fm-3m$	0.4050		0.0665	2.5	—	—
3	$Cu_9Al_4$	$P-43m$	0.8713		0.6615	70.7	~10	0.46
4	Cu(Al)	$Fm-3m$	0.3644		0.0484	18.5	~70	1.68
5	$CuAl_2$	$I4/mcm$	0.6069	0.4874	0.1795	1.7	—	—

Для твердого раствора наблюдается снижение уровня микронапряжений до 1.68% (табл. 2).

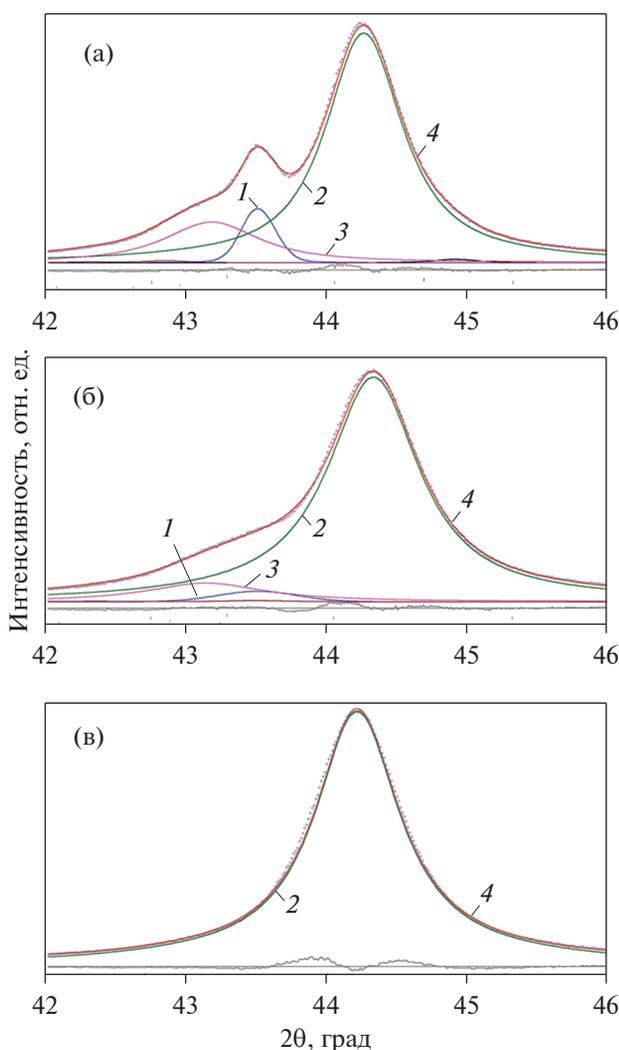
При увеличении времени механической активации до 4 мин продолжает увеличиваться содер-

жание интерметаллида  $Cu_9Al_4$ , при этом размер его зерен и уровень микронапряжений практически не меняются (рис. 2б, табл. 3). Существенно снижается количество твердого раствора, а также размер его кристаллитов и уровень микронапряжений.

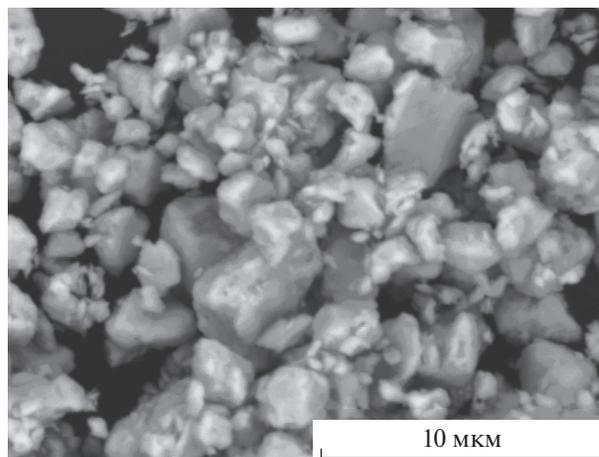
После 8 мин МХС формируется однофазный твердый раствор на основе  $Cu_9Al_4$  ( $\gamma$ -латунь) (рис. 1, кривая 4) с параметром кубической решетки 0.872 нм и размером кристаллитов около 8 нм. Увеличение времени активации до 20 мин уменьшает размеры образующихся кристаллитов до 3 нм и снижает уровень микронапряжений до 0.03%. Величина параметра решетки  $\gamma$ -латуни увеличивается и достигает максимального размера 0.8735 нм, что свидетельствует об увеличении концентрации алюминия в твердом растворе.

Исследования методом РЭМ механохимически синтезированного в течение 20 мин интерметаллида  $Cu_9Al_4$  показали наличие мелкозернистой структуры с бимодальным распределением частиц с размерами 0.2–0.4 и 2–4 мкм (рис. 3).

Частицы ранее полученного твердого раствора Cu(Al), образовавшегося при механохимическом взаимодействии в системе Cu–10 мас. % Al [31],



**Рис. 2.** Разложение главного максимума с учетом фаз меди, интерметаллида  $Cu_9Al_4$  и твердого раствора Cu(Al) после механической активации в течение: а – 2 мин, б – 4 мин, в – 20 мин. 1 – Медь, 2 – интерметаллид, 3 – твердый раствор типа Cu(Al), 4 – аппроксимирующая кривая.



**Рис. 3.** РЭМ изображение продукта МХС в системе Cu–20 мас. % Al, длительность механической активации 20 мин.

имеют совершенно иную морфологию. Этим частицам свойственна ярко выраженная пластинчатая форма, их размеры составляют 10–50 мкм в плоскости и 2–10 мкм по толщине (рис. 4).

Различие в микроструктурных характеристиках и свойствах механохимически полученных твердого раствора алюминия в меди (исходная смесь Cu–10 мас. % Al) и интерметаллида  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  (исходная смесь Cu–20 мас. % Al) предопределяет различные возможности их использования. Так, высокая дисперсность наноструктурированного интерметаллида (рис. 3, табл. 4) делает его перспективным в качестве дисперсно-упрочняющей добавки для пластичных металлов и сплавов, в то время как слоистый порошок твердого раствора алюминия в меди (рис. 4) может быть использован для получения изделий и покрытий различными методами спекания.

Из данных РЭМ (рис. 5) и оптической микроскопии (рис. 6) следует, что сплав, полученный электроискровым спеканием твердого раствора Cu(Al), имеет малую остаточную пористость.

Оценка пористости из оптических микрофотографий дает величину менее 0.5%. Узкие черные полосы на рис. 6 (ширина менее 1 мкм, длина 4–5 мкм) представляют собой поры между отдельными частицами-агломератами. Поры в объеме частиц-агломератов отсутствуют.

Твердость спеченного сплава составила  $290 \pm 30$  HV. При выбранной нагрузке размеры отпе-

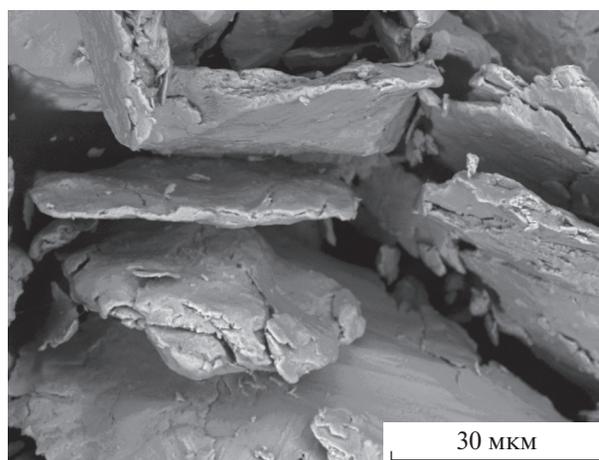


Рис. 4. РЭМ-изображение продукта МХС в системе Cu–10 мас. % Al, длительность механической активации 20 мин.

чатков, полученных при индентировании светлых и темных областей в микроструктуре, различимых на РЭМ-изображениях, близки, что свидетельствует о влиянии на результат измерения слоев материала, находящихся непосредственно под слоем, наблюдаемым на металлографическом шлифе. Соответственно, полученное значение твердости характеризует композиционную структуру сплава.

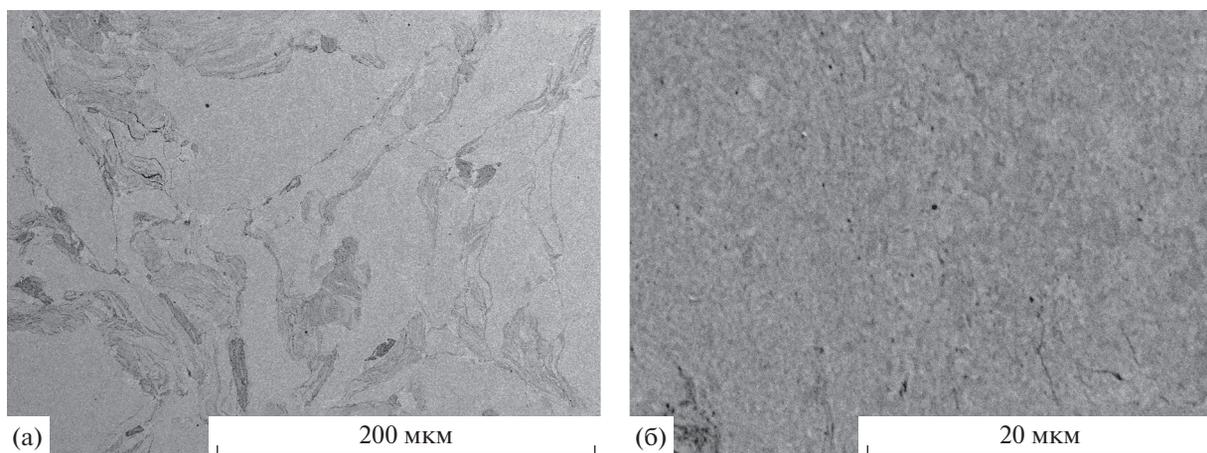
Оценка предела текучести материала из данных твердости может быть проведена по формуле

Таблица 3. Фазовый состав и параметры микроструктуры продуктов МХС в системе Cu–20 мас. % Al, длительность механической активации 4 мин

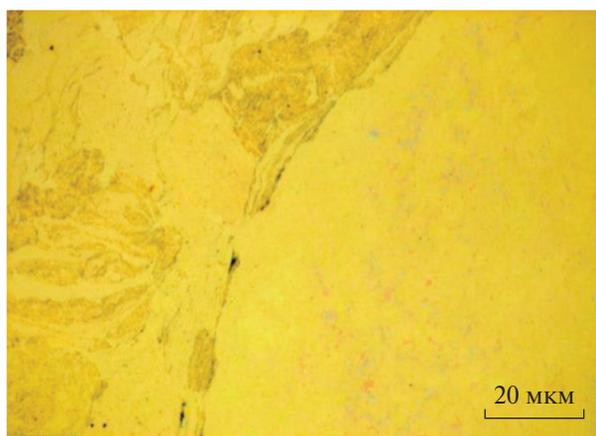
№ п/п	Фаза	Пространственная группа	$a$ , нм	$c$ , нм	$V$ , нм <sup>3</sup>	Концентрация, мас. %	$L$ , нм	$\epsilon$ , %
1	Cu	$Fm-3m$	0.3610		0.0473	2.3	~15	0.43
2	$\text{Cu}_9\text{Al}_4$	$P-43m$	0.8714		0.6617	84.7	10	0.52
3	Cu(Al)	$Fm-3m$	0.3650		0.0486	11.4	~10	0.43
4	$\text{CuAl}_2$	$I4/mcm$	0.6060	0.479	0.1762	1.6	–	–

Таблица 4. Фазовый состав и параметры микроструктуры продукта МХС в системе Cu–20 мас. % Al, длительность механической активации 20 мин

№ п/п	Фаза	Пространственная группа	$a$ , нм	$V$ , нм <sup>3</sup>	Концентрация, мас. %	$L$ , нм	$\epsilon$ , %
1	$\text{Cu}_9\text{Al}_4$	$P-43m$	0.8735	0.6665	100	~3	0.03



**Рис. 5.** РЭМ-изображения материала, полученного электроискровым спеканием механохимически синтезированного твердого раствора Cu(Al): а – общий вид микроструктуры, б – микроструктура отдельных частиц-агломератов.



**Рис. 6.** Оптическая микрофотография материала, полученного электроискровым спеканием механохимически синтезированного твердого раствора Cu(Al).

Табора [36]:  $\sigma_y = H/3 = 1000 \pm 100$  МПа (с учетом погрешности измерения твердости).

Данное значение предела текучести близко к значению предела текучести сплавов на основе меди, содержащих бериллий, после холодной деформации и старения [37], а также к значению предела текучести металлокерамических композитов TiC–Cu [38].

## ВЫВОДЫ

1. Механохимически синтезирован монофазный интерметаллид  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  с размерами кристаллитов  $\sim 3$  нм и низким уровнем микронапряжений ( $\sim 0.03\%$ ).

2. Частицы механохимически синтезированного интерметаллида  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  имеют бимодальное

распределение по размерам в диапазонах 0.2–0.4 и 2–4 мкм.

3. Электроискровое спекание порошкового сплава, представляющего собой твердый раствор Cu(Al), при 700°C в течение 1 мин позволяет получить консолидированный материал с малой остаточной пористостью (менее 0.5%) и высокой твердостью (290 HV).

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов РФФИ № 20-53-00037 и БРФФИ № T20P-037.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grigoreva T.F., Kovaleva S.A., Zhornik V.I., Vosmerikov S.V., Vityaz P.A., Lyakhov N.Z. Copper–Tin Ma-

- materials for Tribotechnical Purposes // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2020. V. 11. № 3. P. 744–749.
2. Батаев И.А., Батаев А.А., Мали В.И., Павлюкова Д.В., Ярцев П.С., Головин Е.Д. Зарождение и рост алюминидов титана в слоистом композите, сваренном взрывом // *ФММ*. 2012. Т. 113. № 10. С. 998–1007.
  3. Feldshtein E., Kielek P., Kielek T., Dyachkova L., Letsko A. One some mechanical properties and wear behavior of sintered bronze composites reinforced with some aluminides microadditives // *J. App. Mech. Eng.* 2017. V. 22. № 2. P. 293–302.
  4. Celikyurek I., Korpe N.O., Olcer T., Galer R. Microstructure, properties and wear behaviors of (Ni<sub>3</sub>Al) reinforced Cu matrix composites // *J. Mater. Sci. Technol.* 2011. V. 27. № 10. P. 937–943.
  5. Deevi S.C., Sikka V.K. Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications // *Intermetallics*. 1996. V. 4. P. 357–375.
  6. Stoloff N.S., Liu C.T., Deevi S.C. Emerging applications of intermetallics // *Intermetallics*. 2000. V. 8. P. 1313–1320.
  7. Morsi K. Review: reaction synthesis processing of Ni–Al intermetallic materials // *Mater. Sci. Eng.* 2001. V. A299. P. 1–15.
  8. Schwarz R.B., Srinivasan S., Desch P.B. Synthesis of metastable aluminum-based intermetallics by mechanical alloying // *Mater. Sci. Forum*. 1992. V. 88–90. P. 595–602.
  9. D'Angelo L., Ochoa J., González G. Comparative study for the formation of the NiAl, TiAl, FeAl intermetallic compounds by mechanical alloying // *J. Metastable and Nanocryst. Mater.* 2004. V. 20–21. P. 231–236.
  10. Cardellini F., Contini V., Mazzone G. Solid-state reactions in the Al–Fe system induced by ball milling of elemental powders // *J. Mater. Sci.* 1996. V. 31. № 16. P. 4175–4180.
  11. Zhu S.-M., Iwasaki K. Characterization of mechanically alloyed ternary Fe–Ti–Al powders // *Mater. Sci. Eng. A*. 1999. V. 270. № 2. P. 170–177.
  12. Teherdyntsev V.V., Sviridova T.A., Shevchukov A.P., Kaloshkin S.D. Formation of decagonal quasicrystals in mechanically alloyed Al–Cu–Cr powders // *Z. Kristallogr.* 2008. V. 223. P. 751–755.
  13. Bakker H., Zhou G.F., Yang H. Prediction of phase transformations in intermetallic compounds induced by milling // *Mater. Sci. Forum*. 1995. V. 179–181. P. 47–52.
  14. Diakonova N.P., Sviridova T.A., Semina V.K., Skakov Yu.A. Intermetallic phase stability on high energy treatments (rapid quenching, ion irradiation and mechanical milling) // *J. Alloys and Compounds*. 2004. V. 367. № 1–2. P. 199–204.
  15. Feng L., Ishihara K.N., Shingu P.H. The formation of metastable phases by mechanical alloying in the aluminum and copper system // *Metal. Trans. A*. 1991. V. 22. P. 2849–2854.
  16. Miedema A.R. On the heat of formation of solid alloys (II) // *J. Less-Common Met.* 1976. V. 46. P. 67–83.
  17. Bakker H. Miedema's semi-empirical model for estimating enthalpies in alloys // *Mater. Sci. Briefings*. 1988. V. 1. P. 1–80.
  18. Рогоуля А.В., Скороход В.В. Консолидированные наноструктурные материалы. Киев: Наукова думка, 2007. 374 с.
  19. Дьячкова Л.Н., Керженцева Л.Ф., Маркова Л.В. Порошковые материалы на основе железа. Минск: ОДО “ТОНПИК”, 2004. 228 с.
  20. Анисимов А.Г., Мали В.И. Исследования возможности электроимпульсного спекания порошковых наноструктурных композитов // *Физика горения и взрыва*. 2010. Т. 46. № 2. С. 135–139.
  21. Olevsky E.A., Dudina D.V. Field-Assisted Sintering: Science and Applications. Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2018. 425 p.
  22. Vidyuk T.M., Dudina D.V., Korchagin M.A., Gavrilov A.I., Skripkina T.S., Ukhina A.V., Anisimov A.G., Bokhonov B.B. Melting at the inter-particle contacts during Spark Plasma Sintering: Direct microstructural evidence and relation to particle morphology // *Vacuum*. 2020. V. 181. P. 109566.
  23. Sasaki T.T., Mukai T., Hono K. A high-strength bulk nanocrystalline Al–Fe alloy processed by mechanical alloying and spark plasma sintering // *Scr. Mater.* 2007. V. 57. P. 189–192.
  24. Shevtsova L., Mali V., Bataev A., Anisimov A., Dudina D. Microstructure and mechanical properties of materials obtained by spark plasma sintering of Ni<sub>3</sub>Al–Ni powder mixtures // *Mater. Sci. Eng. A*. 2020. V. 773. Article № 138882.
  25. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1986. 302 с.
  26. DIFFRAC<sup>plus</sup>: EVA. Bruker AXS GmbH, Ostliche Rheinbruckenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany. 2008.
  27. Gates-Rector S., Blanton T. The Powder Diffraction File: A Quality Materials Characterization Database // *Powder Diffr.* 2019. V. 34. № 4. P. 352–360.
  28. Laugier J., Bochu B. LMGP-Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments. ENSP. Grenoble: Lab. Materiaux genie Phys., 2003.
  29. Rietveld H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures // *J. Appl. Crystallogr.* 1969. V. 2. P. 65–71.
  30. DIFFRAC<sup>plus</sup>: TOPAS. Bruker AXS GmbH, Ostliche Rheinbruckenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany. 2006.
  31. Григорьева Т.Ф., Петрова С.А., Ковалева С.А., Киселева Т.Ю., Жолудев С.И., Восмерилов С.В., Удалова Т.А., Девяткина Е.Т., Поляков С.Н., Ляхов Н.З. Механохимическое формирование твердого раствора алюминия в меди // *ФММ*. 2021. Т. 122. № 4. С. 396–401.

32. *Liu X.J., Ohnuma I., Kainuma R., Ishida K.* Phase equilibria in the Cu-rich portion of the Cu–Al binary system // *J. Alloys and Compounds*. 1998. V. 264. P. 201–208.
33. *Zobac Ondrej, Kroupa Ales, Zemanova Adela, Richter Klaus W.* Experimental Description of the Al–Cu Binary Phase Diagram // *Metall. Mater. Trans. A*. 2019. V. 50A. P. 3805–3815.
34. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 1 / Под общ. ред. *Н.П. Лякишева*. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.
35. *Deng Zhenghua, Yin Haiqing, Zhang Cong, Zhang Guofei, Zhang Tong, Liu Zikui, Wang Haibao, Qu Xuanhui.* Sintering mechanism of Cu–9Al alloy prepared from elemental powders // *Progress in Natural Science: Materials International*. 2019. V. 29. № 4. P. 425–431. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2019.04.007>
36. *Tabor D.* The Hardness of Metals. Oxford University Press, 1951. 176 p.
37. *Li M., Zinkle S.J.* Physical and mechanical properties of copper and copper alloys / In *Comprehensive Nuclear Materials* by ed. *Konings R.J.M.* Amsterdam: Elsevier, 2012. V. 4. P. 667–690.
38. *Дудина Д.В., Видюк Т.М., Квашин В.И., Штерцер А.А., Анисимов А.Г., Мали, В.И. Есиков М.А., Ухина А.В., Корчагин М.А., Бохонов Б.Б., Леган М.А.* Особенности формирования композиционных структур и локальные эффекты при электроискровом спекании // *Композиты и наноструктуры*. 2020. Т. 12. Вып. 3(47). С. 75–87.

СТРУКТУРА,  
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.295:539.4.015

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ  
ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЙ УДАРНОЙ ОБРАБОТКИ  
НА МИКРОСТРУКТУРУ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МИКРОТВЕРДОСТЬ  
3D-НАПЕЧАТАННОГО СПЛАВА Ti–6Al–4V

© 2021 г. О. Б. Перевалова<sup>а</sup>, А. В. Панин<sup>а, б</sup>, Е. Н. Боянгин<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Академический просп., 2/4, Томск, 634055 Россия

<sup>б</sup>Национальный исследовательский политехнический университет, Ленина просп., 30, Томск, 634050 Россия

\*e-mail: jeck2000@list.ru

Поступила в редакцию 28.01.2021 г.

После доработки 20.02.2021 г.

Принята к публикации 26.02.2021 г.

Методами рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии, а также энергодисперсионного анализа химического состава исследованы фазовый и элементный состав, микроструктура поверхностных слоев сплава Ti–6Al–4V, полученного аддитивным методом 3D-печати и подвергнутого ультразвуковой электроимпульсной ударной обработке (ультразвуковой обработке с током – УЗОТ). Материалом ударного бойка была сталь. Обнаружено, что в процессе УЗОТ происходит микролегирование железом поверхностного слоя глубиной до 5 мкм, концентрация железа достигает 22 ат. %. В процессе УЗОТ в поверхностном слое глубиной до 2 мкм образуется нанокристаллическая многофазная структура, состоящая из оксидов титана и железа, метастабильной фазы Ti<sub>4</sub>Fe и α"-Ti, под нанокристаллическим слоем – слой с крупнокристаллической метастабильной фазой Ti<sub>4</sub>Fe и аморфной фазой. На глубине более 4 мкм образуется фаза Ti<sub>4</sub>Fe с субмикроструктурной структурой, на глубине от 5 до 10 мкм – субмикроструктурная структура образована фазами (α-Ti + β-Ti). Внутри зерен α- и β-Ti расположена нанокристаллическая фаза α"-Ti. Микротвердость поверхностного слоя по сравнению с микротвердостью необработанного металла вдали от поверхности возрастает на 0.9–1.1 ГПа.

**Ключевые слова:** аддитивный метод EBF<sup>3</sup>, ультразвуковая электроимпульсная ударная обработка, рентгеноструктурный анализ, просвечивающая электронная микроскопия, энергодисперсионный анализ элементного состава, фазовый состав, микроструктура, микротвердость

DOI: 10.31857/S001532302107007X

ВВЕДЕНИЕ

Ультразвуковая обработка (УЗО) поверхности сплава Ti–6Al–4V является одним из методов повышения коррозионной стойкости [1], износостойкости [2] и усталостной долговечности материала [3, 4]. В результате УЗО в поверхностном слое возникает нанокристаллическая структура как в сплаве Ti–6Al–4V [5], так и в сталях [6]. Модификация микроструктуры в поверхностных слоях сопровождается появлением упругих остаточных макронапряжений сжатия [7]. УЗО проводят с использованием ударника, колеблющегося с ультразвуковой частотой. В качестве развития метода УЗО было предложено проведение ультразвукового ударного воздействия в условиях подключения ударника и образца к источнику постоянного электрического тока (УЗОТ) [8]. Такая обработка повышает глубину и интенсивность модификации. В процессе УЗОТ в обраба-

тываемый сплав попадает железо из стального ударника, кислород и азот – из окружающего воздуха. В результате при комбинированной УЗО с током происходит искровое микролегирование поверхностного слоя обрабатываемого образца. К сожалению, авторы работы [8] не исследовали микроструктуру и фазовый состав модифицированных поверхностных слоев.

В настоящей работе предложено использование при УЗОТ источника не постоянного тока, а высокочастотного импульсного тока, изменение параметров которого позволит управлять процессами искрового микролегирования и модификации микроструктуры поверхностных слоев.

В последнее время большое внимание уделяется материалам, полученным аддитивными технологиями. Среди многообразия методов 3D-печати особый интерес представляет технология электронно-лучевого изготовления произволь-

ных форм (ЭЛИПФ), достоинством которой является высокая производительность прямого получения достаточно сложных деталей путем плавления проволоки электронным пучком в вакууме. Однако для 3D-напечатанных образцов из сплава Ti–6Al–4V есть проблема наличия анизотропии свойств ввиду эпитаксиального роста больших первичных  $\beta$ -зерен и возникающих макронапряжений растяжения [9], приводящих к ухудшению механических свойств. Использование нового метода УЗОТ для 3D-напечатанных изделий из сплава Ti–6Al–4V может приводить к одновременной релаксации макронапряжений, модификации микроструктуры в поверхностных слоях за счет пластического деформирования и микролегирования от ударника. В связи с этим в настоящей работе поставлена задача исследовать влияние УЗОТ на микроструктуру, фазовый состав и микротвердость сплава Ti–6Al–4V, полученного методом 3D-печати по технологии ЭЛИПФ.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Заготовки из сплава Ti–6Al–4V были получены на установке 6E400 (ООО “НПК ТЭТА”) аддитивным методом по технологии ЭЛИПФ [9]. Размеры 3D-напечатанных заготовок составляли 22 × 30 × 80 мм. В ходе процесса ЭЛИПФ использовали проволоку диаметром 1.6 мм, ее плавление осуществляли в вакууме  $1.3 \times 10^{-3}$  Па пушкой с плазменным катодом при ускоряющем напряжении 30 кВ и токе пучка 20 мА. Подачу проволоки осуществляли со скоростью 2 м/мин под углом 35° к поверхности подложки. Стратегия печати выполнялась по траектории меандра с зеркальным наплавлением слоев. Химический состав исходной проволоки соответствовал стандарту ASTM B348.

Ультразвуковую ударную обработку с высокочастотным током проводили с помощью комплекса оборудования: генератор ИЛ4 (ООО “ИНЛАБ-УЛЬТРАЗВУК” г. С.-Петербург), преобразующий электрическую энергию ультразвукового генератора в ультразвуковые колебания с частотой 25 кГц и мощностью 630 Вт; импульсный инвертор тока (ИИТ) с длительностью импульса тока – 50 мкс, частотой – 600 Гц, амплитудой напряжения, прикладываемого к обрабатываемому изделию – 50 В, максимальной амплитудой генерируемого тока – 1500 А. Для того, чтобы объединить электроискровой процесс с УЗО, образец и ударный шар были подключены к ИИТ во время обработки. Ударник был изготовлен из стали ШХ15.

Микроструктуру образцов изучали с помощью электронного микроскопа JEM 2100 в режиме как ПРЭМ (просвечивающей растровой электронной микроскопии), так и ПЭМ (просвечивающей электронной микроскопии). Для идентификации фаз использовали темнопольную методику. Элемент-

ный состав сплава определяли энергодисперсионным методом.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) фазового состава проводили с использованием съемки в  $\text{Co } K_{\alpha}$ -излучении по симметричной геометрии Брэгга–Брентано [10] на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7. Объемную долю фаз  $\beta$ -Ti и  $\alpha$ -Ti оценивали методом РСА с погрешностью 3 об. %.

Микротвердость по Виккерсу измеряли с использованием твердомера ПМТ-3 при нагрузке 0.4905 Н.

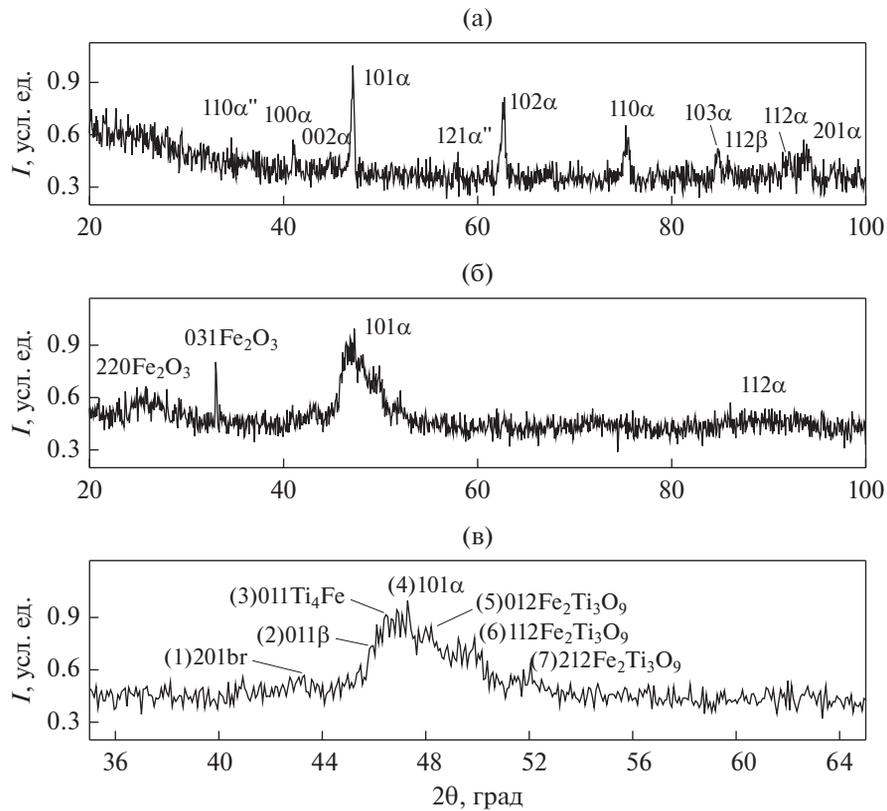
#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В исходном состоянии 3D-напечатанных образцов из сплава Ti–6Al–4V основной фазой является фаза  $\alpha$ -Ti, вторыми фазами –  $\beta$ -Ti и  $\alpha$ -Ti. Это видно на дифрактограмме образца до обработки УЗОТ (рис. 1а). В данном образце объемная доля фазы  $\beta$ -Ti составляет 4 об. %, фазы  $\alpha$ -Ti – 10 об. %. Параметры решетки  $\alpha$ -Ti  $a$  и  $c$  и их отношение  $c/a$  имеют значения:  $a = 0.29248$  нм,  $c = 0.46944$  нм,  $c/a = 1.6$ . Микроструктура представлена наследственными  $\beta$ -зернами [11], внутри которых имеется пластинчатая структура  $\alpha$ -фазы с двухфазными прослойками ( $\beta + \alpha$ ) по границам пластин (рис. 2). Локальная концентрация элементов алюминия и ванадия при средних значениях в сплаве Ti–6Al–4V, соответственно, 9.8 и 3.5 ат. %, в теле  $\alpha$ -пластин составляет 9.8 и 1.7 ат. % и в зернограничных прослойках – 4.9 и 13 ат. % [11].

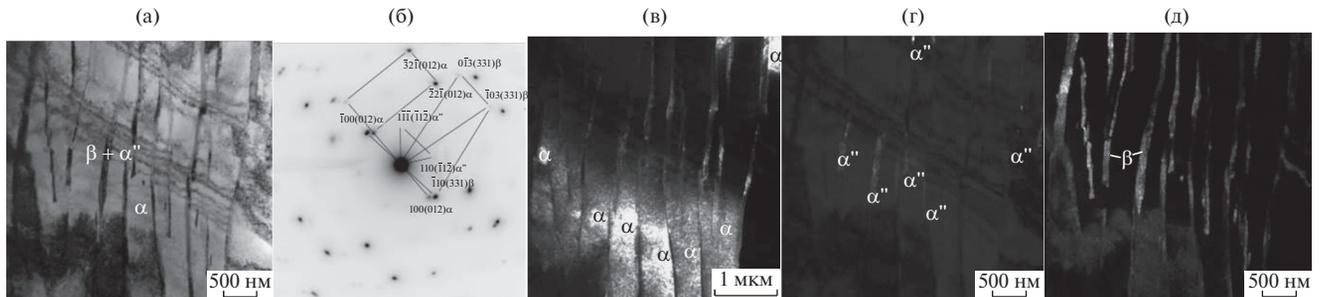
После УЗОТ микроструктура поверхностных слоев изменяется. На рис. 3, полученном в режиме ПРЭМ, видно, что микроструктура является градиентной, изменяющейся с удалением от поверхности.

Можно выделить несколько слоев, различающихся размером фаз. На глубине до 2 мкм (1 слой) наблюдаются дисперсные фазы, на глубине от 2 до 4 мкм (2 слой) – основная фаза с размером зерна более 6 мкм и дисперсными вторыми фазами, и наконец, на глубине более 4 мкм (3 слой) – дисперсные фазы. Границы между 1 и 2 слоями и между 2 и 3 слоями четкие и приблизительно параллельны поверхности обработки.

Распределение элементов (Ti, O, Fe, Al, V) с удалением от поверхности УЗОТ представлено на рис. 4. Концентрация Fe имеет максимальное значение на глубине до 2 мкм от поверхности и составляет  $\approx 22$  ат. %. На глубине от 2 до 5 мкм концентрация железа уменьшается и становится равной  $\approx 15$  ат. %, а на глубине более 5 мкм – менее 1 ат. %. Помимо железа, в поверхностном слое глубиной до 5–6 мкм обнаружен также кислород. Максимальная его концентрация до 27 ат. % отмечается на самой поверхности, и значение  $\approx 3$  ат. % – на глубине до 6 мкм.



**Рис. 1.** Участки дифрактограмм образца сплава Ti–6Al–4V, полученного аддитивным методом ЭЛИПФ, в исходном состоянии (а) и после УЗОТ (б) в интервале углов дифракции 20–100 град. Участок дифрактограммы образца после УЗОТ в интервале углов дифракции 35–65 град (в).



**Рис. 2.** Электронно-микроскопические изображения микроструктуры сплава в исходном состоянии. Светлое поле (а), микродифракционная картина (б), темные поля, полученные в рефлексах следующих фаз: 100 (012)  $\alpha$  (в), 110 ( $\bar{1}\bar{1}\bar{2}$ )  $\alpha''$  (г),  $\bar{1}\bar{1}0$  (331)  $\beta$  (д).

Методом ПЭМ показано, что самый поверхностный слой (слой 1 на рис. 3) имеет нанокристаллическую структуру (рис. 5). Микродифракционная картина на рис. 5б получена с использованием селекторной диафрагмы, диаметр которой на светлопольном изображении составляет 1.4 мкм. От того, что структура является нанокристаллической свидетельствуют кольцевой характер микро-

дифракционной картины (рис. 5б) и темнопольные изображения в рефлексах фаз  $\text{TiO}_2$  (брукит) с межплоскостным расстоянием  $d$ , равным 0.269 нм (рис. 5в), оксидов титана  $\text{TiO}_2$  (брукит и шриланкит) с  $d = 0.211$  нм (рис. 5г),  $\alpha''$ -Ti и фазы  $\text{Ti}_4\text{Fe}$  с  $d = 0.226$  нм (рис. 5д).

2-й слой образован фазой  $\text{Ti}_4\text{Fe}$  с равномерно распределенными частицами размером около 5 нм

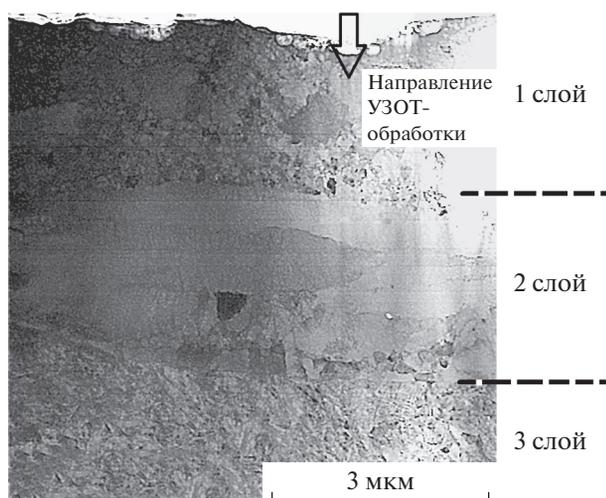


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение микроструктуры вблизи поверхности в режиме ПРЭМ в сплаве после УЗОТ.

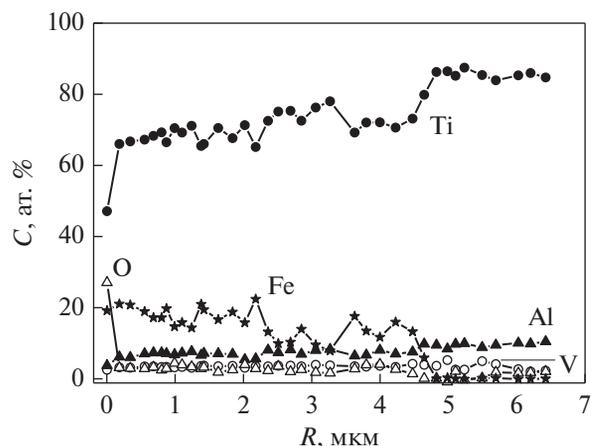


Рис. 4. Распределение химических элементов (Ti, Fe, Al, V, O) в зависимости от расстояния от поверхности обработки.

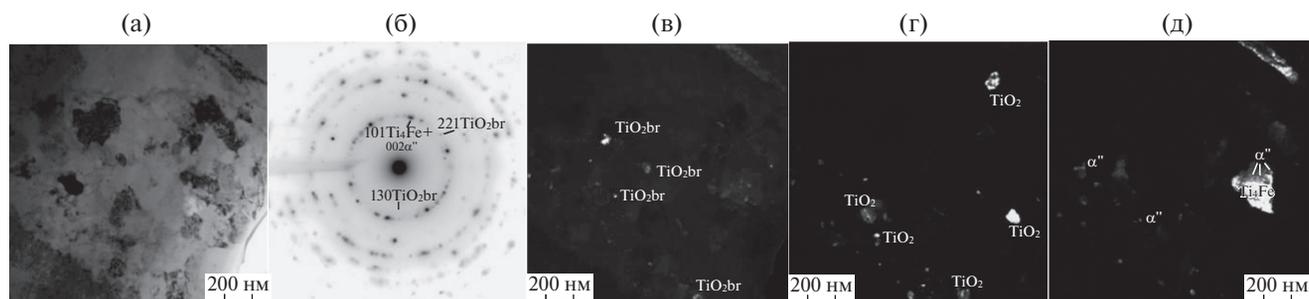


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения микроструктуры 1 слоя в образце после обработки УЗОТ. Светлое поле (а), микродифракционная картина (б), темные поля, полученные в рефлексах следующих фаз: 130  $\text{TiO}_2$  брукит (br) (в), 121  $\text{TiO}_2$  шриланкит (sr) и 221  $\text{TiO}_2$  брукит (br) с одинаковым межплоскостным расстоянием, равным 0.212 нм (г), 101  $\text{Ti}_4\text{Fe}$  и 002 $\alpha''$  (д).

(рис. 6). На микродифракционной картине, полученной при использовании селекторной диафрагмы диаметром 1.4 мкм на светлопольном изображении, присутствуют сильные рефлексы, принадлежащие плоскости обратной решетки (130) фазы  $\text{Ti}_4\text{Fe}$  с ОЦК-структурой (рис. 6б), и два диффузных кольца, характерные для аморфного состояния. Предположительно, наноразмерные частицы имеют аморфную структуру.

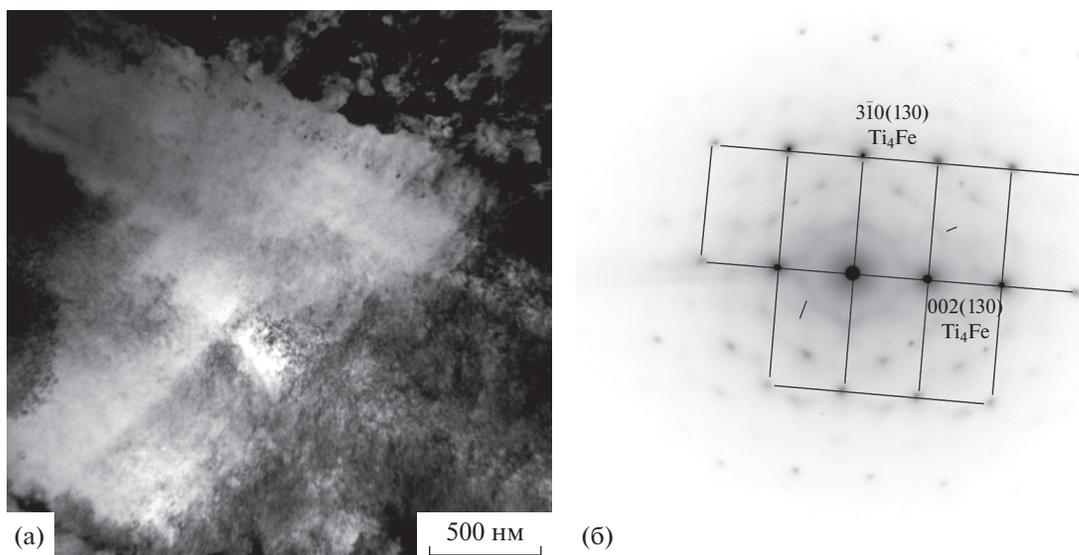
В 3-м слое, расположенном на расстоянии более 4 мкм от поверхности, основная фаза имеет размеры зерен менее 1 мкм и относится к субмикрористаллической (рис. 7а). Фазовый состав в данном слое изменяется с увеличением расстояния от поверхности.

На глубине от 4 до 5 мкм от поверхности основной фазой является фаза  $\text{Ti}_4\text{Fe}$ , так как все сильные рефлексы на микродифракционной картине принадлежат этой фазе (рис. 7б). Вторыми фазами являются  $\alpha''$ -Ti и  $\text{TiO}_2$  (брукит). Наличие

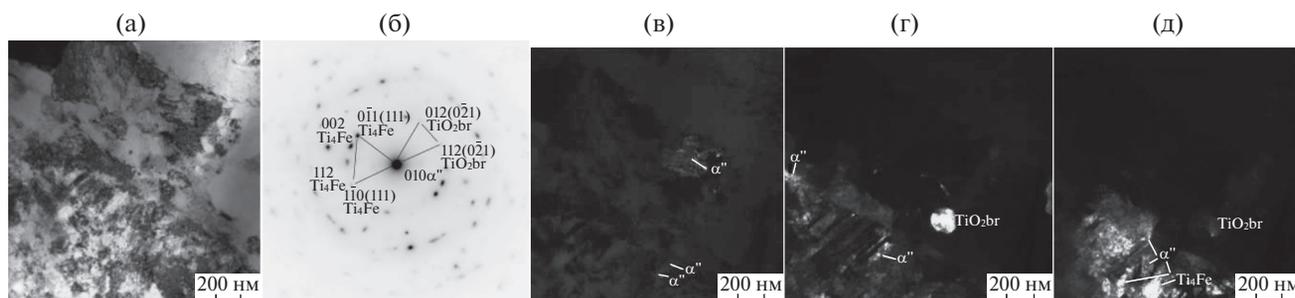
фаз  $\alpha''$ -Ti и  $\text{TiO}_2$  (брукит) подтверждается темнопольными изображениями, полученными в рефлексах этих фаз (рис. 7б–7г).

Фаза  $\alpha''$ -Ti является нанокристаллической. Это хорошо видно на темнопольном изображении (рис. 7в), полученном в одиночном рефлексе 010 этой фазы. Как уже отмечалось выше, концентрация железа в этом слое составляет 15 ат. %.

В 3 слое на глубине более 5 мкм от поверхности, где содержание железа не превышает 1 ат. %, формируется субмикрористаллическая структура, образованная фазами ( $\alpha$ -Ti +  $\beta$ -Ti) (рис. 8). На темнопольных изображениях на рис. 8в–8г, полученных в сильных рефлексах  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз, внутри зерен указанных фаз наблюдается также нанокристаллическая фаза. Поскольку рефлексы 002  $\alpha''$ -фазы и 101 $\alpha$ - и 011  $\beta$ -фазы имеют близкие значения межплоскостных расстояний, можно предположить, что нанокристаллические частицы принадлежат  $\alpha''$ -фазе. Темнопольное изображение на



**Рис. 6.** Электронно-микроскопическое изображение микроструктуры в слое на глубине более 2 мкм от поверхности: светлое поле (а), микродифракционная картина (б). Диффузные кольца указаны черточками, первое кольцо имеет радиус, меньший, чем  $r_{002}$  фазы  $Ti_4Fe$ , второе – меньший, чем  $r_{310}$  этой фазы.



**Рис. 7.** Электронно-микроскопические изображения микроструктуры в слое 3 на глубине от 4 до 5 мкм. Светлое поле (а), микродифракционная картина (б), темные поля, полученные в рефлексах следующих фаз:  $010 \alpha'$  (в),  $111 \alpha' + 012 (0\bar{2}1) TiO_2$  брукит (br) (г),  $\bar{1}10 Ti_4Fe + 002 \alpha' + 112 (0\bar{2}1) TiO_2$  брукит (br) (д).

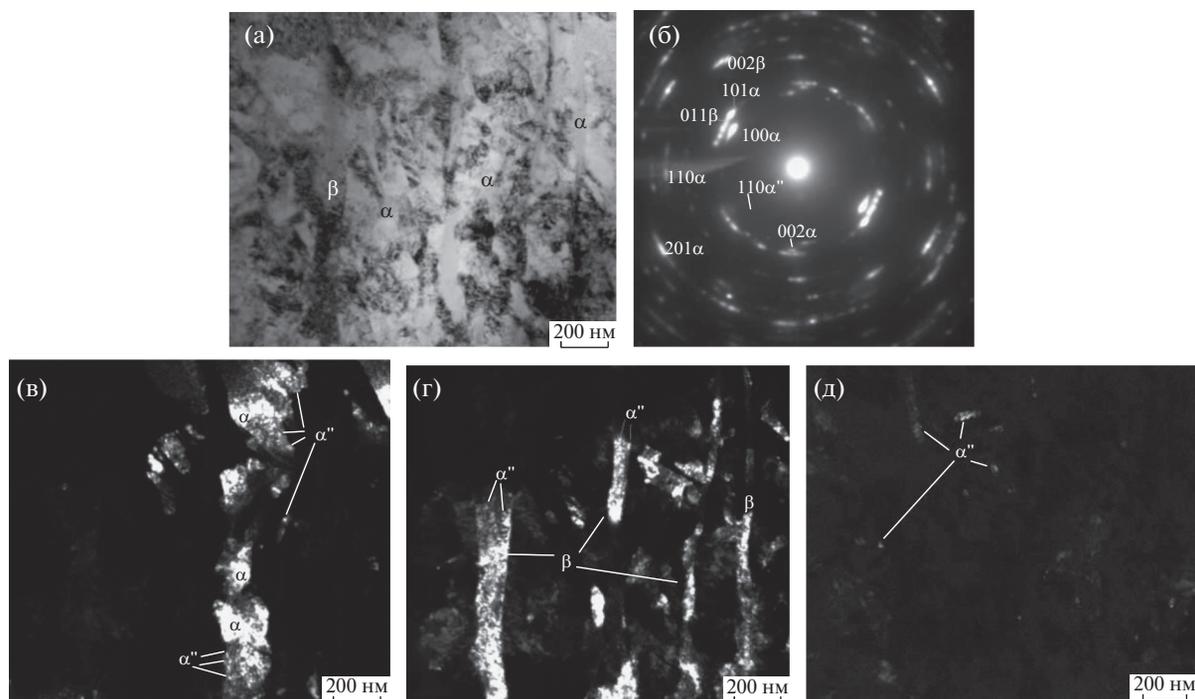
рис. 8д, полученное в рефлексе  $110 \alpha'$ -фазы, однозначно доказывает, что нанокристаллические частицы являются  $\alpha'$ -фазой.

Изменение фазового состава в поверхностном слое в результате УЗОТ было обнаружено также и методом РСА (рис. 16). Появляются пики, наблюдаемые при углах дифракции  $2\theta = 25.8$  град и  $33.1$  град и принадлежащие пикам  $220$  ( $d = 0.4$  нм) и  $031$  ( $d = 0.314$  нм) оксида железа  $Fe_2O_3$  с моноклинной структурой. Пик, наблюдаемый вблизи угла дифракции  $2\theta = 47.5$  град, до обработки принадлежащий пику  $101$  фазы  $\alpha-Ti$ , становится асимметричным, и его полуширина увеличивается от  $0.3$  град в состоянии до УЗОТ до  $3.5$  град в состоянии после УЗОТ. После развертки участка дифрактограммы вблизи данного угла дифракции (рис. 1в) становится очевидным, что данный пик

представляет собой суперпозицию пиков разных фаз (табл. 1), а именно, оксидов титана и железа, фаз  $\alpha-Ti$ ,  $\beta-Ti$  и  $Ti_4Fe$  с ОЦК-структурой.

Фаза  $Ti_4Fe$  представляет собой твердый раствор железа в  $\beta-Ti$ . По пику  $011$  этой фазы можно оценить параметр решетки. Он равен  $0.32$  нм. Если считать, что в твердом растворе на основе  $\beta-Ti$  находятся только атомы железа, то значение концентрации железа, оцененное с использованием правила Вегарда при параметре решетки, равном  $0.32$  нм, составляет  $25$  ат. %.

Это оценочное значение концентрации железа близко к значению, определенному энергодисперсионным методом в режиме ПРЭМ. В равновесных условиях при температуре  $590^\circ C$ , согласно диаграмме состояния  $Ti-Fe$ , происходит эвтектоидный распад этой фазы на  $\alpha-Ti$  и



**Рис. 8.** Электронно-микроскопические изображения микроструктуры в 3 слое на глубине более 5 мкм от поверхности. Светлое поле (а), микродифракционная картина (б), темные поля, полученные в рефлексах следующих фаз:  $101\alpha + 002\alpha''$  (в),  $011\beta + 002\alpha''$  (г),  $110\alpha$  (д).

интерметаллид  $\text{FeTi}$ . В условиях УЗОТ распад фазы  $\text{Ti}_4\text{Fe}$  не произошел. В [12] установлено, что в высокопрочном титановом сплаве  $\text{Ti}-5\text{Al}-5\text{Mo}-5\text{V}-3\text{Cr}$  расслоение  $\beta$ -твердого раствора по концентрации легирующих элементов и фазообразование зависят от скорости закалки и от температуры нагрева под закалку. Вероятно, распад фазы  $\text{Ti}_4\text{Fe}$  не произошел при УЗОТ из-за высокой скорости охлаждения. Фазу  $\text{Ti}_4\text{Fe}$  в метастабильном состоянии с параметром решетки, равным 0.318 нм, также наблюдали в [13].

Наблюдаемое изменение микроструктуры поверхностного слоя образца сплава  $\text{Ti}-6\text{Al}-4\text{V}$  в процессе УЗОТ обусловлено циклическим ударным воздействием и локальным плавлением, вы-

званным электроискровым воздействием [8]. До того момента, как возникает электрическая искра между образцом и ударником, ударное воздействие приводит к образованию субмикроструктурной структуры в  $(\alpha + \beta)$  фазах и образованию  $\alpha''$ -фазы внутри  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз (3-й слой на рис. 3). После возникновения электрической искры происходит оплавление поверхности образца и ударника. В результате этого железо попадает в расплавленный слой титанового сплава.

При охлаждении из расплава образуется фаза  $\text{Ti}_4\text{Fe}$  с размером зерна более 6 мкм и с содержанием железа до 22 ат. % (2-слой). Диффузионным путем железо попадает также и в нижележащий слой с субмикроструктурной структурой

**Таблица 1.** Углы дифракции ( $2\theta$ ) и межплоскостные расстояния ( $d$ ) фаз

№ пика (рис. 1в)	$2\theta$ , град	$d$ , нм	Фазы
1	43.26	0.243	$201\text{TiO}_2$ (брукит) + $311\text{Fe}_3\text{O}_4$
2	45.80	0.229	$011\beta$
3	46.53	0.226	$011\text{Ti}_4\text{Fe}$
4	47.24	0.223	$101\alpha$
5	48.13	0.219	$012\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$
6	49.66	0.213	$112\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$
7	51.94	0.204	$212\text{Ti}_3\text{O}_9 + 400\text{Fe}_3\text{O}_4$

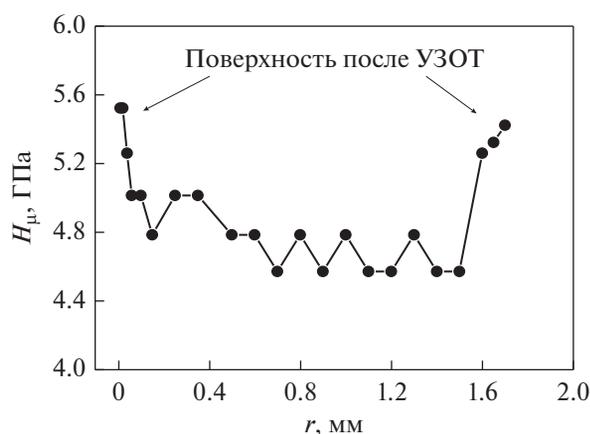


Рис. 9. Распределение микротвердости в поперечном сечении 3D-напечатанного образца сплава Ti–6Al–4V, подвергнутого УЗОТ с двух сторон.

(3 слой), что также приводит к образованию фазы Ti<sub>4</sub>Fe. Образование частиц с аморфной структурой во 2-м слое обусловлено тем, что произошло легирование железом. В рамках модели ассоциированного раствора в [14] прогнозируется, что в сплавах системы Fe–Ti аморфизация возможна в концентрационном интервале  $X_{Fe} = 0.23–0.81$ . Экспериментально аморфизацию в системе Fe–Ti в пределах указанного концентрационного интервала наблюдали в [15]. Аморфная фаза в поверхностном слое сплава Ti–6Al–4V, обработанного стальным бойком, была обнаружена в [16] даже после ультразвуковой ударной обработки без тока. И, наконец, нанокристаллический оксидный слой (1-й слой на рис. 3) образовался в процессе охлаждения обработанной поверхности из-за высокой активности титана и железа к кислороду. Образование оксида титана TiO<sub>2</sub> на поверхности сплава Ti–6Al–4V также наблюдали авторы настоящей работы при УЗО без тока. Оксиды титана TiO<sub>2</sub> и алюминия также образуются на поверхности электроспеченного титан-алюминиевого сплава [17].

Модификация микроструктуры поверхностных слоев образца сплава в результате УЗОТ сопровождается увеличением микротвердости. На рис. 9 представлено распределение микротвердости в поперечном сечении образца, обе поверхности которого подвергли УЗОТ. Видно, что вблизи обработанных поверхностей микротвердость увеличивается на 0.9–1.1 ГПа.

Увеличение микротвердости поверхностного слоя обусловлено дисперсионным упрочнением за счет образования нанокристаллических оксидных фаз и фазы α"-Ti и твердорастворным упрочнением в фазе Ti<sub>4</sub>Fe, представляющей собой твердый раствор железа в β-Ti. Микротвердость ста-

новится близкой к значениям, характерным для псевдо-β сплава (6.6 ГПа [18]).

## ВЫВОДЫ

1. В процессе УЗОТ 3D-напечатанного образца сплава Ti–6Al–4V происходит интенсивная деформация поверхностного слоя, его расплавление, образование оксидного слоя на поверхности, а также микролегирование поверхностного слоя глубиной до 5 мкм железом с концентрацией до 22 ат. %.

2. В результате УЗОТ в поверхностном слое возникает градиентная микроструктура. На глубине до 2 мкм от поверхности образуется нанокристаллическая структура следующего фазового состава: оксиды титана и железа, метастабильная фаза Ti<sub>4</sub>Fe и α"-Ti. Под слоем с нанокристаллической структурой на глубине до 4 мкм образуется слой с метастабильной фазой Ti<sub>4</sub>Fe с размером зерна более 6 мкм и наночастицами аморфной фазы. На глубине более 5 мкм образуется субмикроструктурная структура, образованная фазами Ti<sub>4</sub>Fe и (α-Ti + β-Ti) с нанокристаллическими частицами фазы α"-Ti внутри зерен фаз α-Ti и β-Ti.

3. В результате УЗОТ микротвердость поверхностного слоя по Виккерсу по сравнению с микротвердостью основного металла вдали от поверхности возрастает на 0.9–1.1 ГПа.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0010.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Conghui Zhang, Wei Song, Fengbo Li, Xu Zhao, Yaomian Wang, Guizhi Xiao. Microstructure and corrosion properties of Ti–6Al–4V alloy by ultrasonic shot peening // Inst. J. Electrochem. Sci. 2015. V. 10. P. 9167–9178.
2. Li G., S.G. Qu, Pan Y.X., Li X.Q. Effects of the different frequencies and loads of ultrasonic surface rolling on surface mechanical properties and fretting wear resistance of HIP Ti–6Al–4V alloy // Applied Surface Science. 2016. V. 389. P. 324–334.
3. Панин В.Е., Сурикова Н.С., Лидер А.М., Бордулев Ю.С., Овечкин Б.Б., Хайруллин Р.Р., Власов И.В. Многоуровневый механизм усталостного разрушения титанового сплава Ti–6Al–4V в рамках подхода мезомеханики “пространство–время–энергия” // Физич. мезомеханика. 2018. Т. 21. № 4. С. 57–69.
4. Панин В.Е., Овечкин Б.Б., Хайруллин Р.Р., Лидер А.М., Бордулев Ю.С., Панин А.В., Перевалова О.Б., Власов И.В. Влияние кривизны решетки титана и титанового сплава Ti–6Al–4V на усталостную долговечность и ударную вязкость // Физич. мезомеханика. 2019. Т. 22. № 5. С. 5–12.
5. Jun Liu, Sergey Suslov, Azhar Vellor, Zhencheng Ren, Auezhan Amanov, Young-Sik Pyun, Ashlie Martini, Yalin Dong, Chang Ye. Surface nanocrystallization by ultrasonic nanocrystal surface modification and its effect on

- gas nitriding of  $Ti_6Al_4V$  alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2018. V. 736. P. 335–343.
6. Хлыбов А.А., Кувшинов М.О. Исследование поверхностного слоя стали 03Н18К9М51 после ультразвуковой обработки // Физич. мезомеханика. 2019. Т. 22. № 6. С. 100–106.
  7. Ультразвуковая обработка конструкционных материалов / Под ред. А.В. Панина. Томск: Издательский дом ТГУ. 2016. 172 с.
  8. Yang Liu, Dongpo Wang, Caiyan Dang, Lixing Huo, Lijun Wang, Shu Cao. Feasibility study on preparation of coatings on Ti–6Al–4V by combined ultrasonic impact treatment and electrospark deposition // Mater. Design. 2014. V. 63. P. 488–492.
  9. Panin A., Kazachenok M., Perevalova O., Martynov S., Panina A., Sklyarova E. Continuous Electron Beam Post-Treatment of EBF<sup>3</sup>-Fabricated Ti–6Al–4V Parts // Metals. 2019. V. 9(6). P. 699(16).
  10. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Металлургия, 1970. 328 с.
  11. Перевалова О.Б., Панин А.В., Казаченок М.С. Влияние охлаждения подложки на микроструктуру и фазовый состав изделий из титанового сплава Ti–6Al–4V, полученных методами аддитивных технологий // Журн. технич. физики. 2020. Т. 90. Вып. 3. С. 410–418.
  12. Илларионов А.Г., Нарыгица И.В., Илларионова С.М., Карабанов М.С. Влияние параметров закалки на стабильность  $\beta$ -твердого раствора в высокопрочном титановом сплаве // ФММ. 2019. Т. 120. № 5. С. 518–523.
  13. Sumiyama K., Ezawa H., Nakamura Y. Metastable  $Fe_{1-x}Ti_x$  alloys produced by vapor quenching // Phys. Status Solidi, 1986. V. 93. № 1. P. 81–86.
  14. Агравал П.Г., Древаль Л.А., Турчанин М.А. Термодинамические свойства расплавов железа с титаном, цирконием, гафнием // Порошковая металлургия. 2016. № 11/12. С. 93–104.
  15. Donald I.W., Davies H.A. Prediction of glass-forming ability for metallic systems // J. Non-Cryst. Sol. 1978. V. 30. № 1. P. 77–85.
  16. Vasylyev M.A., Chenakin S.P., Yatsenko L.F. Ultrasonic impact treatment induced oxidation of  $Ti_6Al_4V$  alloy // Acta Mater. 2016. V. 103. P. 761–774.
  17. Гарун Й., Оздемир О. Изучение термоциклического окисления двухфазных электроспеченных титаналюминиевых сплавов с добавками хрома, молибдена и кремния // ФММ. 2020. Т. 121. № 4. С. 365–373.
  18. Мусеев В.Н. Бета-титановые сплавы и перспективы их применения // Металловедение и термич. обр. металлов. 1998. № 12. С. 11–14.

СТРУКТУРА,  
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.1'784:539.89:543.429.3

ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ УГЛЕРОДА (ФУЛЛЕРИТ, ГРАФИТ)  
НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ С ЖЕЛЕЗОМ

© 2021 г. Н. С. Ларионова<sup>а, \*</sup>, Р. М. Никонова<sup>а</sup>, А. Л. Ульянов<sup>а</sup>, В. И. Ладьянов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН,  
ул. им. Т. Барамзиной, 34, Ижевск, 426067 Россия

\*e-mail: larionova\_n@udman.ru

Поступила в редакцию 03.11.2020 г.

После доработки 20.12.2020 г.

Принята к публикации 18.01.2021 г.

Методами рентгеноструктурного анализа и мессбауэровской спектроскопии проведены сравнительные исследования композитов железо–75фуллерит и железо–75графит, полученных методом механосинтеза. Показано, что форма углерода и ее деформационная стабильность определяют кинетику формирования фазового состава композитов. При разупорядочении кристаллической структуры фуллерита и последующей деструкции молекул фуллеренов порошки железо–75фуллерит характеризуются фазовым составом аналогичным составу железо–75графит: аморфный углерод, Fe<sub>3</sub>C, Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> и П-фаза.

*Ключевые слова:* механосинтез, углерод, фуллерит, графит, карбиды железа, механокомпозиты

DOI: 10.31857/S0015323021050089

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Железо и сплавы на его основе являются широко используемыми конструкционными материалами. Исследованию процессов механосинтеза (МС) системы железо–графит посвящено большое число работ, результаты которых обобщены, например, авторами [1].

При разработке современных наноструктурированных композиционных материалов представляет интерес замена графита наноструктурными формами углерода – фуллеренами, нанотрубками, наноалмазами, графеном [2, 3]. С практической точки зрения механокомпозиты с фуллеритами обладают более высокими прочностными характеристиками по сравнению с композитами с графитом [4, 5]. Использование аморфного фуллерита, полученного методом механоактивации, позволяет расширить температурные интервалы спекания и эксплуатации композитов [6]. Кроме того, предлагается использование фуллеренов в качестве вещества, препятствующего рекристаллизации нанофрагментированных металлов и сплавов [7], что решает проблему их термодинамической стабильности.

Представляет интерес исследование влияния исходного количественного содержания фуллерита на структуру и фазовый состав получаемых механокомпозитов. Сам по себе вопрос кажется очевидным, однако на сегодняшний день недостаточно освещен в литературе.

Результаты исследований механосинтезированных композитов железо–фуллерит с атомным отношением исходных компонентов 90 : 10, 75 : 25 и 25 : 75 представлены нами в работах [8–10]. Показано, что при деструкции фуллеренов в зависимости от исходного содержания фуллерита и условий синтеза могут формироваться аморфная фаза Am(Fe–C), цементит Fe<sub>3</sub>C, карбид Экстрёма–Адкокка Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> и парамагнитная П-фаза [9, 10]. Образование последней наблюдается при содержании 75 ат. % фуллерита, а также при МС порошков в толуоле. Для идентификации П-фазы требуются дополнительные исследования. В литературе имеются единичные данные об обнаруженных методом Мессбауэровской спектроскопии атомных конфигурациях в низкополевой области распределения  $P(H)$  с параметрами  $\delta = 0.37$  мм/с и  $\Delta = 0.98$  мм/с. По-видимому, значения последних зависят от условий синтеза. В работах, посвященных исследованию МС железа с высоким содержанием графита, практически не обсуждается природа парамагнитного дублета.

Необходимы дальнейшие исследования процессов фазообразования при МС железа с высоким содержанием фуллерита и графита (более 50 ат. %) в одинаковых экспериментальных условиях. В том числе выявление условий формирования П-фазы, а также высокоуглеродистого карбида Экстрёма–Адкокка Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. В настоящее время в литературе такие исследования отсутствуют.

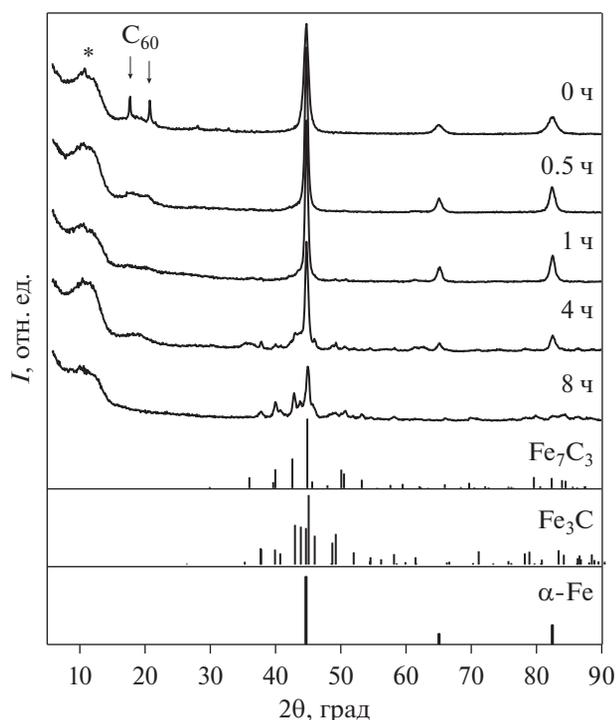


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образца Fe–75C<sub>60/70</sub> после различных времен МС (\* – подложка).

Целью настоящей работы является изучение закономерностей формирования структуры и фазового состава композитов железо–фуллерит и их сравнение с композитами системы железо–графит при исходном содержании углерода 75 ат. % и одинаковых условиях МС.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных материалов для проведения МС использовались порошки железа (99.7%), графита (измельченные графитовые стержни марки ОСЧ 7-2) и фуллерита C<sub>60/70</sub> (C<sub>60</sub> – 82.2 вес. %, C<sub>70</sub> – 14.1 вес. %). Смесь C<sub>60/70</sub> получена в НЦ МФМ УдмФИЦ УрО РАН методом электродугового испарения графитовых стержней с последующей экстракцией фуллеренов из фуллеренсодержащей сажи кипящим толуолом в приборе Сокслет и дальнейшей кристаллизацией фуллерита из раствора в ротационном испарителе.

Механосинтез порошков состава Fe–75 ат. % C<sub>60/70</sub> и Fe–75 ат. % C<sub>g</sub> осуществляли в шаровой планетарной мельнице АГО-2С в инертной среде аргона ( $P_{Ar} = 0.1$  МПа). Далее для полученных образцов будем использовать обозначение Fe–75C<sub>60/70</sub> и Fe–75C<sub>g</sub> соответственно. Механическую обработку проводили в сосудах из стали 40Х13 с шарами диаметром 8 мм из шарикоподшипниковой

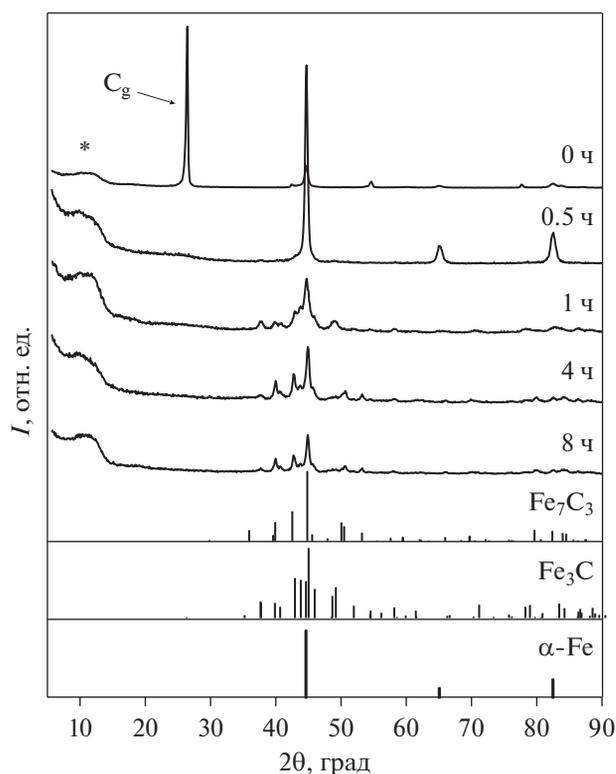


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образца Fe–75C<sub>g</sub> после различных времен МС (\* – подложка).

стали ШХ15. Скорость вращения платформы составляла 1090 об./мин, длительность МС – от 0.5 до 8 ч. Использовали последовательную схему получения образцов. После определенного времени механической обработки для анализа отбирали некоторое количество порошка, затем оставшаяся часть подвергалась дальнейшему МС.

Рентгеновские дифрактограммы порошков получены на дифрактометре Bruker D8 Advance (Cu Kα-излучение). Структуру и фазовый состав порошков анализировали с помощью пакета программ MISA). Мессбауэровские измерения выполнены на спектрометре SM2201 DR в режиме постоянных ускорений с источником γ-квантов <sup>57</sup>Со в матрице Rh при комнатной температуре. Функции распределения  $P(H)$  сверхтонких магнитных полей восстановлены из спектров с использованием обобщенного алгоритма [11]. Математическая обработка спектров в дискретном представлении проведена методом наименьших квадратов по алгоритму Левенберга–Марквардта. Термомагнитные измерения проводили на установке по измерению динамической магнитной восприимчивости с амплитудой переменного магнитного поля 0.8 Э и частотой 120 Гц в инертной атмосфере Ar со скоростью нагрева 30 град/мин в температурном интервале 6–800°С.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, 2 представлены дифрактограммы, иллюстрирующие изменение фазового состава образцов Fe–75C<sub>60/70</sub> и Fe–75C<sub>g</sub> с увеличением длительности МС. Из их сравнения видно, что для обеих систем характерно формирование карбидов. При этом в зависимости от используемой формы углерода кинетика протекания твердофазных реакций различна.

Дифрактограммы образца с фуллеритом Fe–75C<sub>60/70</sub> (рис. 1) до 4 ч МС характеризуются присутствием уширенных рефлексов  $\alpha$ -Fe. При этом линии карбидов имеют существенно меньшую интенсивность (практически на уровне фона). Из сравнения с представленными на рисунке штрих-дифрактограммами после 1–2.5 ч МС эти линии соответствуют цементиту Fe<sub>3</sub>C, а после 3–4 ч размола – Fe<sub>3</sub>C и высокоуглеродистому карбиду Экстрема–Адкокка Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. При МС в течение 8 ч интенсивность рефлексов карбидов увеличивается, а линии  $\alpha$ -Fe на дифрактограмме отсутствуют.

В образце с графитом Fe–75C<sub>g</sub> процессы карбидообразования проходят значительно быстрее (рис. 2). Уже после 1 ч МС дифрактограмма порошка представлена набором уширенных рефлексов цементита Fe<sub>3</sub>C. Из-за уширения линий и значительного уменьшения их интенсивности, а также перекрытия линий  $\alpha$ -Fe с линиями карбида, достоверно идентифицировать наличие  $\alpha$ -Fe в данном образце затруднительно. При длительности размола до 2.5–8 ч основными фазами являются Fe<sub>3</sub>C и Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. Таким образом, сравниваемые системы после 8 ч МС имеют одинаковый фазовый состав.

Важно отметить, что параметр ОЦК-решетки железа для обеих систем находится в пределах  $2.8665 \pm 0.0152 \text{ \AA}$ , что свидетельствует об отсутствии формирования в образцах пересыщенного твердого раствора на основе  $\alpha$ -Fe.

Размеры кристаллитов  $\alpha$ -Fe после 0.5 ч МС достигают 20 нм.

Различия в кинетике карбидообразования для Fe–75C<sub>60/70</sub> и Fe–75C<sub>g</sub> наглядно иллюстрируют временные зависимости содержания фаз (рис. 3). Представленные соотношения можно рассматривать лишь как оценочные. При достаточно широких (как для системы Fe–75C<sub>g</sub> после 1–8 ч) и малоинтенсивных (как для Fe–75C<sub>60/70</sub> после 1–4 ч) дифракционных линиях количественный рентгенофазовый анализ затруднен из-за близкого положения рефлексов различных карбидов. В механосинтезированных композициях вследствие высокой деформации может присутствовать аморфная составляющая, выделить которую в данном случае не представляется возможным. Кроме того, приведенные на рис. 3 результаты получены без учета химически несвязанного с железом углерода.

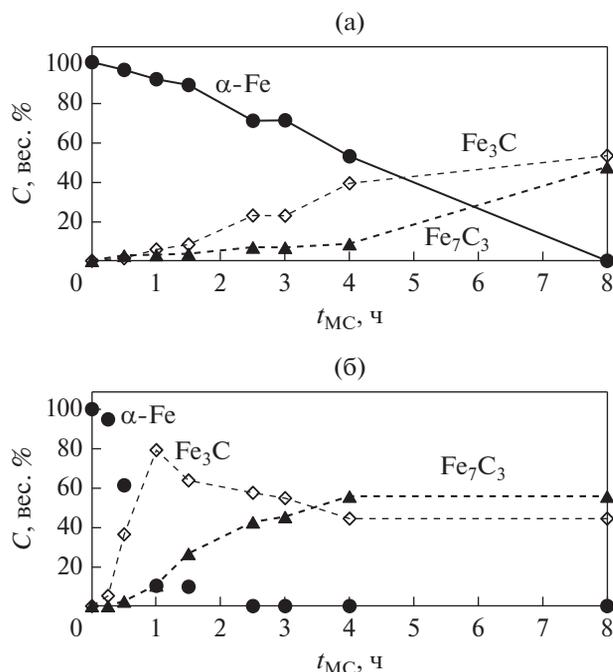
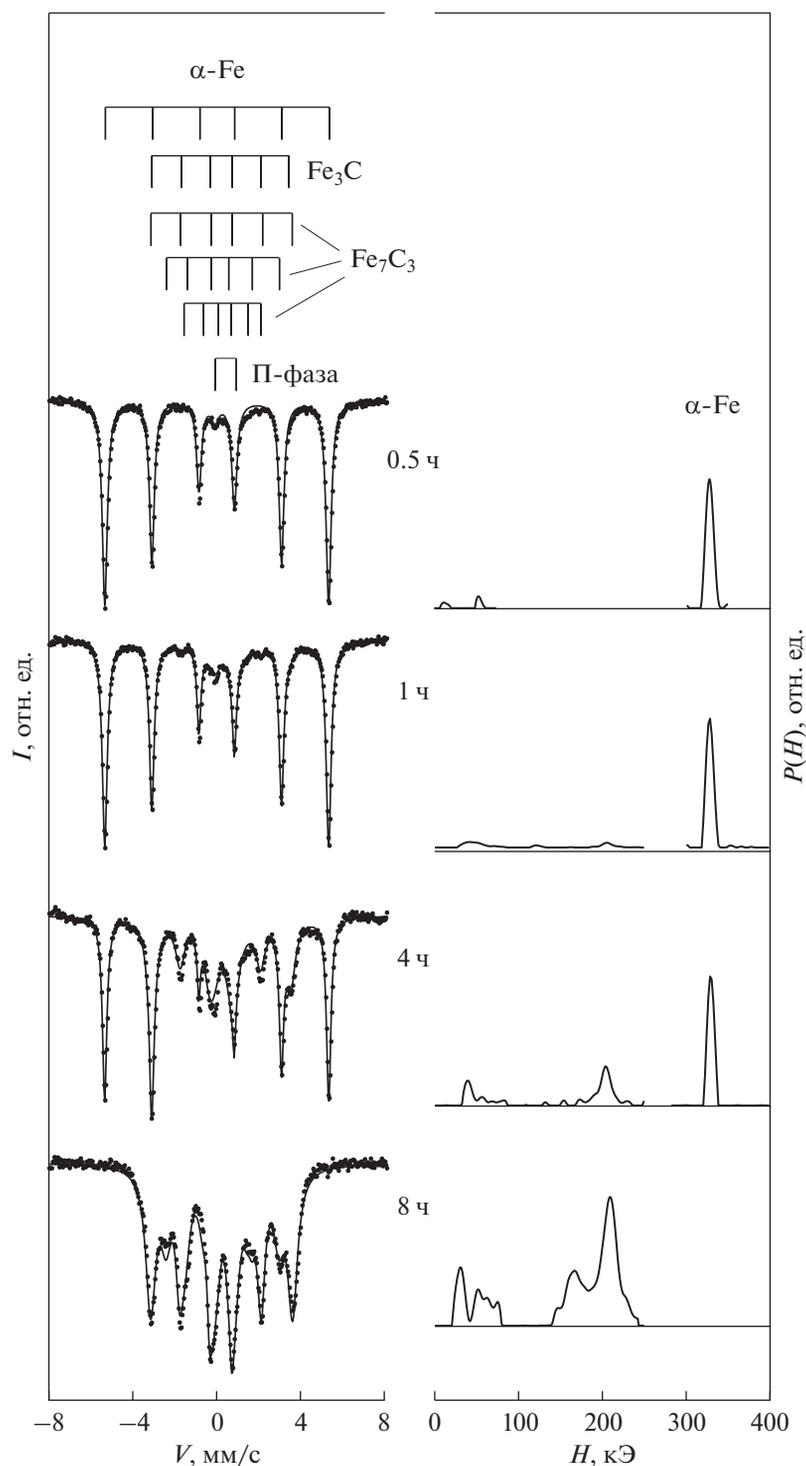


Рис. 3. Количественный фазовый анализ образцов Fe–75C<sub>60/70</sub> (а) и Fe–75C<sub>g</sub> (б) после различных времен МС.

Из рисунка видно, что в образце с фуллеритом количественное содержание карбидов увеличивается постепенно и достигает максимального значения после 8 ч. В случае системы с графитом уже после 1 ч МС доля карбидов составляет ~90 вес. %. Уменьшение количественного содержания цементита, наблюдаемое при МС Fe–75C<sub>g</sub> более 1 ч, по-видимому, обусловлено его дестабилизацией избыточным углеродом [12].

Метод мёссбауэровской спектроскопии, обладает по сравнению с рентгеновской дифракцией более высоким разрешением и позволяет исследовать изменения, происходящие в механокомпозициях, на атомном уровне. Результаты исследований изменения ближнего атомного порядка  $\alpha$ -Fe в образцах Fe–75C<sub>60/70</sub> и Fe–75C<sub>g</sub> приведены на рис. 4, 5. В табл. 1 представлены рассчитанные по данным мёссбауэровского эксперимента относительные атомные доли железосодержащих фаз в порошках в зависимости от длительности МС.

В мёссбауэровских спектрах Fe–75C<sub>60/70</sub> (рис. 4) уже после 0.5 ч МС наряду с компонентой от  $\alpha$ -Fe ( $H = 330 \text{ кЭ}$ ) присутствует парамагнитный дублет с изомерным сдвигом относительно  $\alpha$ -Fe при комнатной температуре  $\delta = 0.37 \text{ мм/с}$  и квадратным расщеплением  $\Delta = 0.98 \text{ мм/с}$ . Указанные параметры сверхтонкого взаимодействия одного порядка с полученными ранее  $\delta = 0.34 \text{ мм/с}$  и  $\Delta = 0.98 \text{ мм/с}$  для парамагнитной фазы при МС



**Рис. 4.** Мёссбауэровские спектры и функции распределения сверхтонких магнитных полей образца  $\text{Fe}-75\text{C}_{60/70}$  после различных времен МС.

железо—25 ат. % фуллерит—толуол [9]. Аналогично работе [9], обозначим соответствующую данной компоненте фазу П-фаза.

Интенсивность парамагнитной компоненты увеличивается с увеличением длительности МС.

Согласно количественной оценке после 8 ч доля атомов железа в этой фазе составляет 28 ат. % (см. табл. 1).

После 4 ч МС в спектре отчетливо проявляется компонента с параметрами  $H = 203$  кЭ и  $\delta =$

$= 0.19$  мм/с, которые удовлетворительно согласуются с литературными данными для цементита [13]. Широкие линии в цементитной составляющей спектра ( $\Gamma_{1.6} = 0.53$  мм/с) обусловлены его искаженной структурой в результате механического воздействия. При дальнейшем МС до 8 ч в функции  $P(H)$  помимо увеличенной по интенсивности компоненты цементита проявляются компоненты с  $H < 203$  кЭ, не имеющие к нему отношения. Математическая обработка в дискретном представлении позволила выделить три составляющие с  $H = 207$  кЭ,  $H = 168$  кЭ,  $H = 103$  кЭ, которые согласуются с литературными данными для карбида Экстрёма–Адкокка  $Fe_7C_3$  [14]. Поскольку наиболее интенсивные компоненты для карбидов  $Fe_7C_3$  и  $Fe_3C$  имеют близкие значения  $H$ , то разделить вклады каждого из карбидов затруднительно. В табл. 1 приведена суммарная доля атомов Fe в  $Fe_3C$  и  $Fe_7C_3$ . Доля свободного железа в процессе синтеза уменьшается до 44 ат. % после 4 ч МС, а после 8 ч –  $\alpha$ -Fe в образце отсутствует в пределах погрешности измерения.

В мёссбауэровских спектрах порошков с графитом  $Fe-75C_g$  (рис. 5) в области полей от 0 до 100 кЭ также как в  $Fe-75C_{60/70}$  присутствует парамагнитная компонента ( $\delta = 0.29$  мм/с и  $\Delta = 1.02$  мм/с). Доля атомов железа в данной фазе увеличивается от 6 ат. % после 0.5 ч до ~30 ат. % после 4–8 ч МС (см. табл. 1). При этом в отличие от образца с фуллеритом компонента цементита  $Fe_3C$  ( $H = 206$  кЭ,  $\delta = 0.19$  мм/с) обнаруживается уже после 0.5 ч. МС. После 1 ч МС общая доля атомов Fe в карбидных фазах  $Fe_3C$  и  $Fe_7C_3$  практически в 10 раз выше таковой для  $Fe-75C_{60/70}$  и составляет 65 ат. %. Количественное соотношение П-фазы и карбидов  $Fe_3C + Fe_7C_3$  в сравниваемых системах  $Fe-75C_{60/70}$  и  $Fe-75C_g$  после 8 ч МС в пределах погрешности измерения одинаково.

Наблюдаемые различия фазового состава порошков  $Fe-75C_{60/70}$  и  $Fe-75C_g$  при одинаковых временах МС в интервале 0.5–4 ч объясняются разной деформационной стабильностью фуллерита  $C_{60/70}$  и графита [15]. Рассмотрим дифрактограммы порошков  $Fe-75C_{60/70}$  и  $Fe-75C_g$  в малоугловой области  $2\theta$ , характерной для фуллерита и графита (см. рис. 1, 2). Кристаллическая структура фуллерита более устойчива к деформационным воздействиям. В то время как в образце  $Fe-75C_g$  рефлексы графита исчезают уже после 0.5 ч. МС (см. рис. 2), на дифрактограммах  $Fe-75C_{60/70}$  присутствуют сильно уширенные линии фуллерита (см. рис. 1). Соответственно в системе  $Fe-75C_g$  протекает твердофазная реакция с формированием  $Fe_3C$  и П-фазы, а в порошках  $Fe-75C_{60/70}$  образуется лишь 5 ат. % П-фазы. При дальнейшем размоле в течение 1–4 ч происходит разупорядочение кристаллической структуры  $C_{60/70}$  с об-

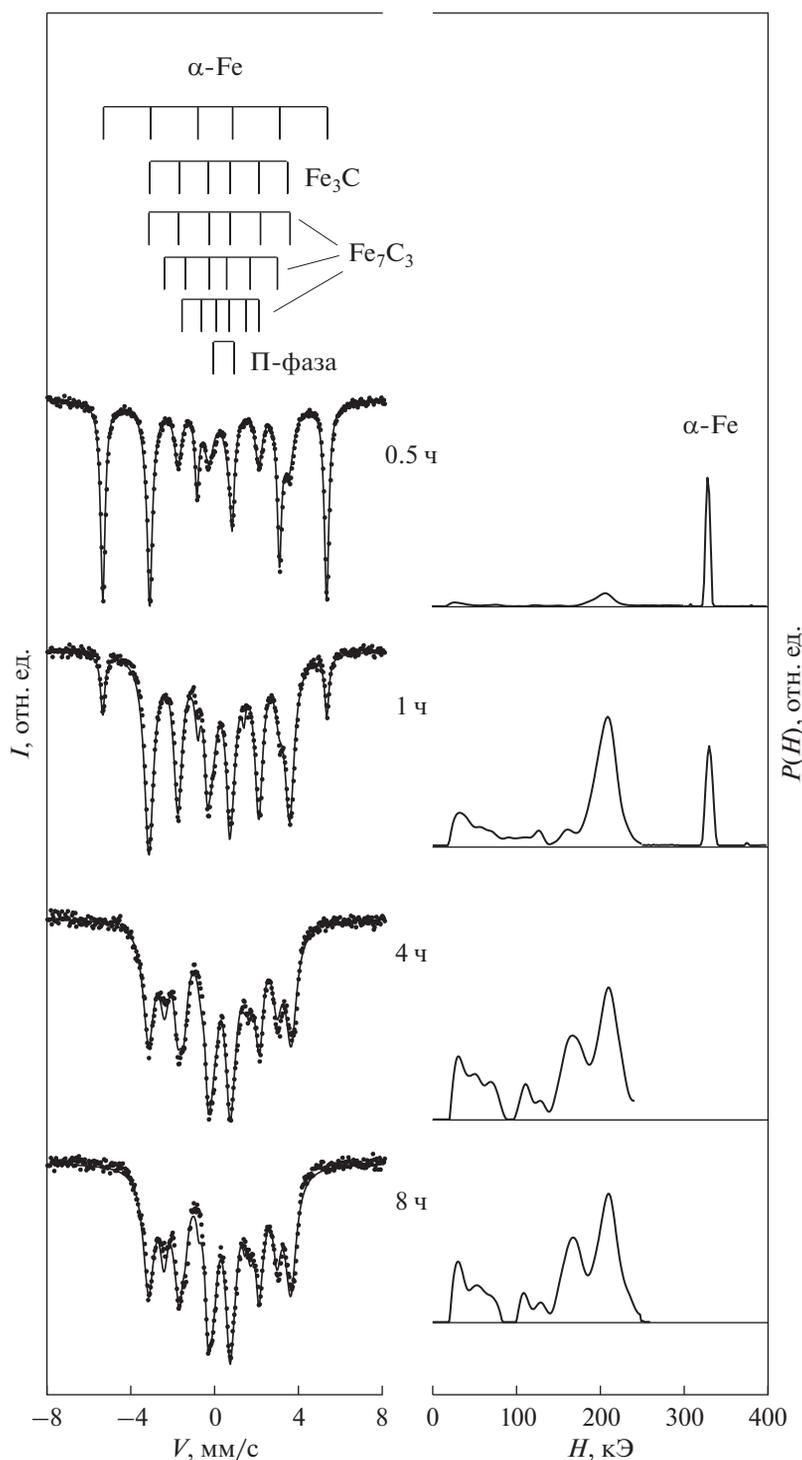
**Таблица 1.** Относительное содержание атомов Fe в фазах (ат. %) для образцов  $Fe-75C_{60/70}/Fe-75C_g$  в зависимости от длительности МС (ошибка  $\pm 1$  ат. %)

$t_{МС}$ , ч	$\alpha$ -Fe	П-фаза	$Fe_3C + Fe_7C_3$
0.5	95/52	5/6	0/42
1	80/14	13/21	7/65
4	44/0	23/31	33/69
8	0/0	28/29	72/71

разованием аморфной фуллеритоподобной фазы. О последнем свидетельствует наличие аморфного гало в области наиболее интенсивных рефлексов фуллеритов. Как было показано в работе [15], аморфная фуллеритоподобная фаза характеризуется отсутствием дальнего порядка, при этом ближнее упорядочение подобно структуре фуллерита. Частичная деструкция фуллеренов на данном этапе МС обеспечивает формирование карбидов  $Fe_3C$  и  $Fe_7C_3$ , а также увеличение содержания П-фазы. После 8 ч МС на дифрактограммах для  $Fe-75C_{60/70}$  так же как для порошков  $Fe-75C_g$  какие-либо рефлексы углерода отсутствуют, несмотря на его значительное исходное содержание 75 ат. %. Последнее может объясняться аморфным состоянием углерода и его меньшим атомным фактором рассеяния по сравнению с железом. Детальную информацию о структурном состоянии углерода в механосинтезированных композитах  $Fe-75C_{60/70}$  и  $Fe-75C_g$  можно получить методами Рамановской и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Результаты исследований будут рассмотрены в отдельной работе. После деструкции фуллеренов сравниваемые системы имеют одинаковый фазовый состав.

Проведенные исследования показали, что при МС  $Fe-75C_{60/70}$  и  $Fe-75C_g$  независимо от аллотропной модификации углерода наблюдается формирование парамагнитной фазы. Ее присутствие в образцах удается зафиксировать лишь методом мёссбауэровской спектроскопии. Никаких дополнительных рефлексов кроме  $Fe_3C$  и  $Fe_7C_3$  на дифрактограммах не обнаруживается. Идентифицировать П-фазу на основе имеющихся литературных данных затруднительно. Это связано с тем, что в работах отсутствуют значения параметров сверхтонкого взаимодействия ( $H$ ,  $\delta$  и  $\Delta$ ), либо они отличаются от полученных в данной работе. Не всегда кроме мёссбауэровских спектров приводятся соответствующие им распределения  $P(H)$ , что также затрудняет сравнение.

Известно, что широкое распределение функции сверхтонких магнитных полей в области 0–300 кЭ свидетельствует о наличии большого количества неэквивалентных локальных конфигураций атомов железа и обычно является характерным



**Рис. 5.** Мёссбауэровские спектры и функции распределения сверхтонких магнитных полей образца Fe–75C<sub>g</sub> после различных времен МС.

для аморфных или разупорядоченных структур. В работе [12] распределение в функции  $P(H)$  на начальной стадии механосплавления железа с графитом в атомном отношении 68 : 32, похожее на то, что зафиксировано в настоящей работе, объяснялось возможным формированием метаста-

бильного FeC. Детальный анализ в работе не приводится. С другой стороны, парамагнитный дублет на мёссбауэровских спектрах может быть обусловлен формированием разупорядоченного мелкодисперсного карбида [16], парамагнитных карбидов железа Fe<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>, пересыщенных углеро-

дом [17, 18]. В работе [19] отмечается, что при наличии гомогенной аморфной фазы  $Am(Fe-C)$  с высокой концентрацией углерода (40 ат. %) в мессбауэровском спектре должен отчетливо обнаруживаться парамагнитный дублет.

Дополнительную информацию о составе порошков можно получить путем исследований их магнитных свойств. При переходе ферромагнитных фаз через точку Кюри ( $T_C$ ) на кривых температурной зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  появляются максимумы или перегибы, по температуре которых можно судить о составе фаз.

На рис. 6 представлены результаты исследования зависимости относительной магнитной восприимчивости от температуры для образца  $Fe-75C_{60/70}$  после 8 ч МС. Кривые  $\chi(T)$  сняты при нагреве до  $800^\circ C$  и при охлаждении от этой температуры (показаны стрелками вдоль кривых). На прямом ходу на кривой  $\chi(T)$  обнаруживается два существенных эффекта.

Перегиб при температуре  $219^\circ C$  (показан вертикальной штриховой линией) соответствует переходу цементита  $Fe_3C$  в парамагнитное состояние [20]. Температура Кюри карбида Экстрёма-Адкокка  $Fe_7C_3$  лежит, согласно [14], в области  $236-252^\circ C$  ( $509-525$  К), которая выделена на рисунке двумя вертикальными штриховыми линиями. Указанный интервал накладывается на участок кривой магнитной восприимчивости, при котором наблюдается значительный спад. Отсутствие перегиба, соответствующего  $Fe_7C_3$ , в данном случае можно объяснить меньшим его количественным содержанием в образце по сравнению с цементитом  $Fe_3C$ .

Пологий максимум, наблюдаемый на кривой  $\chi(T)$  при нагреве в интервале температур  $\sim 300-550^\circ C$  можно объяснить, опираясь на результаты работы [21]. Авторы исследовали фазовый состав сплава  $(Fe_{0.866}Cr_{0.127}Mn_{0.007})_{75}C_{25}$ , полученного методом механосинтеза смеси порошков стали 20X13 и графита. Повышение магнитной восприимчивости в области температур  $300-450^\circ C$  они связывали с образованием ферромагнитного феррита при кристаллизации аморфной фазы. А ее снижение при температурах выше  $450^\circ C$  — с формированием цементита в результате взаимодействия феррита со свободным углеродом. В настоящей работе подобные превращения могут иметь место в связи с изменениями П-фазы при нагреве. Исходя из количественных данных мессбауэровской спектроскопии в образце  $Fe-75C_{60/70}$  содержится  $\sim 30\%$  П-фазы, при этом на кривой  $\chi(T)$  какие-либо другие особенности, кроме указанных, отсутствуют. Если на основе представленных выше результатов и литературных данных [16–19] предположить, что П-фаза это разупорядоченные (или аморфные) мелкодисперсные пересыщен-

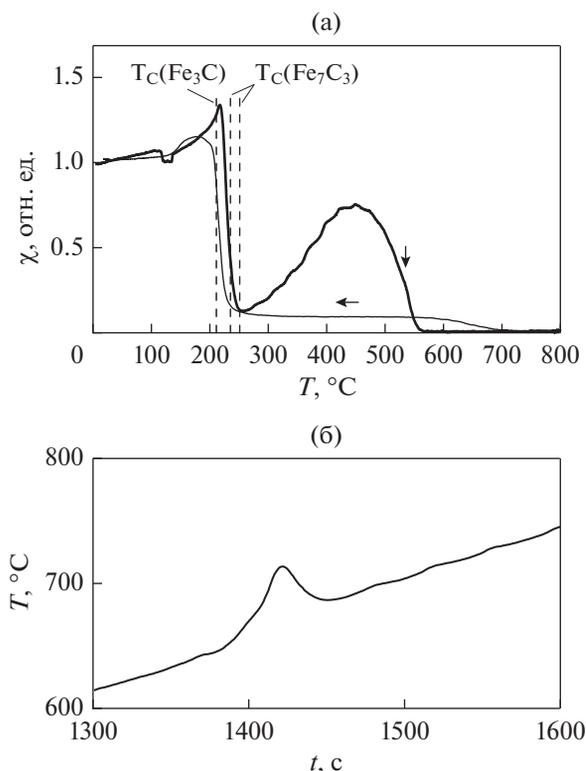


Рис. 6. Температурная зависимость относительной магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  при нагреве и охлаждении (а) и зависимость температуры образца от времени нагрева при измерении  $\chi(T)$  (б) для порошков  $Fe-75C_{60/70}$  после 8 ч МС.

ные углеродом карбиды железа  $Fe_{1-x}C_x$ , то при нагреве вполне вероятно будут наблюдаться процессы их упорядочения (или кристаллизации). Но при температурах выше  $300^\circ C$  карбиды железа парамагнитны и даже если они образуются, то на кривой  $\chi(T)$  соответствующий вклад отсутствует. При этом в условиях избыточного содержания углерода может образоваться некоторое количество ферромагнитного  $\alpha-Fe$ . Последнее с ростом температуры нагрева будет взаимодействовать с углеродом с образованием, например, цементита. Отметим также, что наблюдаемый процесс имеет необратимый характер. Из кривой охлаждения (рис. 6а) видно, что после нагрева до температуры  $800^\circ C$  в образце присутствует  $\alpha-Fe$  (широкая “полка” на кривой  $\chi(T)$  в интервале  $\sim 250-600^\circ C$ ) и цементит  $Fe_3C$ . На линейной зависимости температуры от времени при нагреве в интервале температур  $\sim 640-680^\circ C$  обнаружен максимум (рис. 6б), который может быть связан с рекристаллизацией образца. Для достоверного установления соответствия наблюдаемого эффекта предполагаемым процессам необходимо проведение фазового анализа образца после отжига при различных температурах. Последнее является предметом отдельных исследований.

Из сравнения структурно-фазовых превращений при механосинтезе железа с различным исходным содержанием фуллерита и графита важно отметить следующее. Скорость формирования карбидов для системы железо–графит существенно выше по сравнению с железо–фуллерит, что объясняется разной деформационной стабильностью графита и фуллерита. При малом 10–25 ат. % содержании углерода на начальном этапе МС наблюдается образование аморфной фазы  $Am(Fe-C)$ , которая постепенно насыщается углеродом [10, 12, 20]. После достижения его концентрации 25 ат. % из аморфной фазы  $Am(Fe-C)$  происходит образование цементита. В настоящей работе при МС железа с высоким 75 ат. % содержанием фуллерита и графита на начальном этапе формируется П-фаза, которой могут соответствовать разупорядоченные (или аморфные) парамагнитные карбиды железа  $Fe_{1-x}C_x$ , пересыщенные углеродом. С увеличением длительности МС ее содержание увеличивается, кроме того, формируются карбиды  $Fe_3C$  и  $Fe_7C_3$ . При длительности механообработки порошков  $Fe-75C_{60/70}$  до 3, 4 ч возможно получение композита железо–фуллерен, в состав которого также входит некоторое количество мелкодисперсных карбидов, П-фазы и аморфного углерода.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами рентгеновской дифракции и мёсбауэровской спектроскопии исследованы закономерности формирования структуры и фазового состава высокоуглеродистых композитов железо–фуллерит и железо–графит при механосинтезе и изучена их температурная зависимость магнитной восприимчивости. Показано, что:

1. Кинетика протекания твердофазных реакций в сравниваемых системах различна и определяется деформационной стабильностью кристаллической структуры фуллерита и графита.

2. На начальном этапе при малых временах МС порошков  $Fe-75C_{60/70}$  при сохранении структуры фуллеренов возможно получение композита железо–фуллерен.

3. После полной деструкции фуллеренов при длительных временах МС (8 ч) фазовый состав композитов  $Fe-75C_{60/70}$  аналогичен таковому для  $Fe-75C_g$ . В порошках формируется цементит  $Fe_3C$ , карбид Экстрёма–Адкокка  $Fe_7C_3$  и парамагнитная П-фаза.

4. П-фаза наиболее вероятно соответствует разупорядоченным (или аморфным) парамагнитным карбидам железа  $Fe_{1-x}C_x$ , пересыщенным углеродом.

Работа выполнена в рамках НИР № гос. регистрации АААА-А17-117022250039-4.

Авторы выражают благодарность А.В.Загайнову за измерения магнитной восприимчивости.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Al-Joubori A.A., Suryanarayana C.* Synthesis of Fe–C alloys by mechanical alloying // *Materials Science and Technology*. 2014. Pittsburgh, Pennsylvania, USA. P. 509–516.
2. *Boshko O., Nakonechna O., Belyavina N., Dashevskiy M., Revo S.* Nanocrystalline Fe–C composites obtained by mechanical alloying of iron and carbon nanotubes // *Advanced Powder Technology*. 2017. V. 28. P. 964–972.
3. *Prokhorov V.M., Bagramov R.H., Blank V.D., Pivovarov G.I.* Pulse acoustic microscopy characterization of the elastic properties of nanostructured metal–nano-carbon composites // *Ultrasonics*. 2008. V. 48. P. 578–582.
4. *Robles Hernandez F.C.* Production and characterization of Fe– $C_{graphite}$  and Fe– $C_{fullerene}$  composites produced by different mechanical alloying techniques // *J. Metal*. 2004. V. 10. № 2. P. 107–118.
5. *Robles Hernandez F.C., Calderon H.A.* Nanostructured Al/ $Al_4C_3$  composites reinforced with graphite or fullerene and manufactured by mechanical milling and spark plasma sintering // *Mater. Chem. Phys.* 2012. V. 132. P. 815–822.
6. *Борисова П.А., Агафонов С.С., Блантер М.С, Соменков В.А.* Нейтронографическое исследование взаимодействия железа с аморфным фуллеритом // *ФТТ*. 2014. Т. 56. № 1. С. 194–197.
7. *Medvedev V.V., Popov M.Y., Mavrin B.N., Denisov V.N., Kirichenko A., Tat'yanin E.V., Ivanov L.A., Aksenonkov V.V., Perfilov S.A., Lomakin R., Blank V.D.* Cu– $C_{60}$  nanocomposite with suppressed recrystallization // *Appl. Phys. A*. 2011. V. 105. P. 45–48.
8. *Larionova N.S., Nikonova R.M., Lad'yanov V.I., Ul'yanov A.L., Mikheev K.G.* Structural changes of fullerite  $C_{60/70}$  during mechanosynthesis of copper and iron based composites // *Advanced Powder Technology*. 2019. V. 30. P. 1724–1728.
9. *Ларионова Н.С., Никонова Р.М., Ульянов А.Л., Мокрушина М.И., Ладьянов В.И.* Деформационно-индуцированные структурно-фазовые превращения при механосинтезе Fe–фуллерит в толуоле // *ФММ*. 2019. Т. 120. № 9. С. 936–945.
10. *Larionova N.S., Nikonova R.M., Ul'yanov A.L., Lad'yanov V.I., Mikheev K.G.* Mechanical alloying of iron–fullerite system. Correlation between fullerite content, its structural state and end products // *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. V. 829. P. 154528.
11. *Voronina E.V., Ershov N.V., Ageev A.L., Babanov Yu.A.* Regular algorithm for the solution of the inverse problem in Mossbauer spectroscopy // *Phys. Stat. Sol.* 1990. V. 160. P. 625–634.
12. *Дорофеев Г.А.* Механизмы, кинетика и термодинамика механического сплавления в системах железа с *sp*-элементами. Диссертация на соискание степени док.ф.-м.н. Физико-технический институт УрО РАН. Ижевск, 2006.

13. *Yelsukov E.P., Dorofeev G.A., Ul'yanov A. L., Vytovtov D.A.* On the Problem of the Cementite Structure // *Physics of Metals and Metallography*. 2006. V.102. № 1. P. 76–82.
14. *Баринов В.А., Цурин В.А., Суриков В.Т.* Исследование механосинтезированного карбида “Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub>” // *ФММ*. 2010. Т. 110. № 5. С. 497–507.
15. *Ладьянов В.И., Никонова Р.М., Ларионова Н.С., Аксенова В.В., Мухгалин В.В., Рудь А.Д.* Деформационно-индуцированные изменения структуры фуллеритов C<sub>60/70</sub> при их механоактивации // *ФТТ*. 2013. Т. 55. № 6. С. 1225–1230.
16. *Tanaka T., Nasu S., Ishihara K.N., Shingu P.H.* Mechanical alloying of the high carbon Fe–C system // *J. Less-Common Metals*. 1991. V. 171. P. 237–247.
17. *Баскаков А.О., Старчиков С.С., Любутин И.С., Огаркова Ю.Л., Давыдов В.А., Куликова Л.Ф., Егорова Т.Б., Агафонов В.Н., Старчикова И.Ю.* Распределение атомов железа в неэквивалентных кристаллографических позициях карбида Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> в наноструктурах типа ядро–оболочка // *Кристаллография*. 2019. Т. 64. № 2. С. 301–307.
18. *Miyatani R., Yamada Y., Kobayashi Y.* Mossbauer study of iron carbide nanoparticles produced by sonochemical synthesis // *J. Radioanal Nucl. Chem*. 2015. V. 303. P. 1503–1506.
19. *Волков В.А., Елькин И.А., Загайнов А.В. Протасов А.В., Елсуков Е.П.* Динамические равновесия фаз в процессах механосинтеза сплава состава Fe<sub>72.6</sub>C<sub>24.5</sub>O<sub>1.1</sub>N<sub>1.8</sub> // *ФММ*. 2014. Т. 115. № 6. С. 593–601.
20. *Елсуков Е.П., Дорофеев Г.А., Фомин В.М., Коньгин Г.Н., Загайнов А.В., Маратканова А.Н.* Механически сплавленные порошки Fe(100 – x)C(x); x = 5–25 ат. %. I. Структура, фазовый состав и температурная стабильность // *ФММ*. 2002. Т. 94. № 4. С. 43–54.
21. *Волков В.А., Чулкина А.А., Ульянов А.Л., Загайнов А.В.* Формирование фазового состава механосинтезированного сплава (Fe<sub>0.866</sub>Cr<sub>0.127</sub>Mn<sub>0.007</sub>)<sub>75</sub>C<sub>25</sub>, полученного из смеси порошков стали 20Х13 и графита // *Химическая физика и мезоскопия*. 2019. Т. 21. № 2. С. 253–261.

## ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.245:539.4

### МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ ИЗМЕНЕНИЯ ЖАРОПРОЧНОСТИ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ МЕТОДАМИ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

© 2021 г. А. Г. Тягунов<sup>а</sup>, Д. А. Тарасов<sup>а</sup> \*, О. Б. Мильдер<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Уральский Федеральный Университет, ул. Мира, 32, Екатеринбург, 620002 Россия

\*e-mail: datarasov@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.10.2020 г.

После доработки 25.02.2021 г.

Принята к публикации 04.03.2021 г.

Для ресурсного проектирования газотурбинных двигателей большую актуальность имеет информация о характере изменения жаропрочности никелевых сплавов, из которых изготавливаются наиболее ответственные детали. Методом машинного обучения получены модель изменения жаропрочности и аналитическое выражение, позволяющее определять параметр термостабильности для каждого состава сплава. Аппроксимация и экстраполяция предела длительной прочности осуществлена с применением температурно-временной зависимости Ларсона–Миллера. Адекватность полученной модели подтверждена удовлетворительной сходимостью экспериментальных и расчетных результатов.

*Ключевые слова:* жаропрочные никелевые сплавы, жаропрочность, фазовая стабильность, моделирование

**DOI:** 10.31857/S0015323021070123

#### ВВЕДЕНИЕ

Жаропрочные сплавы на основе никеля (ЖНС), представляя собой сложную композицию, легированную Cr, Co, Mo, W, Al, Ti, Nb, V, Fe, Y, Zr, Ta, Re, Ru, Ni, Ce, La, Si, Mn, Mg, Hf, Cu, Bi, Pb, Ir. Применяются для изготовления наиболее ответственных деталей газотурбинных двигателей в авиации, судов, насосов газо- нефтеперекачивающих станций и энергетических установок. Поскольку изделия эксплуатируются в условиях температур, близких к плавлению, и высоких растягивающих напряжений, к сплавам предъявляются повышенные требования к упрочнению структуры. Необходимый комплекс свойств достигается за счет гетерофазности структуры. Основной вклад в упрочнение вносит частично когерентная связь основных упрочняющих  $\gamma'$ -(Ni<sub>3</sub>Al, Ti...) или  $\gamma''$ -(NiAl) вторичных фаз кубоидной морфологии с  $\gamma$ -матрицей. Твердый раствор атомов легирующих элементов в ГЦК-решетке никеля вносит свой вклад в общее упрочнение. В дополнительном упрочнении структуры некоторых сплавов могут участвовать карбиды MC и бориды MB. Длительная эксплуатация изделий в условиях высоких температур приводит к деградации исходной структуры и снижению прочностных свойств.

Разупрочнение структуры и возникновение топологически плотноупакованных фаз приводит в итоге к разрушению металла. Чем позже и мед-

ленней происходят процессы деградации структуры, тем выше фазовая стабильность сплава.

Составление химического состава ЖНС производится методами компьютерного проектирования [1–12]. В основу этих расчетов заложена теория Поллинга о резонансе химической связи [13] и методы регрессионных моделей. После проведения опытных плавок и испытаний обосновывается химический состав сплава, соответствующий заданным свойствам.

Среди всех характеристик ЖНС особый интерес вызывает динамика изменения жаропрочности и временной ресурс эксплуатации изделий.

Очевидно, что проектирование сплавов, оценка ожидаемого срока службы и динамика изменения жаропрочности тесно взаимосвязаны [14–25].

Жаропрочность – это способность материала выдерживать нагрузку при повышенных температурах, не подвергаясь деформации или разрушению. Основной показатель жаропрочности ЖНС это предел длительной прочности (наибольшее механическое напряжение, которое выдерживает материал без разрушения при заданных температуре, длительности испытания). Структурная (фазовая) стабильность – это способность материала сохранять неизменными морфологию и количество исходных фазовых составляющих, следовательно, и основные служебные свойства в течение заданного периода эксплуатации. Фазовая стабильность оценивается температурой полного

растворения основной упрочняющей  $\gamma'$ - или  $\gamma''$ -вторичной фазы. [6, 14, 16, 19]. Поскольку в структуру ЖНС входят и другие составляющие, это параметр должен быть уточнен.

В связи с этим в работе поставлена следующая задача: смоделировать динамику изменения жаропрочности сплавов на основе никеля в максимально возможных температурно-временных интервалах, соответствующих условиям эксплуатации, а также предложить новый параметр для оценки фазовой стабильности ЖНС.

Комплекс температурно-временных параметров испытаний удобно представлять в моделях одной переменной. Для учета температуры и времени испытаний при определении предела длительной прочности используется параметр Ларсона–Миллера ( $P_{LM}$ ) [21, 26–29]:

$$P_{LM} = T \times (20 + \lg \tau) \times 10^{-5}, \quad (1)$$

где  $\tau$  и  $T$  – время и температура испытаний.

В большинстве источников, публикующих достижения ЖНС, график зависимости предела длительной прочности  $\sigma$  от параметра Ларсона–Миллера представляется в виде прямой, где предел длительной прочности уменьшается с ростом значений параметра Ларсона–Миллера, хотя процессы деградации структуры должны формировать нелинейный характер этой зависимости [19, 21, 22].

Для получения модели изменения свойств жаропрочных сплавов на основе никеля был выбран метод машинного обучения, по аналогии с похожими задачами моделирования составов и свойств никелевых сплавов [23, 30]. Ранее такой метод уже применяли для анализа сплавов на основе никеля [31–45]. Задачи, поставленные в этих работах, заключались в следующем: синтез новых химических составов жаропрочных сплавов [31, 34, 36, 44, 45]; моделирование изменений коэффициента термического расширения [37, 41]; моделирование энергетического гистерезиса [38]; предсказание энергии малоциклового усталости [39]; моделирование развития усталостных трещин [40]; прогнозирование возникновения дефектов материалов [42]; моделирование времени до разрушения [43].

В основном все расчеты посвящены какой-то одной марке сплава. Информации по моделированию жаропрочности на основании установления корреляций между химическим составом сплава и экспериментально полученными значениями длительной прочности при растяжении не обнаружено.

## ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Для решения поставленных задач была подготовлена база данных, содержащая информацию о химических (плавочных) составах и значениях длительного предела прочности порядка 300 от-

ественных и зарубежных марок жаропрочных никелевых сплавов. Полученная база послужила массивом входных данных для моделирования выбранным методом. Машинное обучение – класс методов искусственного интеллекта, решающих задачи не прямым способом, как в случае проектирования химических составов ЖНС, а в процессе анализа готовых решений многих схожих задач.

Программной средой послужил известный пакет Matlab 2014a. Использована классическая сеть прямого действия типа многослойный перцептрон. Обучение искусственной нейронной сети осуществляли программно-аппаратным поиском закономерностей между плавочными составами ЖНС и соответствующими им значениями предела длительной прочности, выражающихся в функциональной зависимости. Использован широко известный алгоритм обучения Левенберга–Марквардта с Байесовской регуляризацией [30].

В результате получена корреляционная модель, отражающая взаимосвязь между химическим составом ЖНС и их жаропрочностью. Искомая модель представляет собой многомерные матрицы, объединенные в искусственную нейронную сеть. Обучение сети происходило на массиве данных 308 сплавов и 24 их параметров: химический состав, значения длительного предела прочности на разрыв, полученного при различных температурно-временных условиях испытаний.

Для повышения точности модели входные параметры были преобразованы в соответствии с методами математической статистики [23, 30]. Концентрации легирующих элементов пронормированы на содержание никеля. В результате эти параметры получили одинаковый десятичный формат со значениями от 0 до 1. Поскольку значения длительного предела прочности ( $\sigma$ , МПа) в экспериментах охватывает диапазон в несколько порядков (от одного до тысяч МПа), использовано преобразование  $y = -\lg \sigma$ . Использование логарифмической зависимости также делает ошибки прогнозирования относительными. Целевые значения ( $y$ ) для обратного преобразования  $\sigma = 10^{-y}$  исключают возможность появления отрицательных значений  $\sigma$ , которые физически невозможны. Все это улучшает прогнозную способность модели.

Структура полученной ИНС – сеть прямого распространения типа многослойный перцептрон с 13 нейронами в единственном скрытом слое и алгоритмом обучения байесовской регуляризации. На вход модели подавали химический состав сплавов (23 элемента за исключением никеля) и параметры Ларсона–Миллера для известных испытаний (входной массив  $24 \times 308$ ). На выходе сети – значение  $y$  (вектор–столбец  $1 \times 308$ ).

Готовая ИНС предоставляет возможность моделировать зависимости предела длительной прочности от параметра Ларсона–Миллера для

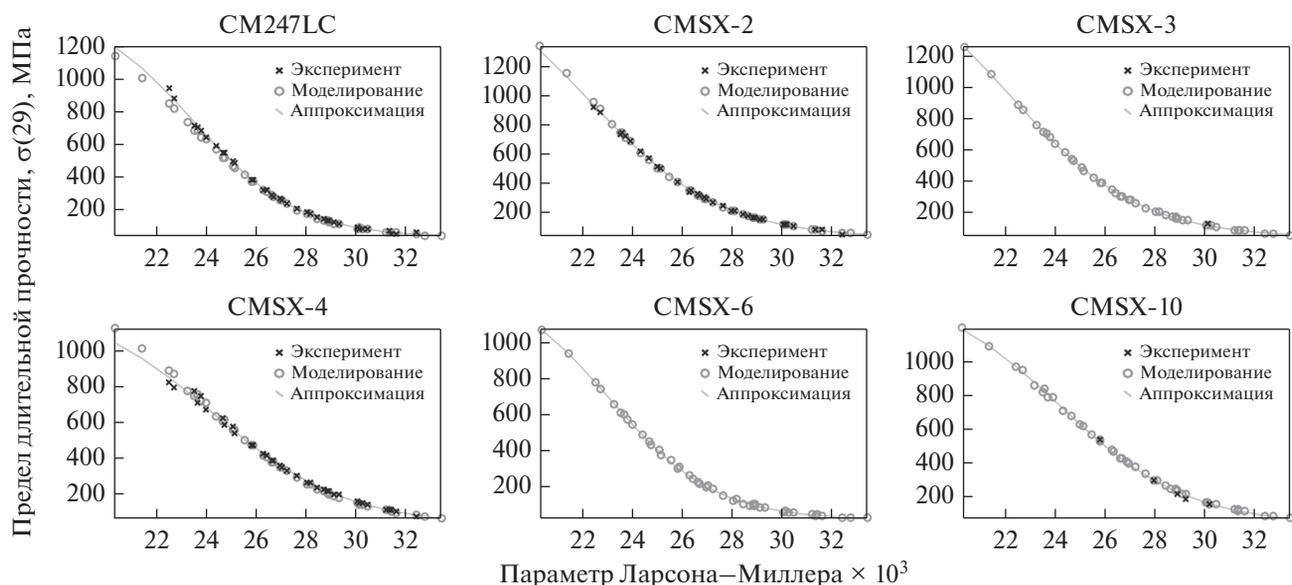


Рис. 1. Экспериментальные данные, результаты моделирования и сигмоидальная аппроксимация предела длительной прочности для шести сплавов контрольной выборки.

всех плавочных составов из базы данных, а также для любого состава, не входящего в базу.

Для оценки точности работы модели были подобраны шесть плавочных составов ЖНС (табл. 1) с большим количеством экспериментально определенных значений предела длительной прочности. Выбранные составы жаропрочных никелевых сплавов не входили в исходную базу данных и не участвовали в получении модели. Среднеквадратичная относительная ошибка составила 16%. В результате моделирования с использованием созданной ИНС были получены графики зависимости  $\sigma(P_{LM})$  для контрольной группы (рис. 1). Приведенные результаты свидетельствуют об одинаковом нелинейном характере изменения предела длительной прочности от температурно-временных условий испытаний, но при этом имеются особенности, характерные индивидуально для каждого состава сплава. Следует отметить удовлетворительную сходимость экспериментальных значений с модельными, что характеризует надежность получаемых результатов.

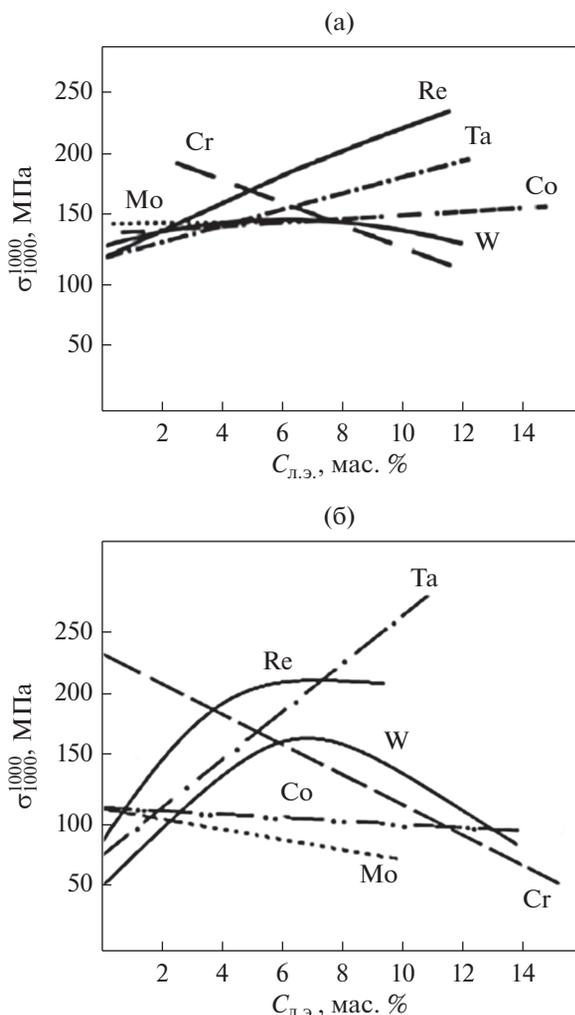
Моделирование при помощи описанного подхода позволило интерполировать недостающие значения пределов длительной прочности сплавов, что позволило аппроксимировать полученные зависимости.

## АППРОКСИМАЦИЯ

Поскольку структура никелевых сплавов является гетерофазной, процесс ее деградации при длительных термических нагрузках является многостадийным из-за различной температурной стабильности структурных компонентов. Для большинства сплавов зависимость  $\sigma(P_{LM})$  демонстрирует заметную нелинейность и асимптотическую тенденцию  $\sigma$  к нулю с  $P_{LM}$ , большим 30. С другой стороны, при относительно низких температурах и коротких временах ( $P_{LM} < 20$ )  $\sigma$  немного уменьшается и остается почти постоянной до определенного критического значения  $P_{LM}$ . В диапазоне значений  $P_{LM}$  от 20 до 30 все сплавы имеют практически линейное уменьшение  $\sigma$ . Подобная зависи-

Таблица 1. Сплавы контрольной выборки и их композиции, концентрации элементов в мас. %

Сплав	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Nb	Ta	Re	Ru	Hf	C	B	Zr
CM247LC	8.0	9.3	0.5	9.5	5.6	0.7	3.2	—	—	—	1.4	0.07	0.015	0.010
CMSX-2	8.0	5.0	0.6	8.0	5.6	1.0	6.0	—	—	—	—	—	—	—
CMSX-3	8.0	4.8	0.6	8.0	5.6	1.0	6.3	—	—	—	0.1	—	—	—
CMSX-4	6.5	9.6	0.6	6.4	5.6	1.0	6.5	—	3.0	—	0.1	—	—	—
CMSX-6	10.0	5.0	3.0	—	4.8	4.7	6.0	—	—	—	0.1	—	—	—
CMSX-10	2.0	3.0	0.4	5.0	5.7	0.2	8.0	—	6.0	—	0.03	—	—	—



**Рис. 2.** Анализ влияния содержания некоторых легирующих элементов на предел длительной прочности. а – Экспериментальные значения [1]; б – смоделированные значения.

мость может быть наиболее оптимально описана логистической сигмоидальной функцией вида (2), при  $x \equiv P_{LM}$ .

$$\sigma(x) = \sigma_2 + \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{1 + \exp\left(\frac{x - x_0}{p}\right)}, \quad (2)$$

где  $\sigma_1, \sigma_2, x_0, p$  – параметры, подбираемые при аппроксимации;  $\sigma_2$  – уровень асимптотического стремления  $\sigma$  к 0 при  $P_{LM} > 30$ ;  $\sigma_1$  – уровень практически постоянной  $\sigma$  при  $P_{LM} < 20$ ;  $x_0$  – точка перегиба, геометрически соответствующая середине диапазона линейного уменьшения  $\sigma$ . Наиболее важным параметром в модели (2) является коэффициент наклона линейного участка  $p$ , зависящий от фазовой стабильности сплавов. Чем выше значение  $p$ , тем медленнее идет процесс температурно-временной деградации структуры сплава.

Для проверки адекватности модели сравнивали результаты влияния содержания Mo, Cr, Re, Ta, Co, W на предел длительной прочности, полученный экспериментально на базах 1000 ч при 1000°C [19] (рис. 2а) и аналогичные результаты, смоделированные ИНС (рис. 2б). Характер влияния содержания приведенных легирующих элементов совпадает, за исключением кобальта, что объясняется различиями в исходных базах данных. Созданная модель отличается адекватностью.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований методом машинного обучения получена модель изменения жаропрочности сплавов на основе никеля от температурно-временных показателей испытаний, соответствующих эксплуатационным. Модель представляет собой совокупность данных о химическом составе жаропрочных никелевых сплавов и результатов испытаний на предел длительной прочности, а также искусственной нейронной сети, построенной на корреляциях между изменениями химических составов ЖНС и соответствующих изменениях жаропрочности. Применением ИНС смоделированы зависимости жаропрочности от температурно-временных параметров для порядка 300 плавочных составов жаропрочных никелевых сплавов, входящих в базу данных. Большинство полученных зависимостей имеют одинаковый сигма-образный характер изменения  $\sigma(P_{LM})$ . Такой ход кривой объясняется многоэтапным характером деградации структуры и свойств сплавов в период длительных изотермических выдержек. Анализ литературных данных и наши исследования позволяют сформировать наиболее общую характеристику структурных изменений, происходящих в образцах в период испытаний на предел длительной прочности. В  $\gamma$ -твердом растворе под воздействием температуры и приложенной нагрузки образуется рафт-структура и возникают дислокации. Выделения основных упрочняющих  $\gamma'$ - и  $\gamma''$ -фазы кубоидной морфологии коагулируют, отдельные частицы срастаются между собой, происходит рост блоков. Значительно снижается когерентность решеток матрицы и выделений основной упрочняющей фазы. При выдержках свыше 1100°C понижается количество  $\gamma'$ - и  $\gamma''$ -фаз. Выделения карбоборидных и карбонитридных эвтектик уменьшаются в размерах и замещаются колониями округлых, более дисперсных частиц. Карбиды эвтектического происхождения типа МС шрифтовой морфологии распадаются на колонии округлых частиц и также растворяются в матрице. В результате карбидных реакций по границам глобулярных выделений МС возникают выделения двух новых карбидов  $M_6C$  и  $M_{23}C_6$ , относящихся к ТПУ-фазам. Карбид  $M_6C$  иглообразной морфологии разруша-

ет как основную упрочняющую интерметаллидную фазу, так и разрезает ее когерентную связь с матрицей. Карбид  $M_{23}C_6$  является основой для возникновения других ТПУ фаз:  $\mu$ ,  $\sigma$ , Лавеса и др. [6, 16, 19, 46–49]. Перечисленные структурные изменения приводят к многостадийному разупрочнению исходной структуры, что отражено ходом кривой на рис. 1.

Каждый состав сплава имеет характерные особенности хода этой зависимости, выявляемые аппроксимацией. Угол наклона участка с интенсивным уменьшением значений предела длительной прочности интерпретируется с фазовой стабильностью сплава. Для описания зависимости  $\sigma(P_{LM})$  предложена логистическая сигмоидальная функция (2). Адекватность полученной модели подтверждается удовлетворительной сходимостью экспериментальных и смоделированных значений жаропрочности валидационной группы сплавов, не задействованных в создании модели. Кроме того, модель оценена в результате подтверждения известных фактов о влиянии некоторых легирующих элементов на жаропрочность сплавов на основе никеля.

Предложенный метод можно успешно использовать для предсказания значений длительного предела прочности жаропрочного никелевого сплава и его структурной стабильности по заданному химическому составу с различным содержанием следующих химических элементов: Cr, Co, Mo, W, Al, Ti, Nb, V, Fe, Y, Zr, Ta, Re, Ru, V, Ce, La, Si, Mn, Mg, Hf, Cu, Bi, Pb, Ir. Использование других элементов предусматривает получение новой модели, но аналогичным способом.

Прогноз химической композиции ЖНС под заданные свойства возможен решением обратной задачи, что представляет наши перспективные цели.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авраменко Д.С. Прогнозирование длительной прочности жаропрочности никелевых сплавов методом базовых диаграмм // Детали аэрокосмических летательных аппаратов. 2005. № 8. С. 26–28.
2. Кривенюк М.М. Прогнозирование длительной прочности жаропрочных никелевых сплавов // Металл и литье Украины. 2009. № 11–12. С. 20–25.
3. Morinaga M., Yukawa N., Adachi H., Ezaki H. New phase and its application to alloy design. In Super-alloys // The Minerals, Metals & Materials Society. 1984. P. 523–532.
4. Логунов В.А., Шмотин Ю.Н., Лещенко И.А., Старков Р.Ю. Моделирование и разработка новых жаропрочных сплавов // Двигатель. № 5(89). 2013. С. 24–27.
5. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В. Компьютерный метод конструирования литейных жаропрочных никелевых сплавов // Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С.Т. Кишкина. М.: Наука, 2006. С. 56–78.
6. Каблов Е.Н. Физико-химические и технологические особенности создания жаропрочных сплавов, содержащих рений // Вестник московского ун-та. Сер. 2. Химия. Т. 46. № 3. 2005. С. 154–155.
7. Самойлов А.И., Морозова Г.И., Афоничева О.С. Аналитический метод оптимизации легирования жаропрочных никелевых сплавов // Материаловедение. 2000. № 2. С. 14.
8. Данилов Д.В., Логунов А.В., Шмотин Ю.Н. Методологические основы автоматизированного проектирования жаропрочных сплавов на никелевой основе. Часть I // Технология металлов. 2014. № 5. С. 3–10.
9. Данилов Д.В., Логунов А.В., Шмотин Ю.Н. Методологические основы автоматизированного проектирования жаропрочных сплавов на никелевой основе. Часть II // Технология металлов. 2014. № 6. С. 3–10.
10. Данилов Д.В., Логунов А.В., Шмотин Ю.Н. Методологические основы автоматизированного проектирования жаропрочных сплавов на никелевой основе. Часть III // Технология металлов. 2014. № 7. С. 3–11.
11. Firsk K., Gustafson P.W. An assessment of the Cr–Mo system // Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 1988. V. 12. P. 247–254.
12. Zhou, S.H. Wang Y., Chen L.Q., Liu Z.K., Napolitano R.E. Solution-based thermodynamic modeling of the Ni–Ta and NiMo–Ta systems using first-principle calculation // Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2009. V. 33. P. 631–641.
13. Паулинг Л. Природа химической связи / Пер. с англ. М.Е. Дяткиной. Под ред. проф. Я.К. Сыркина. М.: Госхимиздат, 1947. 440 с.
14. Kishkin S.T., Kablov E.N. Casting heat-resistant alloys for turbine blades. Aviation materials. fav. tr. viam (anniversary collection). MISiS, VIAM, 2002. С. 48–58. (in Russian).
15. Walston S., Cetel A., Mac Kay R., O'Hara K. et al. Joint development of a fourth generation single crystal superalloy. In Supralloy 2004 ed. // Publ. Minerals, Metals & Materials Society. Seven springs Mountain Resort, Pen. 15–24.
16. Kablov E.N., Toloraya V.N., Orehov N.G. Single-crystal rhenium-containing Nickel alloys for turbine blades of GTE // Sci. of Metals Treatm. Met. 2002. № 7. P. 274–278. (in Russian).
17. Gaiduk S.V. Design foundry high-temperature corrosion resistant alloy for the manufacture of turbine blades by the method of directed (mono) crystallization // Structural and functional materials. New materials and technologies in metallurgy and mechanical engineering. 2016. №1. (in Russian).
18. Argimbaeva E.B. Bazyleva O.A., Turenko E I. Intermetallic alloys based on Ni<sub>3</sub>Al // All material. Encyclopedic reference book. 2012. № 5. (in Russian).
19. Каблов Е.Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей. Сплавы, технология, покрытия. М.: МИСИС, 2001. 632 с.
20. Бабурина Е.В., Должанский Ю.М., Ломберг Б.С., Чуткина В.Н., Зоркина В.В. Структурная стабильность жаропрочных никелевых сплавов и ее повышение путем оптимального легирования // Авиационная промышленность. 1987. № 5. С. 62–63.

21. *Larson R.R., Miller J.* Time-temperature relationship for rupture creep stress // *Trans ASME*. 1952. V. 74. № 5. P. 765–775.
22. *Sinayski B.N., Belyaev M.S., Zhukov N.D., Pantelev A.D.* Temperature-time approach to approximation and extrapolation of characteristics of resistance of high-cycle nickel alloys to high-cycle fatigue // *Strength problems*. 1989. № 3. P. 44–50. (in Russian).
23. *Haykin S.O.* *Neural Networks and Learning Machines*. 3rd Ed. // *McMaster University, Ontario Canada*. 2009. 906 p.
24. *Yoo Y.S., Kim I.S., Kim D.H., Jo C.Y., Kim H.M., Jones C.N.* The application of neural network to the development of single crystal superalloys // *Superalloys 2004*. Edited by K.A. Green, T.M. Pollock, H. Harada, T.E. Howson, R.C. Reed, J.J. Schirra, and S. Walston TMS (The Minerals, Metals & Materials Society).
25. *Muhammad H Hasan, Muataz Al Hazza, Mubarak W. ALGraf, Zubair Imam Syed.* ANN Modeling of Nickel Base Super Alloys for Time Dependent Deformation // *J. Automat. and Control Eng.* 2014. V. 2. № 4. P. 353–356.
26. *Nurgayanova O.S., Ganeev A.A.* Mathematical modeling of the effect of alloying elements on the heat resistance of nickel alloys with a single crystal structure // *Bulletin of Ufa State Aviation Technical University*. 2006. V. 8. № 4. P. 91–95. (In Russian).
27. *Nurgayanova O.S., Ganeev A.A.* Computer-aided design of cast nickel superalloys with a single-crystal structure. *Polzunovsky almanac*. 2006. № 3. P. 22–26. (In Russian).
28. *Nurgayanova O.S., Ganeev A.A.* Neural network approaches to the design of new heat-resistant nickel casting alloys // *Neurocomputers: development, application*. 2007. № 10. P. 70–74. (In Russian).
29. *Nurgayanova O.S., Ganeev A.A.* Synthesis of cast nickel superalloys for castings with directional and single-crystal structure // *Bulletin of Ufa State Aviation Technical University*. 2007. V. 9. № 1. P. 160–169. (In Russian).
30. *Саймон Хайкин.* *Neural Networks: A Comprehensive Foundation*. М.: Вильямс, 2017. 1104 с.
31. *Bano N., Nganbe M.* Modeling of Thermal Expansion Coefficients of Ni based Superalloys using Artificial Neural Networks // *J. Mater. Eng. Perform.* 2013. V. 22. Issue 4. P. 952–957.
32. *Bano N., Nganbe M.* Neural Network Approach for Modeling the Hysteresis Energy of Ni based Superalloys // *Proceedings of the International Conference on Mechanical Engineering and Mechatronics, Ottawa, Canada, August 2012*.
33. *Bano N., Fahim A., Nganbe M.* Neural Network Model to Predict Low Cycle Fatigue Failure Energy of Rene77 // *Proceedings of the AES-ATEMA'2010 Fifth International Conference, Montreal, Quebec, Canada*. 2010. P. 123–126.
34. *Bano N., Fahim A., Nganbe M.* Fatigue Crack Initiation Life Prediction of IN738LC using Artificial Neural Network, *Proceedings of the AES-ATEMA'2010 Fifth International Conference, Montreal, Quebec, Canada*. 2010. P. 117–121.
35. *Bano N., Fahim A., Nganbe M.* Determination of Thermal Expansion Coefficient of IN738LC with Duplex Size Gamma Prime using Neural Network, *Proceedings of the Conference of Metallurgists, Winnipeg, August 2008*.
36. *Shuo Feng, Huiyu Zhou, Hongbiao Dong.* Using deep neural network with small dataset to predict material defects // *Mater. & Design*. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.11.060>
37. *Muhammad H Hasan, Muataz Al Hazza, Mubarak W. ALGraf, Zubair Imam Syed.* ANN Modeling of Nickel Base Super Alloys for Time Dependent Deformation // *J. Autom. Control Eng.* 2014. V. 2. № 4. P. 353–356. <https://doi.org/10.12720/joace.2.4.353-356>
38. *Нургаянова О.С., Ганеев А.А.* Нейросетевые подходы к проектированию новых жаропрочных литейных никелевых сплавов // *Нейрокомпьютеры: разработка, применение*. 2007. № 10. С. 70–74.
39. *Нургаянова О.С., Ганеев А.А.* Синтез литейных никелевых жаропрочных сплавов для отливок с направленной и монокристаллической структурой // *Вестник Уфимского государственного авиационного технического ун-та*. 2007. Т. 9. № 1. С. 160–169.
40. *Feng S., Zhou H., Dong H.* Using deep neural Regularization of Neural Networks. In *Livingstone D.J. (eds) Artificial Neural Networks. Methods in Molecular Biology™*. Humana Press, 2019. V. 458.
41. *Sinayski B.N., Belyaev M.S., Zhukov N.D.* Pantelev network with small dataset to predict material defects // *Mater. & Design*. 1989. V. 162. P. 300–310.
42. *Burden F., Winkler D.* Bayesian Regularization of Neural Networks. In: *Livingstone D.J. (eds) Artificial Neural Networks. Methods in Molecular Biology™*. Humana Press, 2008. V. 458.
43. *Нургаянова О.С.* Применение искусственных нейронных сетей в задачах классификации многокомпонентных сплавов. Информационные технологии интеллектуальной поддержки принятия решений. (ITIDS'2018) // *Труды VI Всероссийской конференции*. 2018. Уфа–Ставрополь, 28–31 мая 2018 г. С. 21–26.
44. *Нургаянова О.С., Ганеев А.А.* Система автоматизированного проектирования литейных никелевых жаропрочных сплавов с монокристаллической структурой // *Ползуновский альманах*. 2006. № 3. С. 22–26.
45. *Нургаянова О.С., Ганеев А.А.* Математическое моделирование влияния легирующих элементов на жаропрочность никелевых сплавов с монокристаллической структурой // *Вестник Уфимского государственного авиационного технического ун-та*. 2006. Т. 8. № 4. С. 91–95.
46. *Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Елютин Е.С.* Монокристаллические жаропрочные сплавы для газотурбинных двигателей // *Вестник МГТУ. Сер. "Машиностроение"*. 2011. № SP2. С. 38–52.
47. *Чжоу Ш.П., Ли Ю.С., Ян Л.З., Лю В.С., Чжу Л.Х.* Кинетика перекрывающихся процессов выделения вторичных фаз и распределение частиц по размерам фазы Ni<sub>3</sub>Al // *ФММ*. 2019. Т. 120. № 4. С. 372–380.
48. *Tyagunov A.G., Baryshev E.E., Kostina T.K., Baum B.A., Lesnikov V.P., Semenova I.P.* The effect of long-term high-temperature heat treatment at 950°C on the structure and mechanical properties of the zhs6u superalloy // *Phys. Met. Metal.* 1998. Т. 86. № 1. С. 65–69.
49. *Кузнецов В.П., Лесников В.П., Попов Н.А.* Структура и свойства жаропрочных никелевых сплавов. *Изд-во Уральского ун-та*. 2016, 164 с.

## ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 539.374.2

### О ТЕКСТУРЕ ПРОКАТКИ В ОЦК-МЕТАЛЛАХ – ТЕОРИЯ ТЕКСТУРЫ ДВУОСНОГО НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТ

© 2021 г. Ф. Чж. Ся<sup>а</sup>, Х. Б. Сунь<sup>б</sup>, Х. Г. Вэй<sup>с, \*</sup>

<sup>а</sup>Отделение энергомашиностроения, Научно-технологический университет Цзянси, Ганьчжоу, 341000 Китай

<sup>б</sup>Столичная аэрокосмическая машиностроительная корпорация (Лтд.), Пекин, 100000 Китай

<sup>с</sup>Факультет химии и металлургии материалов, Научно-технологический университет Цзянси, Ганьчжоу, 341000 Китай

\*e-mail: weihaigen@jxust.edu.cn

Поступила в редакцию 04.05.2020 г.

После доработки 23.02.2021 г.

Принята к публикации 28.02.2021 г.

Механические свойства листов из ОЦК-металлов, в частности, анизотропия свойств при растяжении, существенно зависят от текстуры материала. Для контроля текстуры очень важно изучать механизмы ее формирования. В работе предложена теория текстуры двuosного напряженного состояния, позволяющая устанавливать механизмы формирования текстуры в листах из ОЦК-металлов посредством анализа разворота зерна в процессе прокатки. С привлечением этой теории в статье изучены деформационная микроструктура и текстура прокатки металлических листов с W-образным профилем, причем показано, что при большой степени деформации (92.4%) формируются две стабильные текстурные компоненты (001)[110] и (111)[ $\bar{1}0$ ]. Эти две компоненты могут испытывать превращение друг в друга под действием активации систем сопряженного и поперечного скольжения, что делает эти компоненты стабильными в W-образных листах. Анализ деформационной микроструктуры в W-образных листах проводили с привлечением методов анализа следов на полюсной фигуре на основе развиваемой теории текстуры двuosного напряженного состояния, причем предсказания теории хорошо согласуются с экспериментальными результатами.

*Ключевые слова:* текстура прокатки, превращения текстуры, микроструктура деформации

DOI: 10.31857/S0015323021070111

#### ВВЕДЕНИЕ

Текстуры металлических листов оказывают значительное влияние на анизотропию механических свойств и обрабатываемость материалов (например, способность к волочению на большие степени деформации) [1–4]. Поэтому изучение механизмов формирования текстур прокатки в металлах имеет большое практическое значение. В литературе применительно к текстурам прокатки в ОЦК-металлах некоторые исследователи сосредоточили свое внимание на моделировании процессов текстурообразования на основе анализа систем скольжения [5–9]. Между текстурами прокатки и сдвига в кубических металлах была обнаружена зависимость: разворот указанных текстур относительно друг друга на 90°, что было объяснено симметрией соответствующих систем скольжения в кубических металлах [9]. Анализ, основанный на использовании полюсной фигуры (ПФ), являющийся мощным инструментом моделирования для установления механизма скольжения, должен быть эффективным и в моделировании и в интер-

претации экспериментальных результатов. В работах [4, 10, 11] количественно исследованы текстурные превращения в металлах при их деформировании. При этом одно из самых замечательных исследований было проведено Dillamore в [10], он изучал текстурные превращения при прокатке с точки зрения вращения кристалла на основе определения напряжений прокатки с использованием ПФ. Вместе с тем алгоритм его модели и связанные с ним аналитические методы не были представлены подробно, что затрудняло применение его теории. В металлическом листе часто можно обнаружить соответствие между текстурой прокатки и микроструктурой деформации [12–14]. Однако их совместному анализу, основанному на учете механизма формирования текстур, уделялось мало внимания. В данной работе предложен аналитический метод и связанный с ним алгоритм исследования вращения кристалла при прокатке по ПФ. На основе этого выявляется механизм скольжения, действующий при переходе от текстуры типа {100}<011> к текстуре типа {111}<100>

в листах W-образного профиля, которые представляют собой две стабильные компоненты текстуры в листах ОЦК-металлов [15, 16], и анализируются обусловленные действием этого механизма микроструктуры деформации.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

W-образные листы, использованные в данной работе для определения текстуры, были подготовлены следующим образом. Сначала W-образные заготовки толщиной 22 мм, полученные методами порошковой металлургии, были прокатаны при температуре 1500°C на 40% в три прохода. Затем они были подвергнуты прокатке при 1200°C на 92.3% в восемь проходов. Микроструктуры и текстуры прокатанных W-образных листов были охарактеризованы с помощью EBSD-анализа, осуществленного на поверхностях “направление прокатки—нормальное направление” (НП—НН) W-образных листов. Образцы для EBSD-исследования готовили механическим шлифованием и электролитической полировкой в 2 вес. % растворе NaOH при комнатной температуре при постоянном напряжении 12В в течение 1 мин. Для EBSD-анализа образцов использовали растровый электронный микроскоп (РЭМ) с полевой эмиссионной пушкой модели JSM-5600LV, оснащенный системами HKL EBSD, результаты анализировали с помощью программного обеспечения “HKL Channel 5”. Вращение кристалла (зерна), происходящее при прокатке, теоретически исследовали следующим образом. Сперва, на основе исходной ориентации зерна, установленной в EBSD-эксперименте, ось вращения и соответствующий угол были рассчитаны с использованием теории текстуры двусосного напряженного состояния, предложенной в этой работе. Затем траектории движения полюсов направления прокатки (НП), поперечного направления (ПН) и направления напряжения прокатки (ННП), соответствовавшие прокатанному листу, были нанесены на ПФ с помощью компьютерной программы “CaRIne Crystallography”, использованной для расчета положения оси вращения и угла поворота. По прочерченным траекториям были проанализированы текстурные превращения и микроструктуры деформации в листах с W-образным профилем.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 1. Теория текстуры двусосного напряженного состояния

На рис. 1 представлена ПФ для ОЦК-металлов, с выходом оси [001] в центре ПФ. На ней обозначены следующие элементы систем скольжения:

1 – полюса 4-х плотноупакованных направлений, обозначенные символами А, В, С и D;

2 – полюса нормалей к 6-ти плотноупакованным плоскостям, отмеченные цифрами 1, 2, 3, 4, 5 и 6;

3 – “следы” 6-ти плотноупакованных плоскостей, отмеченные символами (011), (0 $\bar{1}$ 1), (110), ( $\bar{1}$ 10), (101) и ( $\bar{1}$ 01).

В ОЦК-металлах имеется 12 систем скольжения, реализующихся по плотноупакованным плоскостям. Эти системы скольжения обозначены как 1В, 1С, 2С, 2D, 3А, 3D, 4А, 4В, 5А, 5С, 6В и 6D. ПФ на рис. 1 поделена на 24 стандартных стереографических треугольника, в которых присутствуют системы скольжения с максимальным напряжением сдвига для напряжения прокатки в любом из стандартных стереографических треугольников. В случаях, когда направление напряжения прокатки оказывается в одном из стандартных треугольников или вблизи границы, общей для двух смежных стандартных треугольников, будут активированы сопряженные системы скольжения, указанные в каждом из смежных стандартных треугольников [17].

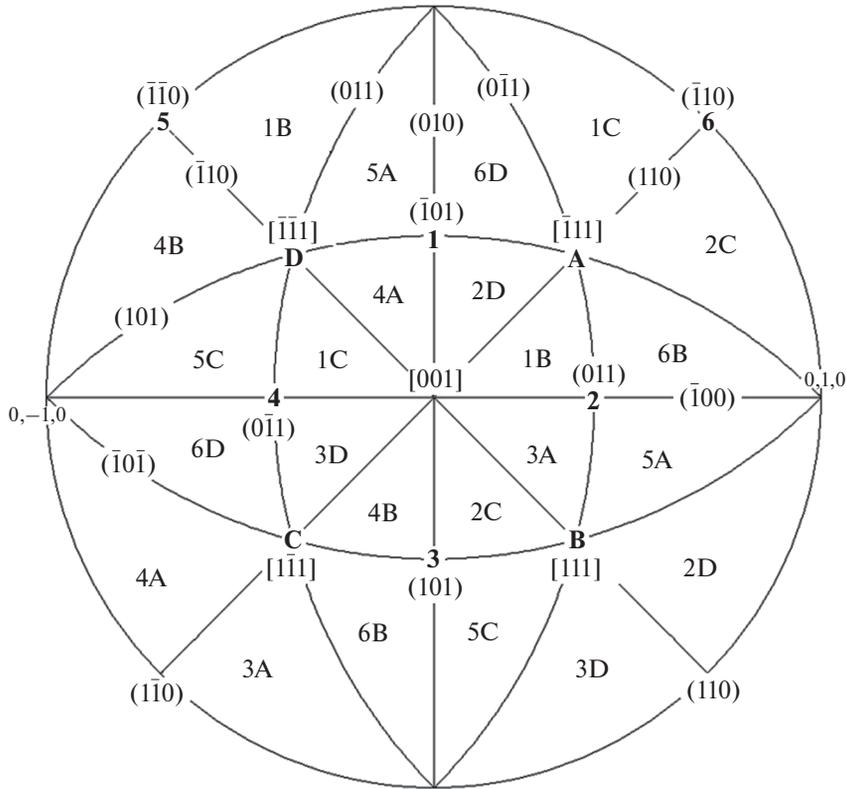
Напряжение прокатки в произвольно взятом зерне материала приблизительно можно разложить на компоненту растягивающего напряжения  $\sigma_t$ , действующую в направлении прокатки (НП), и компоненту сжатия  $\sigma_c$ , действующую параллельно направлению нормали (НН) к плоскости прокатанного листа. Так что вектор вдоль  $\sigma_t$  в зерне с ориентацией  $(hkl)[uvw]$ , т.е. плоскость зерна  $(hkl)$  параллельна плоскости прокатки, а направление  $[uvw]$  параллельно направлению прокатки, может быть охарактеризован следующим образом.

Единичный вектор  $V_n$ , параллельный направлению нормали к плоскости прокатанного листа, может быть определен как

$$V_n = \frac{h}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \mathbf{a} + \frac{k}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \mathbf{b} + \frac{l}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \mathbf{c}, \quad (1)$$

где вектора  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{c}$  – единичные вектора вдоль кристаллографических осей. Единичный вектор  $V_r$  вдоль направления прокатки НП может быть определен как

$$V_r = \frac{u}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}} \mathbf{a} + \frac{v}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}} \mathbf{b} + \frac{w}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}} \mathbf{c}. \quad (2)$$



**Рис. 1.** Стандартная ПФ (001) ОЦК-металлов; для объяснения цифр, буквенных символов и миллеровских индексов на ПФ см. текст.

Далее, вектор  $V_{rs}$ , ориентированный вдоль направления напряжения прокатки ННП, может быть определен как

$$V_r = \left( \frac{-h}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} + \frac{-u}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}} \right) \mathbf{a} + \left( \frac{-k}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} + \frac{-v}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}} \right) \mathbf{b} + \left( \frac{-l}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} + \frac{-w}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}} \right) \mathbf{c}. \quad (3)$$

Таким образом, активированная в зерне система скольжения может быть определена по положению вектора  $V_{rs}$  на ПФ, представленной на рис. 1, а затем ориентация зерна, которое испытывает разворот как реакцию на активируемые при прокатке системы скольжения, может быть определена согласно следующим принципам. При активированных системах скольжения плоскости скольжения в зерне будут испытывать разворот, выстраиваясь параллельно плоскости прокатки, а направления скольжения будут разворачиваться параллельно направлению прокатки. Если активирована сопряженная система скольжения, то кристаллическая плоскость, индексы которой могут быть определены как сумма индексов плоскостей сопряженных систем скольжения, будет раз-

ворачиваться параллельно плоскости прокатки, а кристаллографическое направление, индексы которого могут быть определены как сумма индексов направлений сопряженных систем скольжения, будет поворачиваться параллельно направлению прокатки. Далее будет приведен метод вычисления оси вращения и угла, на который разворачивается зерно, как описано выше.

Ориентацию зерна перед вращением можно представить в виде матрицы

$$G_1 = \begin{pmatrix} u_1 & r_1 & h_1 \\ v_1 & s_1 & k_1 \\ w_1 & t_1 & l_1 \end{pmatrix}, \quad (4)$$

где  $[u_1 \ v_1 \ w_1]$  представляют единичный вектор вдоль направления прокатки (НП),  $[r_1 \ s_1 \ t_1]$  – единичный вектор вдоль поперечного направления (ПН), а  $[h_1 \ k_1 \ l_1]$  – единичный вектор вдоль направления нормали (НН). Поименованные единичные вектора представлены в системе координат кристалла. Для матрицы  $G_1$  выражение может быть записано как

$$\begin{pmatrix} u_1 & r_1 & h_1 \\ v_1 & s_1 & k_1 \\ w_1 & t_1 & l_1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_1 & r_1 & h_1 \\ v_1 & s_1 & k_1 \\ w_1 & t_1 & l_1 \end{pmatrix}, \quad (5)$$

где три единичных вектора–столбца во второй матрице могут быть рассмотрены как три вектора вдоль осей кристалла. Согласно представленному матричному выражению операции вращения кристалла,  $G_1$  также является матрицей вращения, посредством которой координатная система кристалла может быть повернута до ее совмещения с координатной системой образца в исходном положении до прокатки.

Предполагается, что ориентация зерна после прокатки, которая здесь называется конечной ориентацией, может быть представлена в виде матрицы следующего вида:

$$G_2 = \begin{pmatrix} u_2 & r_2 & h_2 \\ v_2 & s_2 & k_2 \\ w_2 & t_2 & l_2 \end{pmatrix}, \quad (6)$$

где  $[u_2 \ v_2 \ w_2]$  представляет собой единичный вектор вдоль НП,  $[r_2 \ s_2 \ t_2]$  – единичный вектор вдоль ПН, а  $[h_2 \ k_2 \ l_2]$  – единичный вектор вдоль НН. Эти три единичных вектора представлены в системе координат кристалла. Матрица  $G_2$  также представляет собой матрицу вращения, посредством которой конечная ориентация координатной системы образца может быть совмещена с исходной координатной системой кристалла. С другой стороны, согласно данному выше определению,  $G_1^{-1}$  представляет собой матрицу вращения, посредством которой исходная координатная система образца до его прокатки может быть совмещена с конечной координатной системой кристалла. Таким образом, матрица вращения, посредством которой координатная система образца до прокатки может быть повернута к конечной ориентации координатной системы образца после прокатки, может быть получена следующим образом:

$$G = G_2 G_1^{-1}. \quad (7)$$

Более того, можно получить, что  $G_1^{-1} = G_1^T$ , так как матрица  $G_1$  составлена из трех единичных взаимно-перпендикулярных векторов [18]. Итак, матрица  $G$  может быть определена как

$$G = G_2 G_1^T. \quad (8)$$

Указанное матричное представление перечисленных выше вращений при совмещении различных систем координат схематически проиллюстрировано на рис. 2.

Согласно теории вращения координатных систем, изложенной в [19], угол поворота  $\theta$ , и ось вращения,  $R$ , представленные матрицей  $G$ , могут быть определены из

$$\theta = \cos^{-1} \left( \frac{G_{11} + G_{22} + G_{33} - 1}{2} \right) \quad (9)$$

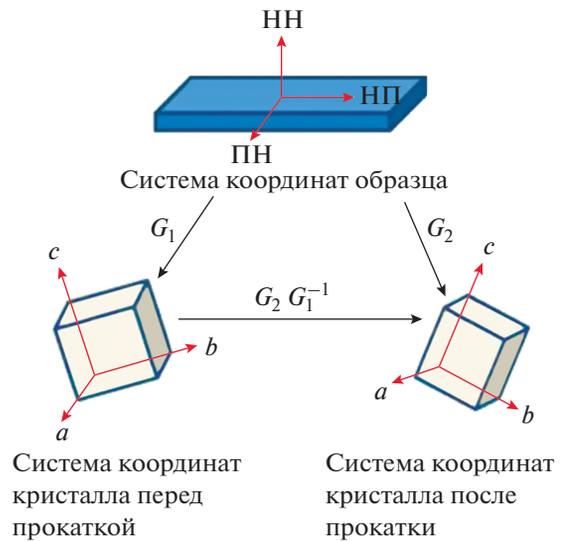


Рис. 2. Схематическая иллюстрация матричного представления соотношений разворота между кристаллографическими координатными системами до и после прокатки, с одной стороны, и координатной системой образца, с другой.

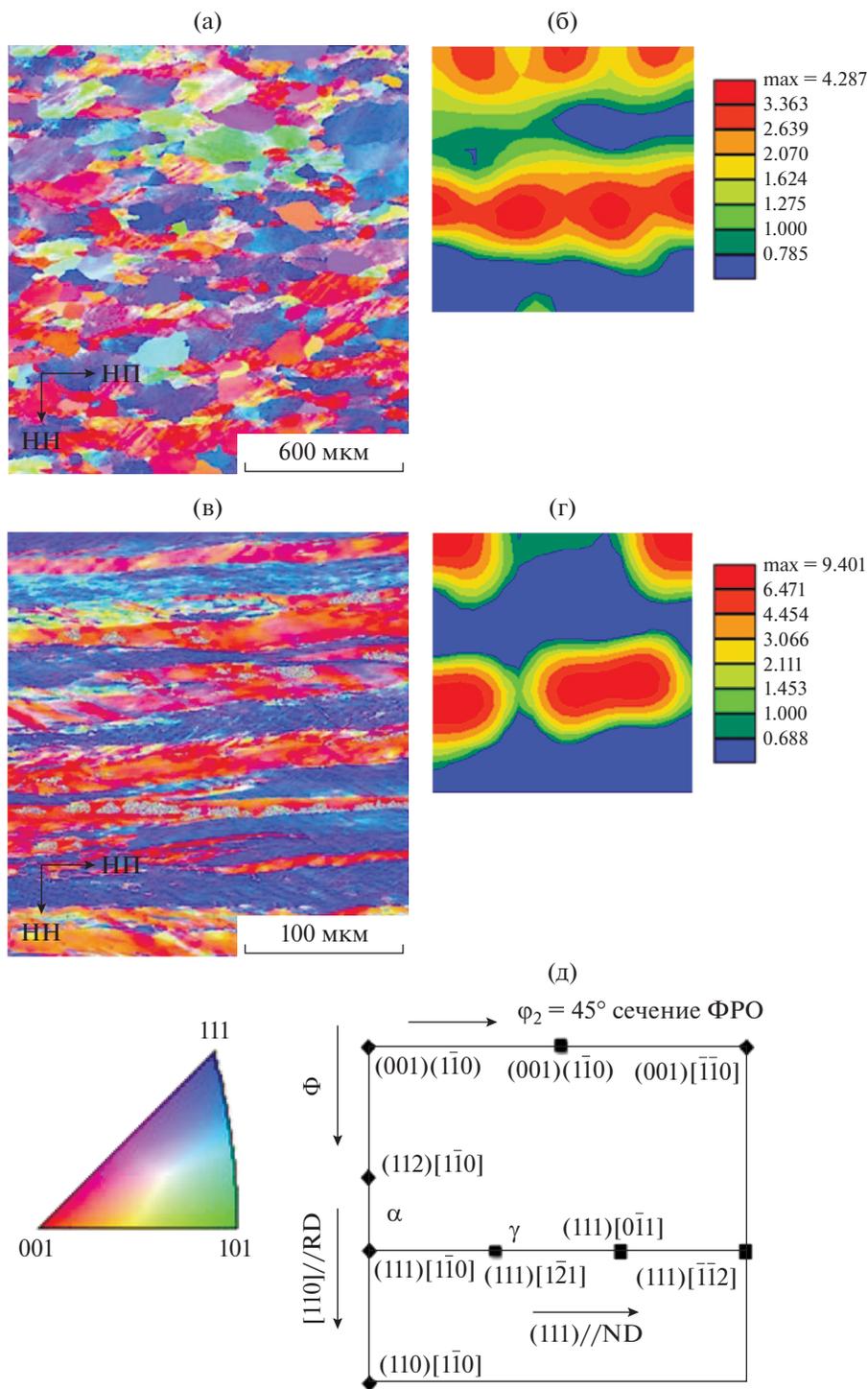
$$\text{и } R = \left( \frac{G_{23} - G_{32}}{2\sin\theta}, \frac{G_{31} - G_{13}}{2\sin\theta}, \frac{G_{12} - G_{21}}{2\sin\theta} \right) \quad (10)$$

соответственно, причем,  $G_{ij}$  – элемент матрицы  $G$ , стоящий на пересечении  $i$ -той строки и  $j$ -того столбца. В уравнении (10) ось вращения представлена в системе координат кристалла. Основываясь на выражениях для оси и угла вращения, траектории разворота направлений ННП, НН и НП на ПФ фигуре могут быть построены с привлечением программного обеспечения “CaRIne Crystallography 3.1”, что далее позволит проанализировать активированные системы скольжения и преобразование текстуры.

В предложенной выше теории вектор вдоль ННП в зерне определяется с использованием направлений НП и НН, поэтому точное название указанной теории будет звучать как “теория текстуры двухосного напряженного состояния”.

## 2. Приложение теории текстуры двухосного напряженного состояния

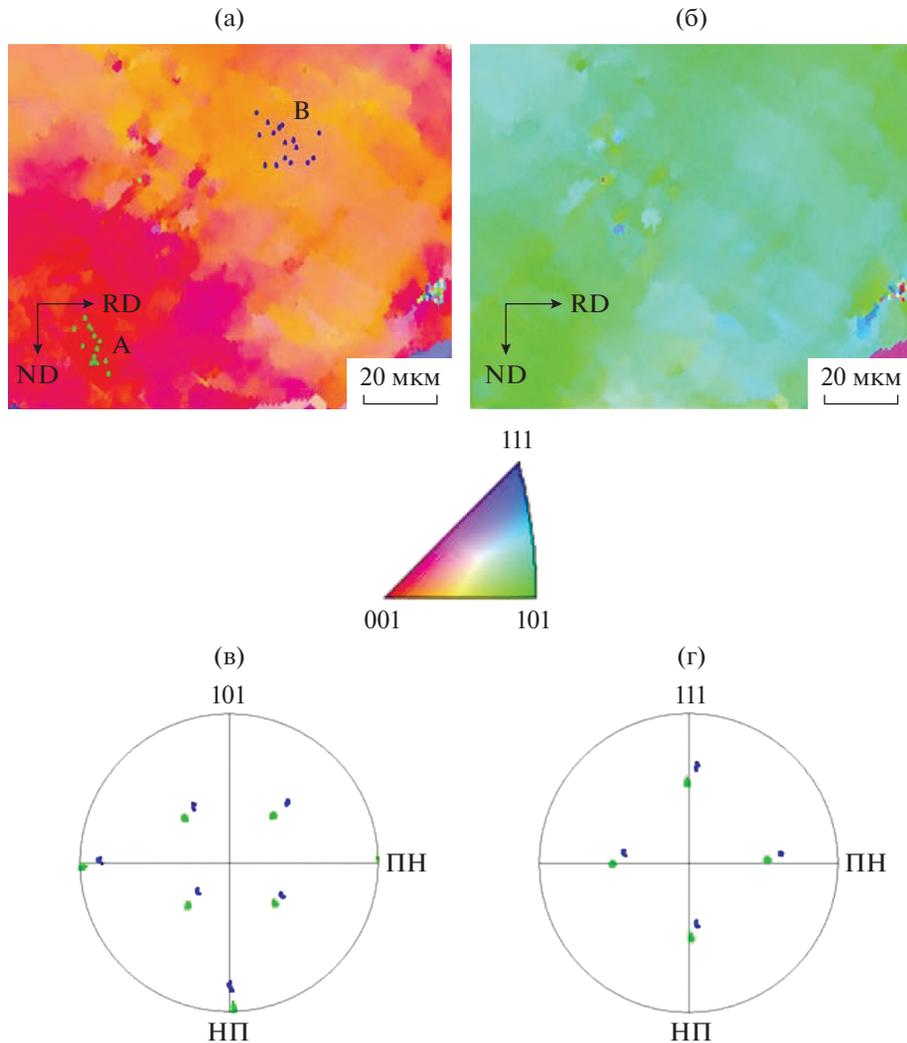
Ориентационные карты в цветах обратной полюсной фигуры (ОПФ) и  $\psi_2 = 45^\circ$  сечения ФРО (функций распределения ориентаций) листов с W-образным профилем, прокатанных на 50% и 92.4%, представлены на рис. 3. Из рис. 3б можно установить, что в W-образных листах, прокатанных на 50%, формируется текстура следующих типов: (001)[110], (001)[0 $\bar{1}$ 0], (111)[1 $\bar{1}$ 0] и (111)[1 $\bar{2}$ 1]. Более того, ориентировки зерен в W-образных листах на этой стадии деформации распределя-



**Рис. 3.** Ориентационная карта в цветах ОПФ и  $\psi_2 = 45^\circ$  ФРО-сечение для листа W-образного профиля, прокатанного на 50% (а, б); (в) и (г) – ориентационная карта в цветах ОПФ и  $\psi_2 = 45^\circ$  ОФР-сечение для листа W-образного профиля, прокатанного на 92.4% соответственно; (д)  $\psi_2 = 45^\circ$  ФРО-сечение для ОЦК-металлов.

ются в основном вокруг текстур четырех типов. После прокатки на 92.4% компоненты текстуры  $(001)[110]$  и  $(111)[\bar{1}0]$  усиливаются, тогда как другие текстурные компоненты претерпевают значительное рассеяние, как показано на рис. 3г.

На рис. 4а и 4б представлены НН- и НП-ориентационные карты в цветах ОПФ для зерна приблизительно  $(001)[110]$  ориентации в горячекатаном на 50% W-образном листе. На рис. 4в и 4г представлены соответственно  $(101)$ - и  $(111)$ -по-



**Рис. 4.** НН- (а) и НП- (б) ориентационные карты в цветах ОПФ зерна вблизи ориентации (001)[110] для W-образного листа, прокатанного на 50%; Полусные фигуры (в) (101) и (г) (111) для областей А и В на (а). На ПФ зеленые и синие точки обозначают ориентацию областей А и В соответственно на (а).

люсные фигуры для областей А и В, отмеченных на рис. 4а. Зеленые и синие точки на двух ПФ (рис. 4в и 4г) указывают на ориентации областей А и В, отмеченных на рис. 4а, соответственно. Компьютерный расчет [НКЛ софт] позволил установить, что ориентация области А – это (001)[15 16 0], что очень близко к текстурной компоненте (001)[110]. Для области В ориентация оказалась типа (20 5 1) [3, 10, 10], что указывает на разворот между областями А и В. Это следует отнести к реализации кристаллографического скольжения, произошедшего во время прокатки, которое одновременно способно вызывать трансформацию текстуры. В дальнейшем это ориентационное преобразование будет проанализировано на основе теории текстур двухосного напряженного состояния.

Ориентация области А на рис. 4а может быть представлена матрицей согласно выражению (4) как

$$G_1 = \begin{pmatrix} -0.68 & 0.73 & 0 \\ 0.73 & 0.68 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (11)$$

Вектор вдоль ННП для области А может быть определен согласно (3) как  $[0.68 \ 0.73 \ \bar{1}]$ , и соответствующий полюс выделен точкой красного цвета на ПФ, представленной на рис. 5. В сравнении с рис. 1, можно показать, что при указанной ориентации вектора ННП в области А будут активированы сопряженные системы скольжения  $2D(011)[\bar{1} \ \bar{1} 1] + 1V(\bar{1}01)[111]$ , при этом область А будет испытывать разворот до ориентации  $(\bar{1}12)[110]$ ,

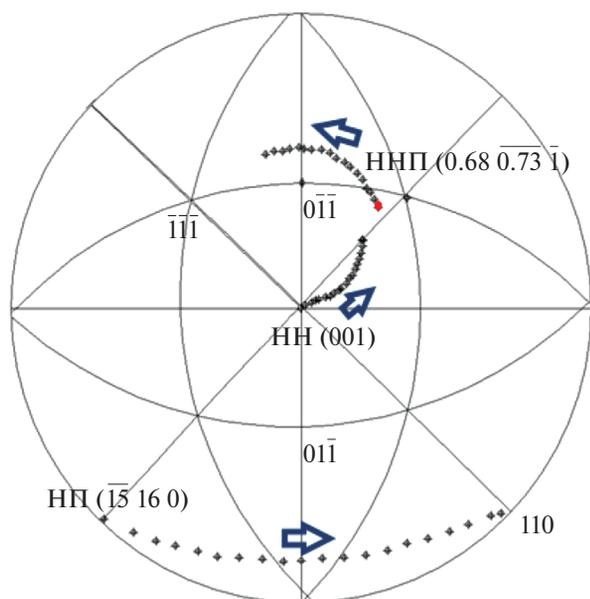


Рис. 5. Траектории движения полюсов НП, НН и ННП для области А на рис. 4 при активации сопряженных систем скольжения 2D + 1B.

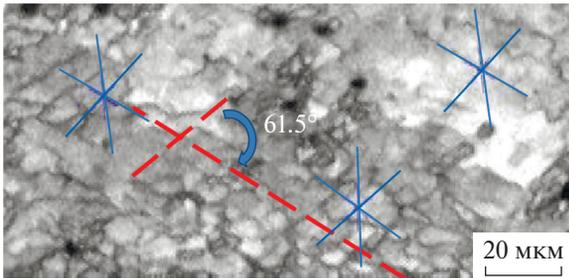
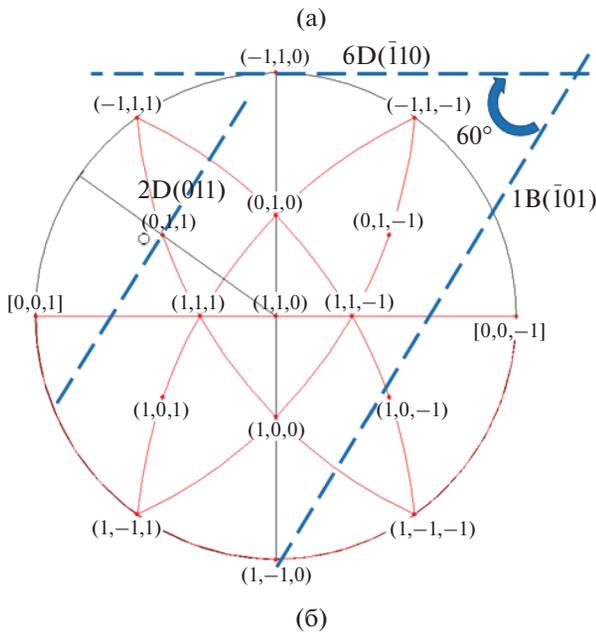
которая в матричной форме может быть представлена как

$$G_2 = \begin{pmatrix} -0.06 & -0.91 & -0.41 \\ -0.90 & -0.12 & 0.41 \\ 0.42 & 0.39 & 0.82 \end{pmatrix}. \quad (12)$$

Согласно выражениям (7)–(9), ось вращения и угол, на который разворачивается область А, могут быть определены на основе матриц  $G_1$  (11) и  $G_2$  (12), как  $(0.01 \ 0.42 \ 0.91)$  и  $93.58^\circ$  соответственно. Траектории разворота полюсов НП, НН и ННП вычерчены на рис. 5 с шагом угла разворота в  $5^\circ$  между соседними точками на траекториях, что было рассчитано с привлечением компьютерной программы “CaRIne Crystallography”. Стрелочки на рис. 5 указывают направления разворота. Можно видеть, что в процессе разворота, направление ННП пересекает след плоскости  $(01\bar{1})$ , что приводит к активации системы скольжения 6D  $(\bar{1}10)[\bar{1}11]$ , являющейся системой поперечного скольжения в системе скольжения 2D. Поперечное скольжение, имеющие место при деформации материала, может ослабить деформационное упрочнение [20–22], так что, когда ННП в области А поворачивается до следа плоскости  $(01\bar{1})$ , энергетически выгодным оказывается активация множественных систем скольжения, а именно – 2D + 1B + 6D. При множественном скольжении для ориентации  $(\bar{1}12)[110]$ , в которую область А стремится повернуться под действием сопряжен-

ных систем скольжения 2D + 1B, плоскость кристалла  $(\bar{1}12)$  трансформируется в  $(\bar{1}11)$  плоскость в результате активации системы скольжения 6D, причем это происходит без изменения направления кристалла  $[110]$ , поскольку направление  $[\bar{1}\bar{1}1]$  присуще обеим системам скольжения 2D и 6D. Это означает, что происходит трансформация текстуры материала из  $(001)[110]$  в  $(\bar{1}11)[110]$ . Аналогичным путем трансформация текстуры из  $(\bar{1}11)[110]$  в  $(001)[110]$  может быть вызвана активацией сопряженных систем скольжения совместно с реализацией поперечного скольжения, и этот результат также находится в числе предсказаний теории текстуры двухосного напряженного состояния. Это означает, что две указанные текстуры могут испытывать только превращение друг в друга, они не устраняются во время прокатки после того, как уже сформированы в прокатанных листах. Вот почему текстуры  $(\bar{1}11)[110]$  и  $(001)[110]$  мы называем текстурами стабильных ориентаций в W-образных листах, прокатанных на большие степени деформации, что проиллюстрировано на рис. 3г.

На основании вида матрицы  $G_1$  (11) можно установить, что ПН в области А на рис. 4а почти параллельно направлению  $[110]$ . Вид в этом направлении позволяет представить следы плоскостей скольжения, принадлежащих системам скольжения 2D, 1B и 6D, на ПФ, как показано на рис. 6а штриховыми линиями. Можно видеть, что следы плоскостей скольжения систем скольжения 2D и 1B параллельны друг другу, а углы между следами плоскостей скольжения систем 1B и 6D, в первом случае, и 2D и 6D, во втором, составляют  $60^\circ$ . На рис. 6б все следы плоскостей  $\{110\}$  в области А, обозначенной на рис. 4а, рассчитанные с привлечением EBSD-анализа, указаны синим цветом на восстановленном изображении. На восстановленном изображении границы в основной деформационной микроструктуре, сформировавшиеся в области А, выделены пунктирными линиями красного цвета. Можно видеть, что в области А сформировалось две границы, причем угол между ними составляет около  $61.5^\circ$ , что приблизительно равно величине угла между следами плоскостей скольжения, представленными на рис. 6а. На рис. 6б можно видеть, что границы в деформационной микроструктуре также практически параллельны любому из следов плоскостей  $\{110\}$ , отмеченных линиями синего цвета. Это является наглядным свидетельством того, что активированные в области А системы скольжения должны быть системами множественного скольжения 2D + 1B + 6D. Таким образом, указанные системы скольжения, которые предсказаны теорией текстур двухосного напряженного состояния, находится в соответствии с истинным положением вещей.

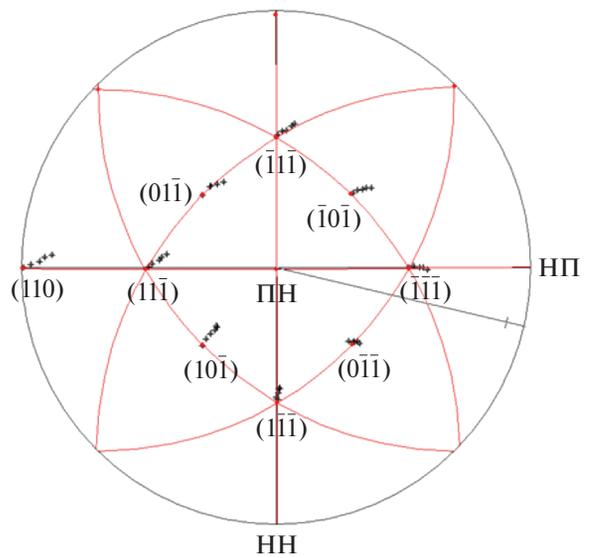


**Рис. 6.** Следы плоскостей скольжения (синие штриховые линии) систем скольжения 2D, 1B и 6D для области А, приведенной на рис. 4а, на ПФ, вид вдоль направления [110] – а; б – восстановленное изображение области А на рис. 4а, где синие линии указывают следы плоскостей {110} в отмеченных положениях, а красные штриховые линии отмечают основные границы в деформационной микроструктуре, запечатленной на снимке. Можно видеть, что красная штриховая линия приблизительно параллельна одной из синих линий на изображении.

Выше было установлено, что ориентация зерн в области А на рис. 4а в процессе его разворота в результате действия систем множественного скольжения 2D + 1B + 6D стремится к ориентации  $(\bar{1}11)[101]$ . Тогда матрица вращения может быть вычислена по формулам (4)–(9) как

$$G = \begin{pmatrix} -0.78 & 0.24 & -0.58 \\ -0.60 & -0.56 & 0.58 \\ -0.19 & 0.80 & 0.58 \end{pmatrix}. \quad (13)$$

Основываясь на этом результате для матрицы вращения  $G$ , и на основании уравнений (9) и (10), можно получить ось разворота –  $(0.23 \ 0.41 \ 0.88)$ ,



**Рис. 7.** Предсказанные траекторией движения полюсов {111} и {110} области А на рис. 4а; вывод основан на учете активации систем скольжения 2D + 1B + 6D, с видом вдоль ПН, причем, интервал между соседними значками составляет 1°.

а угла разворота – 29.2°. Этих данных достаточно для построения траекторий полюсов {111} и {110} области А (обозначенной на рис. 4а) на ПФ с видом вдоль ПН, как показано на рис. 7. Нетрудно видеть, что указанные траектории этих полюсов, предсказанные теорией текстуры двусосного напряженного состояния, находятся в прекрасном соответствии со смещениями соответствующих полюсов, наблюдаемыми практически (рис. 4в и 4г). Таким образом, теория текстуры двусосного напряженного состояния позволяет сделать разумный прогноз относительно вращения кристалла при прокатке, а область В должна быть переходной ориентацией в отношении области А, преобразуемой в ориентацию  $(\bar{1}11)[101]$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе на основе матричного представления вращения кристалла при прокатке предложена теория текстуры двусосного напряженного состояния. Вращение кристалла и, следовательно, механизмы формирования текстуры в ОЦК-металлах проанализированы на ПФ с помощью указанной теории. Экспериментальные результаты, полученные с помощью EBSD-анализа, показали, что в W-образном листе, прокатанном на 50%, сформировались  $(001)[110]$ ,  $(001)[0\bar{1}0]$ ,  $(111)[1\bar{1}0]$  и  $(111)[1\bar{2}1]$  текстуры, но только  $(001)[110]$  и  $(111)[1\bar{1}0]$  компоненты текстуры сохранились и усилились после того, как лист был прокатан на 92.4%. Теоретический ана-

лиз с помощью теории текстур двусосного напряженного состояния показал, что две конкретные текстуры могли испытывать взаимное превращение друг в друга под совместным действием сопряженных систем скольжения и системы поперечного скольжения, приводя эти текстуры к их стабильным ориентациям в прокатанных листах W-образного профиля. На основе следового анализа ПФ были исследованы границы в деформационной микроструктуре и вращение кристаллов, демонстрируя согласованность теоретических предсказаний с экспериментальными результатами и, следовательно, обоснованность теории текстур двусосного напряженного состояния.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Это исследование было профинансировано “Молодежным Фондом провинции Цзян Си” (грант № 2018ВВВ216005) и Министерством образования провинции Цзян Си (гранты № GJJ180469 и № GJJ17056).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yoshihiro Y., Yoshihiro O., Yasushi K., Osamu F.* Development of ferritic stainless steel sheets with excellent deep drawability by {1 1 1} recrystallization texture control // *JSAE Rev.* 2003. V. 24. № 4. P. 483–488.
2. *Agnew S.R., Weertman J.R.* The influence of texture on the elastic properties of ultrafine-grain copper // *Mater. Sci. Eng. A.* 1998. V. 242. № 1. P. 174–180.
3. *Wenk H.R., Van Houtte P.* Texture and anisotropy // *Rep. Prog. Phys.* 2004. V. 67. № 8. P. 1367–1428.
4. *Kestens L.A.I., Pirgazi H.* Texture formation in metal alloys with cubic crystal structures // *Mater. Sci. Technol.* 2016. V. 32. № 13. P. 1303–1315.
5. *Raphanel J.L., Van Houtte P.* Simulation of the rolling textures of b.c.c. metals by means of the relaxed Taylor theory // *Acta. Metall.* 1985. V. 33. № 8. P. 1481–1488.
6. *Lee S.H., Lee D.N.* Modelling of Deformation Textures of Cold Rolled BCC Metals by the Rate Sensitivity Model // *Key Eng. Mater.* 2000. V. 177–180. P. 115–120.
7. *Hansen B.L., Carpenter J.S., Sintay S.D., Bronkhorst C.A.* Modeling the texture evolution of Cu/Nb layered composites during rolling // *Int. J. Plast.* 2013. V. 49. № 9. P. 71–84.
8. *Dong N.L.* Relationship between deformation and recrystallisation textures of fcc and bcc metals // *Philos. Mag.* 2005. V. 85. № 2–3. P. 297–322.
9. *Hölscher M., Raabe D., Lücke K.* Relationship between rolling textures and shear textures in f.c.c. and b.c.c. metals // *Acta. Metall. Mater.* 1994. V. 42. № 3. P. 879–886.
10. *Dillamore I.L., Roberts W.T.* Rolling textures in f.c.c. and b.c.c. metals // *Acta. Metall.* 1964. V. 12. № 3. P. 281–293.
11. *Hui M., Du J., Chen R.J., Liu J.* Evolution of Texture and Magnetic Property in Nd–Pr–Fe–B Based Nanocomposite Magnets with Plastic Deformation // *IEEE T. Magn.* 2015. V. 51. № 11. P. 1–4.
12. *Gil Sevillano J., García–Rosales C., Flaquer Fuster J.* Texture and large-strain deformation microstructure // *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* 1999. V. 357. № 1756. P. 1603–1619.
13. *Hutchinson B.* Deformation microstructures and textures in steels // *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A.* 1999. V. 357. № 1756. P. 1471–1485.
14. *Hong C.S., Huang X.X., Winther G.* Dislocation content of geometrically necessary boundaries aligned with slip planes in rolled aluminium // *Philos. Mag.* 2015. V. 93. № 23. P. 3118–3141.
15. *Ravi Kumar B., Singh A.K., Samar Das, Bhattacharya D.K.* Cold rolling texture in AISI 304 stainless steel // *Mater. Sci. Eng. A.* 2004. V. 364. № 1. P. 132–139.
16. *Dillamore I.L., Katoh H.* A Comparison of the Observed and Predicted Deformation Textures in Cubic Metals // *Met. Sci.* 1974. V. 8. № 1. P. 21–27.
17. *Winther G., Huang X.* Dislocation structures. Part II. Slip system dependence // *Philos. Mag.* 2007. V. 87. № 33. P. 5215–5235.
18. *Johnson L.W., Riess R.D., Arnold J.T.* Introduction to linear algebra, Addison-Wesley N.Y.: New York, USA, 1989. P. 256–283.
19. *Yang P.* Electron backscattering diffraction technology and its application, Metallurgical Industry Press: Bei Jing, China, 2007. P. 235–250.
20. *Hu D.C., Chen M.H.* Dynamic Tensile Properties and Deformational Mechanism of C5191 Phosphor Bronze // *Rare. Met. Mater. Eng.* 2017. V. 46. № 6. P. 1518–1523.
21. *Peeters B., Seefeldt M., Teodosiu C., Kalidindi S.R., Van Houtte P., Aernoudt E.* Work-hardening/softening behaviour of b.c.c. polycrystals during changing strain paths: I. An integrated model based on substructure and texture evolution, and its prediction of the stress–strain behaviour of an IF steel during two-stage strain paths // *Acta. Mater.* 2001. V. 49. № 9. P. 1607–1619.
22. *Máthis K., Trojanová Z., Lukáč P., Cáceres C.H., Lendvai J.* Modeling of hardening and softening processes in Mg alloys // *J. Alloy. Compd.* 2004. V. 378. № 1. P. 176–179.

**ПРОЧНОСТЬ  
И ПЛАСТИЧНОСТЬ**

УДК 669.14:539.4.015

**ОЦЕНКА РОЛИ ВАНАДИЯ И МОЛИБДЕНА В ИЗМЕНЕНИИ  
КИНЕТИКИ РАСПАДА АУСТЕНИТА И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
СМОДЕЛИРОВАННОЙ ЗОНЫ ПЕРЕГРЕВА  
МАЛОУГЛЕРОДИСТЫХ НИОБИЙСОДЕРЖАЩИХ СТАЛЕЙ**

© 2021 г. И. Ю. Уткин<sup>а, \*</sup>, Л. А. Ефименко<sup>а</sup>, В. Ю. Бобринская<sup>б</sup>, О. Е. Капустин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Ленинский просп., 65, корп. 1, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>ФГУП “ЦНИИчермет им. И.П. Бардина”, ул. Радио 23/9, стр. 2, Москва, 105005 Россия

\*e-mail: svarka@gubkin.ru

Поступила в редакцию 21.10.2020 г.

После доработки 04.03.2021 г.

Принята к публикации 10.03.2021 г.

Исследовано влияние ванадия и молибдена на кинетику фазовых превращений аустенита и механические свойства зоны перегрева малоуглеродистых высокопрочных сталей. Показано изменение структуры и механических свойств металла при скоростях охлаждения, характерных для различных способов сварки.

*Ключевые слова:* кинетика фазовых превращений аустенита, легирующие элементы, зона перегрева, механические свойства

**DOI:** 10.31857/S0015323021070147

**ВВЕДЕНИЕ**

Малоуглеродистые стали широко используются при производстве труб для магистральных и линейных трубопроводов [1, 2]. Эти стали легированы стойкими карбидообразующими элементами, такими как ванадий, молибден и ниобий, которые влияют на механические свойства как основного металла, так и сварных соединений. Наиболее распространенными разновидностями трубных сталей по сочетанию легирующих элементов являются: Nb–V, Nb–Mo, Nb–V–Mo и Nb–Cr/Ni. Все они имеют низкий уровень углерода и содержат до 0.11% ниобия [3]. Для таких сталей актуальным является изучение влияния легирующих (Mo, Cr, Ni) и микролегирующих (V, Nb, Ti) элементов на микроструктуру и механические свойства сварных соединений и в том числе зону термического влияния (ЗТВ) [4–6]. Однако не всегда удается понять влияние сочетания элементов между собой в процессе сварочного нагрева и охлаждения металла, так как при добавлении определенного элемента, при прочих равных условиях, механические свойства ЗТВ могут изменяться кардинальным образом. Поэтому в работе изучено влияние ванадия и молибдена в малоуглеродистых ниобийсодержащих сталях на микроструктуру и механические свойства зоны перегрева – участка, в котором могут наблюдаться негативные изменения свойств.

**МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ**

Исследования выполнены на двух трубных сталях, одна из которых содержала 0.027% V; 0.06% Nb; 0.24% Mo (далее – комплексно легированная сталь), другая была микролегирована только 0.07% Nb при прочих равных условиях. Базовый химический состав сталей представлен в табл. 1. Содержание серы и фосфора составляло около 0.001 и 0.01% соответственно.

Кинетику фазовых превращений аустенита в зоне перегрева изучали с использованием дилатометрического метода [7]. Применяли закалочный дилатометр марки L78 RITA (Rapid Induction Thermal Analysis). К каждому цилиндрическому образцу размером 3 × 10 мм приваривали хромель-алюмелевые термодпары. Образец помещали в камеру дилатометра, где находился кольцевой индуктор токов высокой частоты (ТВЧ), и фиксировали двумя кварцевыми стержнями, один из которых подвижный. Далее происходил нагрев образца до

**Таблица 1.** Базовый химический состав исследованных сталей, мас. %

Сталь	C	Si	Mn	Ti	Ni	Cr	N
V–Nb–Mo	0.06	0.19	1.75	0.019	0.28	0.07	0.003
Nb	0.06	0.21	1.76	0.022	0.32	0.04	0.004

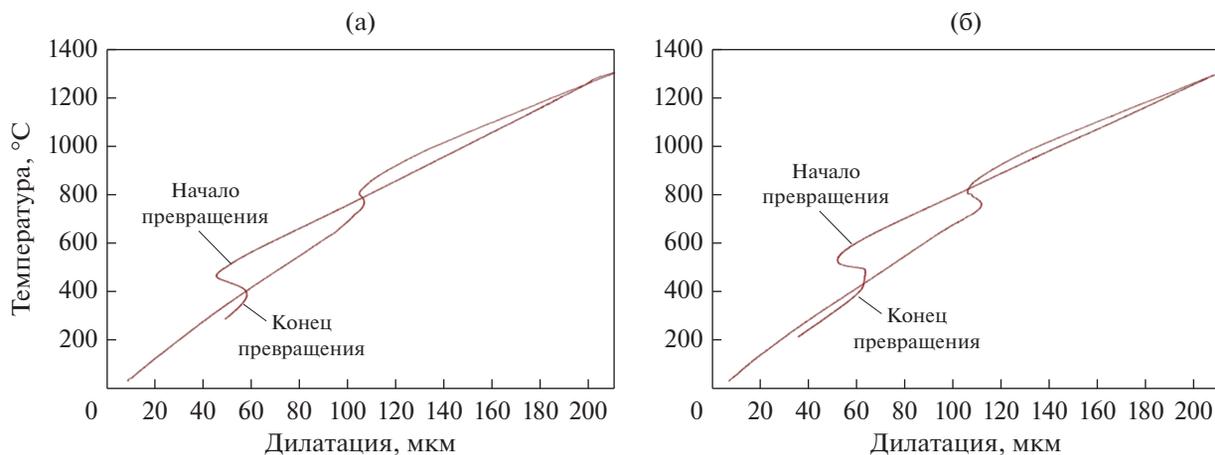


Рис. 1. Термокинетические кривые для стали, комплексно легированной V–Nb–Mo (а) и микролегированной Nb (б), полученные при скорости охлаждения  $90^\circ\text{C}/\text{с}$ .

температуры  $1300^\circ\text{C}$ . Скорость нагрева была  $150^\circ\text{C}/\text{с}$ , а скорость охлаждения в интервале температур диффузионного распада аустенита  $800\text{--}500^\circ\text{C}$  ( $w_{8-5}$ ) изменялась в диапазоне от 1 до  $160^\circ\text{C}/\text{с}$ . Охлаждение металла осуществляли равномерно и регулировали расходом пропускаемого внутри камеры инертного газа (аргона). Дилатометрические кривые для скорости охлаждения  $90^\circ\text{C}/\text{с}$  представлены на рис. 1. Скорости охлаждения металла соответствуют наиболее распространенным способам сварки: многодуговой автоматической сварке под флюсом,  $w_{8-5} = 2\text{--}7^\circ\text{C}/\text{с}$  (МДСФ); ручной дуговой сварке и автоматической сварке в защитных газах,  $w_{8-5} = 20\text{--}60^\circ\text{C}/\text{с}$  (РДС, АДСЗГ); лазерной сварке,  $w_{8-5} = 70\text{--}100^\circ\text{C}/\text{с}$  (ЛС) [8–10].

Оценку микроструктуры зоны перегрева при скорости охлаждения  $20^\circ\text{C}/\text{с}$  проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа, определение состава фаз ( $w_{8-5} = 5^\circ\text{C}/\text{с}$ ) – сканирующего электронного микроскопа после травления в растворе Ле Пера. Определение твердости по Виккерсу ( $HV_{0,5}$ ) и ударной вязкости ( $KCV$ , от минус 20 до минус  $60^\circ\text{C}$ ) зоны перегрева проводили по ГОСТ 6996 [11]. Предварительно к центру каждого образца (в месте будущего V-образного надреза) размером  $10 \times 10 \times 55$  мм приваривали хромель-алюмелевые термопары. Образец помещали в индуктор ТВЧ и нагревали по такому же термическому циклу сварки (ТЦС), как и при дилатометрическом методе исследования, с тем лишь отличием, что скорости охлаждения изменялись в диапазоне от 1 до  $100^\circ\text{C}/\text{с}$ . Скорость охлаждения регулировали путем опускания торца образца в воду на различную глубину. Размер аустенитного зерна определяли по ГОСТ 5639 путем нагрева образца на установке ТВЧ до температуры  $1300^\circ\text{C}$

и его охлаждения в воде, что обеспечивало полностью мартенситную структуру [12].

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Металл проката обеих сталей в исходном состоянии имеет близкую микроструктуру, состоящую из феррита и ферритно-карбидной смеси различной дисперсности. Содержание ферритной фазы составляет около 70%.

После имитации ТЦС произошло изменение структуры обеих сталей (рис. 2). Ферритная фаза в структуре стали, микролегированной только ниобием, образуется в результате распада аустенита при скоростях охлаждения менее  $7^\circ\text{C}/\text{с}$ , а в стали с комплексным легированием – менее  $4^\circ\text{C}/\text{с}$ . Перлитное превращение ограничивается скоростями охлаждения  $1\text{--}4^\circ\text{C}/\text{с}$ , содержание перлита не превышает 15–20% (при  $w_{8-5} = 1^\circ\text{C}/\text{с}$ ). Наличие в стали молибдена и ванадия приводит к снижению температуры начала ферритного превращения с 720 до  $700^\circ\text{C}$  относительно стали содержащей только ниобий.

Бейнитное превращение аустенита обеих сталей протекает в широком диапазоне скоростей охлаждения и прекращается в стали с комплексным легированием при  $90^\circ\text{C}/\text{с}$ , а в стали, микролегированной ниобием, при  $130^\circ\text{C}/\text{с}$ .

Мартенситная фаза образуется в комплексно легированной стали при скорости охлаждения около  $20^\circ\text{C}/\text{с}$  и температуре  $480^\circ\text{C}$ . В стали, микролегированной ниобием, температура начала мартенситного превращения составляет  $500^\circ\text{C}$  при скорости охлаждения  $25^\circ\text{C}/\text{с}$ . Как видно, добавки ванадия и молибдена способствуют повышению устойчивости аустенита к распаду как в бейнитной, так и мартенситной областях превращения и сдвигу их к меньшим скоростям охлаждения.

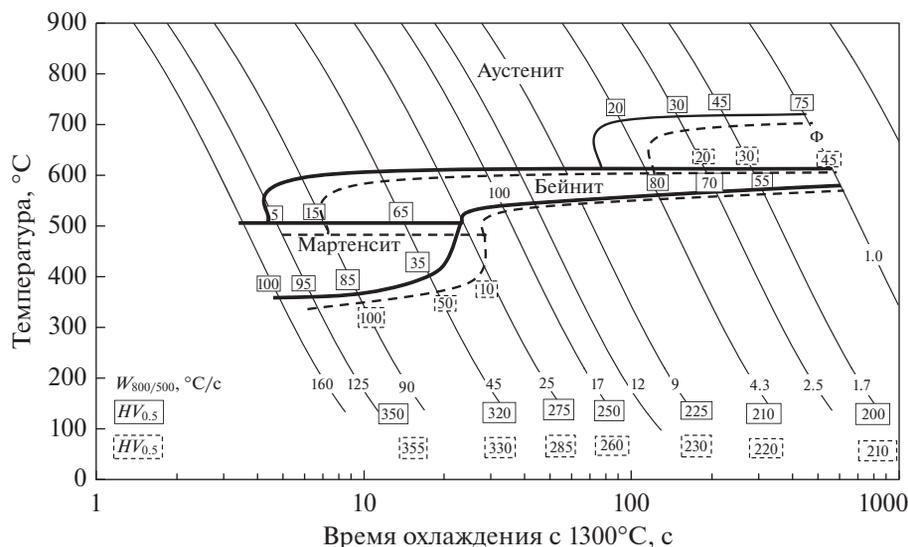


Рис. 2. Термокинетические диаграммы распада аустенита в зоне перегрева низкоуглеродистых сталей: комплексно легированная ванадием, ниобием и молибденом (---), микролегированная только ниобием (—).

Наличие в стали ванадия и молибдена, вследствие повышения устойчивости аустенита к распаду во всех областях, привело к увеличению средних значений твердости [13] металла во всем диапазоне скоростей охлаждения примерно на 10  $HV$  (рис. 2).

Изменение структурного состава, твердости и ударной вязкости ( $KCV^{20}$ ) зоны перегрева в зависимости от скорости охлаждения металла представлено на рис. 3а, 3б.

С увеличением скорости охлаждения и уменьшением количества ферритной фазы в структуре ударная вязкость и твердость в зоне перегрева начинают расти.

Анализ кривых изменения твердости в зависимости от скорости охлаждения показывает, что в диапазоне от 1 до 5°С/с твердость металла зоны перегрева практически не увеличивается. Дальнейшее увеличение скорости охлаждения, которая способствует прекращению выделения ферритной фазы и перлитной составляющей структуры, приводит к повышению интенсивности возрастания твердости особенно в области образования полностью бейнитной структуры. Это тенденция сохраняется вплоть до появления в структуре 50–60% мартенситной фазы. При формировании полностью мартенситной структуры твердость металла составляет  $\approx 350 HV$ .

Анализ кривых изменения ударной вязкости металла зоны перегрева при формировании различного структурно-фазового состава показывает, что с уменьшением ферритной и перлитной составляющих структуры ударная вязкость увеличивается и достигает наибольшего значения в комплексно легированной стали и стали, микролегированной ниобием, при скоростях охлаждения 20 и 15°С/с соответственно. Именно при дан-

ных скоростях охлаждения в металле зоны перегрева сталей, содержащих V–Nb–Mo или только Nb, формируется бейнит реечной морфологии (длина рек 10–15 мкм, ширина 0.5–3 мкм), рис. 4, что приводит к повышению значений ударной вязкости металла. Появление мартенситной фазы в структуре способствует уменьшению ударной вязкости в зоне перегрева обеих сталей. Эта тенденция прослеживается и при оценке влияния температуры испытания на изменение значений ударной вязкости (рис. 5).

На рис. 5 показано изменение ударной вязкости в зависимости от температуры испытания и скорости охлаждения металла зоны перегрева. Максимальные значения ударной вязкости металла зоны перегрева стали, микролегированной ниобием, в 1.7–2.0 раза превышают соответствующие показатели зоны перегрева комплексно легированной стали. В связи с отсутствием нормативных значений ударной вязкости зоны перегрева при использовании имитационных методов исследования в статье в качестве нормативного критерия принята величина рекомендованная стандартом [14] (не менее 63 Дж/см<sup>2</sup>).

Как видно из рис. 5а, в комплексно легированной стали значения ударной вязкости при температурах испытания минус 40 и минус 60°С находятся ниже допустимого уровня во всем диапазоне скоростей охлаждения металла. При температуре минус 20°С нормативные значения ударной вязкости достигаются при скоростях охлаждения от 5 до 90°С/с, что в определенной степени охватывает весь диапазон характерный для рассматриваемых способов сварки (МДСФ, РДС, АДСЗГ, ЛС). В стали, микролегированной только ниобием (рис. 5б) значения ударной вязкости при темпе-

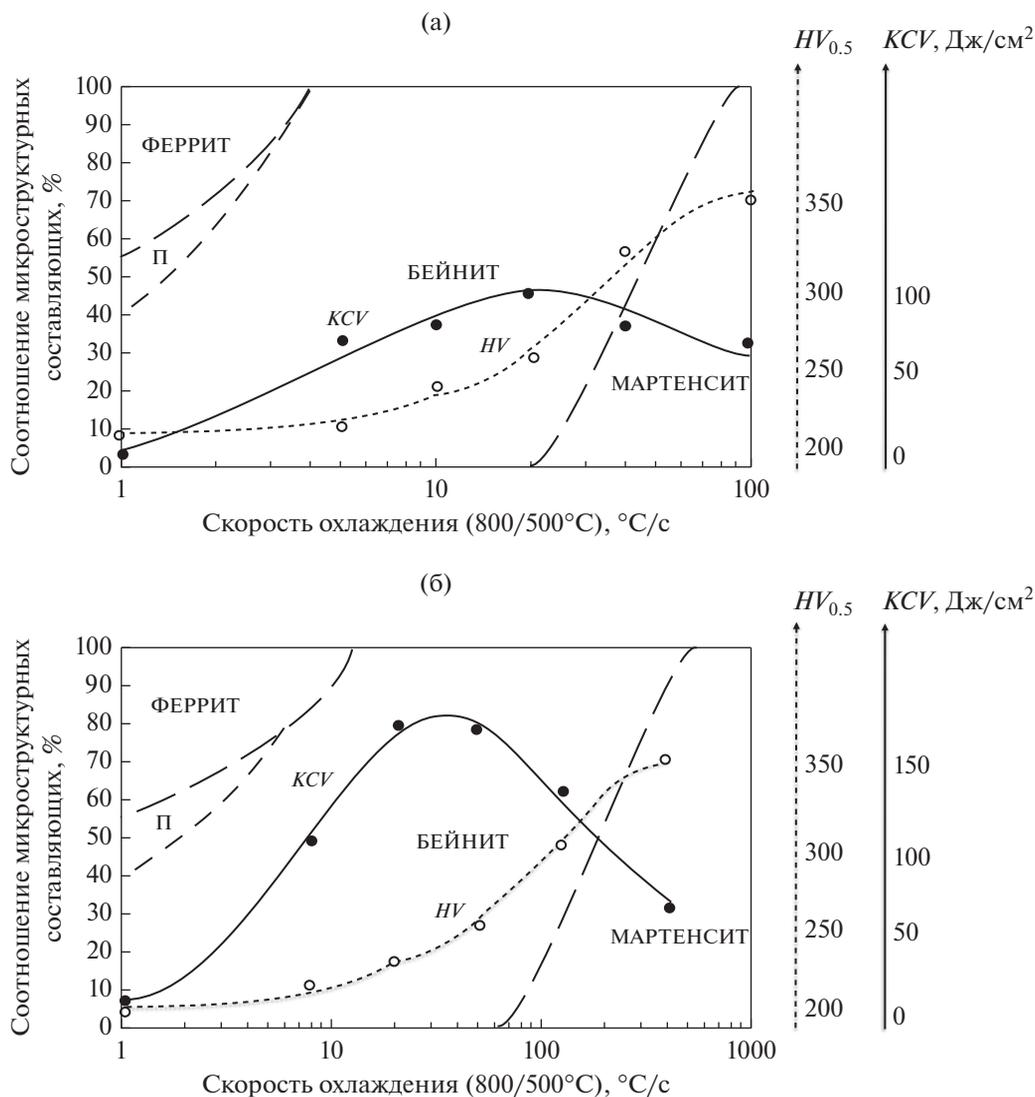


Рис. 3. Изменение структурного состава, твердости и ударной вязкости ( $KCV^{20}$ ) металла зоны перегрева стали, комплексно легированной V–Nb–Mo, (а) и стали, микролегированной Nb, (б) в зависимости от скорости охлаждения.

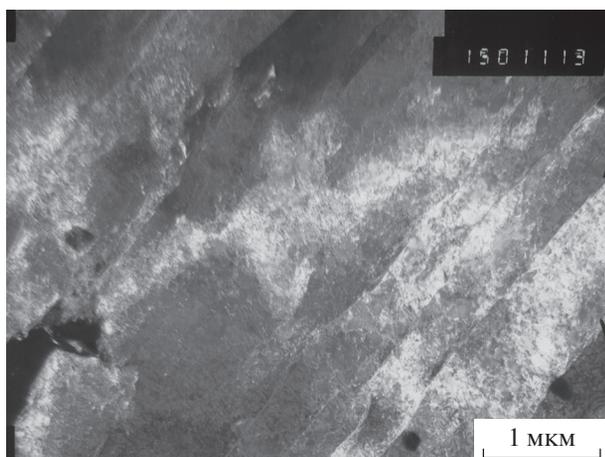


Рис. 4. Бейнит реечной морфологии в металле зоны перегрева стали, легированной V–Nb–Mo, образовавшийся при скорости охлаждения 20°C/с.

ратуре минус 60°C также находятся ниже нормативного уровня. При минус 40 и минус 20°C значения  $KCV \geq 63$  Дж/см<sup>2</sup> обеспечиваются при скоростях охлаждения металла зоны перегрева в диапазоне от 5.5 до 45°C/с и от 3 до  $\geq 100$ °C/с соответственно.

Оценка размера зерна аустенита в зоне перегрева обеих сталей показала, что существенных отличий не наблюдается. В среднем размер зерна аустенита составлял 50–60 мкм. Схожий размер зерна аустенита в исследованных сталях объясняется примерно одинаковым содержанием титана и азота, образующих частицы TiN, которые начинают растворяться при температуре более 1250°C [15–17]. Карбонитриды Nb растворяются при более низких температурах (1150°C) [16, 18], что даже при кратковременном сварочном нагреве не приводит к торможению роста зерна. Mo<sub>2</sub>C перехо-

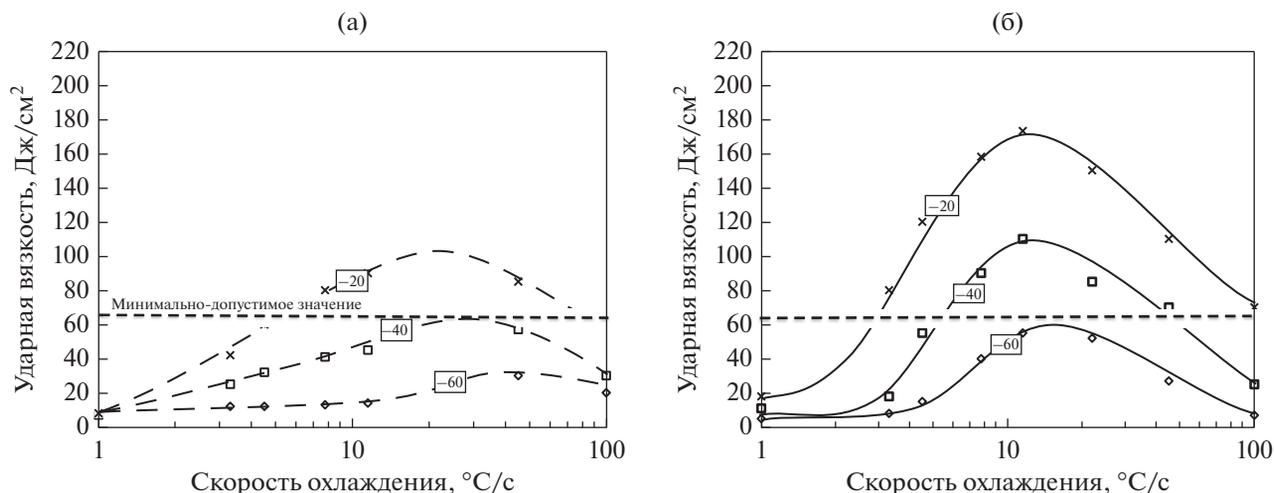


Рис. 5. Изменение ударной вязкости в зависимости от температуры испытания (указана на кривых) и скорости охлаждения металла зоны перегрева стали, комплексно легированной V–Nb–Mo, (а) и стали, микролегированной Nb, (б).

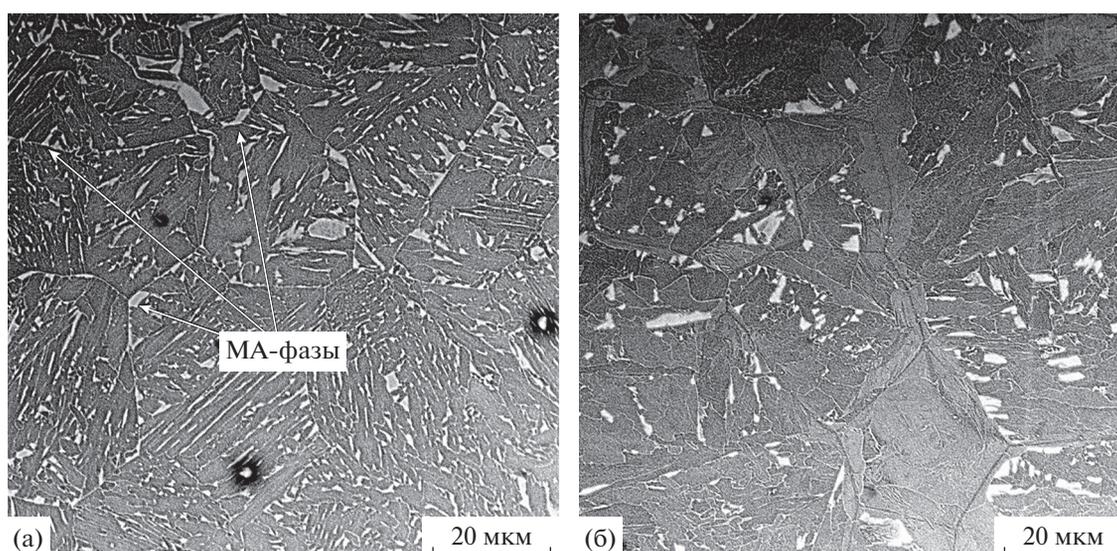


Рис. 6. Фазы на границах и в аустенитных зернах зоны перегрева стали, легированной V–Nb–Mo, (а) и стали, микролегированной Nb, (б) ( $w_{\text{охл}} = 5^\circ\text{C}/\text{c}$ ).

дит в твердый раствор при температуре менее  $700^\circ\text{C}$  [16], а VC и VN при температуре около  $1100^\circ\text{C}$  [4, 19]. Экспериментальные данные, приведенные в статье [20], показывают влияние содержания молибдена при прочих равных условиях на размер зерна аустенита. Так, при его содержании в сталях примерно 0.009 и 0.03% размер зерна аустенита в зоне перегрева составляет 76–83 и 120–150 мкм соответственно. В работах [16, 21, 22] при исследовании сталей с близким к композиции легирования V–Mo–Nb химическим составом был получен схожий размер зерна аустенита (до 60 мкм).

Также стоит отметить различные мнения о влиянии содержания молибдена и ванадия при прочих равных условиях на ударную вязкость сварных соединений (зоны перегрева). Так, по-

вышение содержания ванадия [4] в стали приводит к понижению значений ударной вязкости зоны перегрева из-за увеличения размера мартенситно-аустенитных фаз (МА-фаз). В работах [20, 17] установлено положительное влияние содержания молибдена на повышение величины параметра СТOD и ударную вязкость сварных соединений за счет формирования бейнита благоприятной морфологии. Однако в работе [23] экспериментально показано, что повышение содержания молибдена в стали приводит к понижению значений ударной вязкости сварных соединений.

Также было обнаружено, что в стали с комплексным легированием в металле зоны перегрева ( $w_{\text{охл}} = 5^\circ\text{C}/\text{c}$ ) количество МА-фаз, в том числе на границах аустенитных зерен, существенно выше,

чем в стали, содержащей только ниобий (рис. 6). Согласно литературным данным [4, 16, 24], в сталях с близким химическим составом при сварке также формируются МА-фазы. В исследованных сталях размер МА-фаз составляет до 7 мкм, при этом в стали, содержащей только ниобий, встречаются единичные области размером около 10 мкм. Таким образом, МА-фазы (больше их содержание в комплексно легированной стали), расположенные на границах и в аустенитных зернах, приводят к более низким значениям ударной вязкости металла зоны перегрева стали с комплексным легированием по сравнению со сталью, микролегированной только Nb.

На основании оценки влияния композиции легирования стали на формирование структурно-фазового состава и механических свойств металла зоны перегрева показано, что наиболее предпочтительным является использование стали, микролегированной только ниобием.

## ВЫВОДЫ

Наличие в ниобийсодержащей стали ванадия и молибдена приводит к повышению устойчивости аустенита к распаду в металле зоны перегрева, по сравнению со сталью, микролегированной только ниобием, и формированию структурно-фазового состава, характеризующегося большим количеством высокодисперсного бейнита, мартенсита и МА-фаз.

Более высокая загрязненность границ аустенитных зерен зоны перегрева выделениями МА-фаз в комплексно легированной стали, а также большее количество мартенсита в структурно-фазовом составе оказывает негативное влияние на сопротивление стали хрупкому разрушению во всем диапазоне исследованных скоростей охлаждения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang Ying-qiao, Zhang Han-qian, Li Iin-fu, Liu Weiruing. Effect of Heat Input on Microstructure and Toughness of Coarse Grain Heat Affected Zone in Nb Microalloyed HSLA Steels // *J. Iron and Steel Research International*. 2009. V. 16. № 5. P. 73–80.
2. Уткин И.Ю., Усков Д.П., Франтов И.И., Лонгинов А.М., Мозговой А.В., Домов Д.В. Освоение новой композиции легирования стали для производства линейных труб классов прочности K52–K55 // *Металлург*. 2015. № 11. С. 105–109.
3. Procaro J.R., Melfi T. Weld metal alloy systems for seam welding of niobium micro-alloyed pipe steels. / *Proceeding of the International Seminar on Welding of High Strength Pipeline Steels. Held in Araxa, MG, Brasil, 27–30 November 2011*. P. 110–121.
4. Chen Y.T., Guo A.M., Wu L.X., Zeng J., Li P.H. Microstructure and mechanical property development in the simulated heat affected zone of V treated HSLA steels // *Acta Met. Sin. (Engl. Lett.)*. 2006. V. 19. № 1. P. 57–67.
5. Степанов П.П., Зикеев В.Н., Эфрон Л.И., Франтов И.И., Морозов Ю.Д. Улучшение свариваемости для толстостенных газопроводных труб большого диаметра путем оптимизации химического состава // *Металлург*. 2010. № 11. С. 62–67.
6. Aimin Guo, Misra R.D.K., Jibin Liu, Ling Chen, Xinlai He, Jansto S.J. An analysis of the microstructure of the heat-affected zone of an ultra-low carbon and niobium-bearing acicular ferrite steel using EBSD and its relationship to mechanical properties // *Mater. Sci. Eng. A*. 2010. V. 527. P. 6440–6448.
7. Шоршоров М.Х., Чернышова Т.А., Красовский А.И. Испытания металлов на свариваемость. М.: *Металлургия*, 1972. 240 с.
8. Борцов А.Н., Шабалов И.П., Величко А.А., Ментюков К.Ю., Уткин И.Ю. Особенности многоэлектродной сварки под слоем флюса при производстве высокопрочных толстостенных труб // *Металлург*. 2013. № 4. С. 69–76.
9. Ефименко Л.А., Елагина О.Ю., Вышемирский Е.М., Капустин О.Е., Мурадов А.В., Прыгаев А.К. Традиционные и перспективные стали для строительства магистральных газопроводов. М.: *Логос*, 2011. 316 с.
10. Ефименко Л.А., Капустин О.Е., Уткин И.Ю., Деркач А.П., Шапов Е.М., Бегунов И.А., Горский А.И. Особенности формирования структуры и механических свойств металла сварного соединения при лазерной сварке неповоротных стыков труб // *Сварочное производство*. 2018. № 10. С. 18–24.
11. ГОСТ 6996-66. Сварные соединения. Методы определения механических свойств. М.: *Издательство стандартов*. 64 с.
12. ГОСТ 5639-82. Методы выявления и определения величины зерна. М.: *Издательство стандартов*. 38 с.
13. Сыч О.В., Круглова А.А., Счастливец В.М., Табачикова Т.И., Яковлева И.Л. Влияние ванадия на дисперсионное упрочнение при отпуске высокопрочной трубной стали с различной исходной структурой // *ФММ*. 2016. Т. 117. № 12. С. 1321–1331.
14. СТО Газпром 2-4.1-713-2013. Технические требования к трубам и соединительным деталям: стандарт организации: введен 2013-02-11 — Москва: *ОАО “Газпром”*, 2014. 146 с.
15. Урцев В.Н., Корнилов В.Л., Шмаков А.В., Краснов М.Л., Степанов П.А., Платов С.И., Мокшин Е.Д., Урцев Н.В., Счастливец В.М., Разумов И.К., Горностырев Ю.Н. Формирование структурного состояния высокопрочной низколегированной стали при горячей прокатке и контролируемом охлаждении // *ФММ*. 2019. Т. 120. № 12. С. 1335–1344.
16. Maalekian M., Radis R., Militzer M., Moreau A., Poole W.J. In situ measurement and modelling of austenite grain growth in a Ti/Nb microalloyed steel // *Acta Mater*. 2012. V. 60. P. 1015–1026.
17. Эфрон Л.И. *Металловедение в “большой” металлургии Трубные стали*. М.: *Металлургиздат*, 2012. 694 с.
18. Горбачёв И.И., Пасынков А.Ю., Попов В.В. Прогнозирование размера аустенитного зерна микролегированных сталей на основе моделирования эволю-

- ции карбонитридных выделений // ФММ. 2015. Т. 116. № 11. С. 1184–1191.
19. Медина С.Ф., Валлес П., Джессика Кальво, Хосе М. Кабрера. Зарождение и рост выделений в микрелегированной ванадием стали: физическая теория и экспериментальные результаты // ФММ. 2020. Т. 121. № 1. С. 37–47.
20. Терещенко Н.А., Табатчикова Т.И., Яковлева И.Л., Маковецкий А.Н., Шандер С.В. Влияние структуры на статическую трещиностойкость и характер разрушения сварных соединений из трубных сталей класса прочности К60 // ФММ. 2017. Т. 118. № 7. С. 743–751.
21. Barbaro F.J., Zhu Z., Kuzmikova L., Li H. and Gray J.M. Steel alloy designs for control of weld heat affected zone properties. /Fundamentals and Applications of Mo and Nb Alloying in High Performance Steels – Volume 2. Edited by Hardy Mohrbacher. CBMM, IMOА and TMS, 2015. P. 161–177.
22. Yu Gu, Peng Tian, XuWang, Xiu-lin Han, Bo Liao, Furен Xiao. Non-isothermal prior austenite grain growth of a high-Nb X100 pipeline steel during a simulated welding heat cycle process // Mater. Design 2016. V. 89. P. 589–596.
23. Stallybrass C., Konrad J. and Meuser H. The effect of low levels of molybdenum in high strength linepipe steels. / Fundamentals and Applications of Mo and Nb Alloying in High Performance Steels – Volume 2. Edited by Hardy Mohrbacher. CBMM, IMOА and TMS, 2015. P. 125–140.
24. Fang Bai, Hongsheng Ding, Lige Tongb, Liqing Pan. Microstructure and properties of the interlayer heat-affected zone in X80 pipeline girth welds // Progress in Natural Science: Materials International. 2020. V. 30. P. 110–117.

## ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.715:539.434

### СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СПЛАВА Al–1% Ca–0.5% Fe–0.25% Si–0.5% Zr, ПОЛУЧЕННОГО ЛИТЬЕМ В ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЙ КРИСТАЛЛИЗАТОР

© 2021 г. Н. О. Короткова<sup>а, \*</sup>, С. О. Черкасов<sup>а</sup>, В. Н. Тимофеев<sup>б</sup>, А. А. Аксенов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>НИТУ “МИСиС”, Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049 Россия

<sup>б</sup>Сибирский федеральный университет, просп. Свободный, 79/10, Красноярск, 660041 Россия

\*e-mail: kruglova.natalie@gmail.com

Поступила в редакцию 02.12.2020 г.

После доработки 29.01.2021 г.

Принята к публикации 09.02.2021 г.

Проведен анализ структуры, механических свойств и электросопротивления холоднокатаной проволоки из сплава Al–1% Ca–0.5% Fe–0.25% Si–0.5% Zr, получаемого методом литья в электромагнитный кристаллизатор. Объектом сравнения являлась термостойкая проволока из сплава Al–7% РЗМ (01417), разработанного для гранульной технологии порошковой металлургии (RS/PM). Показано, что добавка кальция в присутствии железа и кремния позволяет получить фазовый состав, обеспечивающий термическую стабильность при нагреве до 300°C включительно.

*Ключевые слова:* проводниковые алюминиевые сплавы, удельное электросопротивление, термомеханическая обработка, микроструктура, механические свойства

DOI: 10.31857/S0015323021060061

#### ВВЕДЕНИЕ

Одним из ведущих направлений развития авиастроения является снижение веса авиатехники. По данным [1, 2], вес бортовой кабельной сети (БКС) авиаконструкций составляет ~20–25% от общего веса. При этом использование алюминиевых проводов вместо медных позволяет снизить вес БКС до 30% [3–5]. Все это делает алюминий весьма привлекательным материалом для обеспечения электротехнических нужд авиации.

Условия эксплуатации бортовых проводов предусматривают их нагревы до 250°C. Поскольку температура рекристаллизации нелегированного алюминия (типа А7Е) ниже 250°C [6], то задача повышения термической стабильности провода при сохранении уровня электрической проводимости является актуальной. В работах [7, 8] под руководством Добаткина был предложен способ повышения термостойкости алюминия за счет введения добавок редкоземельных металлов (РЗМ, в основном, Се и La). Данный подход нашел реализацию в составе сплава Al–7% РЗМ (01417 по ТУ 1-809-1038-96), получаемого по гранульной технологии с последующими операциями порошковой металлургии (технология RS/PM).

Ввиду сложности исполнения технологии RS/PM предприятием “НПЦ Магнитной гидродинамики” для производства слитков с мелкодисперсной структурой был предложен способ

литья в электромагнитный кристаллизатор (технология ЭМК) [9]. Технология ЭМК обеспечивает скорости охлаждения литой заготовки, сопоставимые со скоростями при технологии RS/PM. В частности, сравнительный анализ электропроводности и прочности волооченой проволоки из сплава 01417 [10], полученного по технологии RS/PM и технологии ЭМК, показал сопоставимые значения.

В то же время оценка свойств электропроводности, прочности и термостойкости, проведенная в [11] в условиях моделирования процесса непрерывного литья и прокатки для сплава состава Al–0.5% Ca–0.5% Fe–0.25% Si–0.2% Zr–0.1% Sc, показала сбалансированное сочетание этих характеристик. Результаты исследования, приведенные в работе [12], показали, что наличие в сплаве 4 мас. % Ca, 1 мас. % Fe и 0,6 мас. % Si позволяет реализовать тип структуры аналогичный структуре сплава 01417 за счет образования дисперсной эвтектики (Al) + Al<sub>4</sub>Ca + Al<sub>10</sub>CaFe<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>CaSi<sub>2</sub>. Стоит отметить, что использование кальция в качестве легирующей добавки положительно сказывается на снижении общей плотности сплава. А наноразмерные дисперсоиды Al<sub>3</sub>Zr (L<sub>12</sub>), формирующиеся в процессе отжига, являются эффективными антирекристаллизаторами за счет торможения движения дислокаций [13–16].

По совокупности приведенных аспектов была сформулирована цель настоящей работы: прове-

**Таблица 1.** Фактический химический состав экспериментального сплава AlKЖЦр

Элемент	Содержание, мас. %
Ca	0.81 ± 0.02
Fe	0.48 ± 0.03
Si	0.24 ± 0.02
Zr	0.46 ± 0.05
Al	Основа

дение сравнительного анализа электропроводности, прочности и термостойкости проволоки из сплава на базе системы Al–Ca–Fe–Si–Zr, производимого по технологии ЭМК, и сплава 01417, получаемого по технологии RS/PM.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Объектом исследования являлся сплав AlKЖЦр расчетного состава Al–1% Ca–0.5% Fe–0.25% Si–0.5% Zr в виде литого прутка диаметром 8 мм, полученного по технологии ЭМК. Поскольку в сплаве 01417 содержится около 9 об. % эвтектической фазы при реализации технологии RS/PM [17], то выбор состава сплава AlKЖЦр определялся ранее полученными результатами по диаграмме состояния Al–Ca–Fe–Si [18, 19] и из расчета суммарной доли вторых фаз около 5 об. % с увеличением доли Al<sub>4</sub>Ca в эвтектике [11]. Добавка Zr задана на уровне предельной растворимости элемента при применяемой скорости охлаждения слитка [20–22]. Фактический состав сплава приведен в табл. 1. Сплав приготавливали на базе алюминия марки А85 ГОСТ 11609–2001. Анализ фазового состава производили с помощью программного обеспечения Thermo-Calc (база TTAL5).

Далее из литого прутка холодной прокаткой на вальцах ВЭМ 3М была получена проволока с квадратным сечением 1 × 1 мм. Проволоку подвергали одноступенчатой термической обработке с целью оценки термической стабильности, а также отжигали по двухступенчатым режимам с целью образования в микроструктуре наноразмерных дисперсоидов Al<sub>3</sub>Zr (*L*<sub>12</sub>). Режимы обработки проволоки приведены в табл. 2.

Влияние температуры отжига на удельную электропроводность (далее УЭП) и твердость оценивали на литом образце и холоднокатаном листе толщиной 2 мм, полученном из литого прутка. Температурный диапазон отжигов находился в интервале 300–600 °С с шагом 50 °С и выдержкой 3 часа на каждой ступени. Величину УЭП оценивали методом вихревых токов на

**Таблица 2.** Режимы термообработки холоднокатаной проволоки из сплава AlKЖЦр

Обозначение	Режим отжига	
	Температура, °С	Время, ч
S0	холоднокатаное, исходное	
ST300	одноступенчатый отжиг	
	300	1
S400	двухступенчатый отжиг:	
	350	3
	400	3
	двухступенчатый отжиг:	
S450	350	3
	450	3

структуроскопе ВЭ-26НП по методике ГОСТ Р ИСО 15549–2009. Значения удельного электросопротивления (*УЭС*) рассчитывали, как обратную величину от удельной электропроводности. Измерение твердости производили на микротвердомере Metkon DURALINE MH-6 при нагрузке – 1 Н, времени теста – 10 с по методике ГОСТ 2999–75.

Микроструктуру слитков и листов изучали на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 SBH (СЭМ) с использованием энергодисперсионной приставки для микроанализа (MPCA) X-Act Oxford Instruments. Механические испытания холоднокатаной проволоки сечением 1 мм<sup>2</sup>, полученной из литого прутка, проводили на испытательной машине Zwick Roell Z250 по методике ГОСТ 10446–80. Значения удельного электросопротивления проволоки получены с помощью миллиметра GOM-804 по методике ГОСТ 7229–76.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Микроструктура литого прутка характеризуется тонкими прожилками эвтектики по границам дендритных ячеек алюминиевого твердого раствора (Al) (рис. 1а).

Наличие первичных кристаллов Al<sub>3</sub>Zr (*D*<sub>023</sub>) в структуре прутка не выявлено. Параметр дендритной ячейки (*d*) составил 2.30 ± 0.07 мкм, что соответствует скорости охлаждения *V*<sub>с</sub> ~ 10<sup>3</sup>–10<sup>4</sup> К/с согласно [23]. Расчет фазового состава в условиях метастабильного равновесия по цирконию сплава AlKЖЦр в сравнении со сплавом АК0.5Ж [11] выявил рост долей двух фаз – Al<sub>4</sub>Ca и Al<sub>3</sub>Zr (*L*<sub>12</sub>) (табл. 3). Поскольку в сплаве Al–0.5% Fe–0.2% Si–0.2% Zr–0.1% Sc [11] установлено наличие фаз

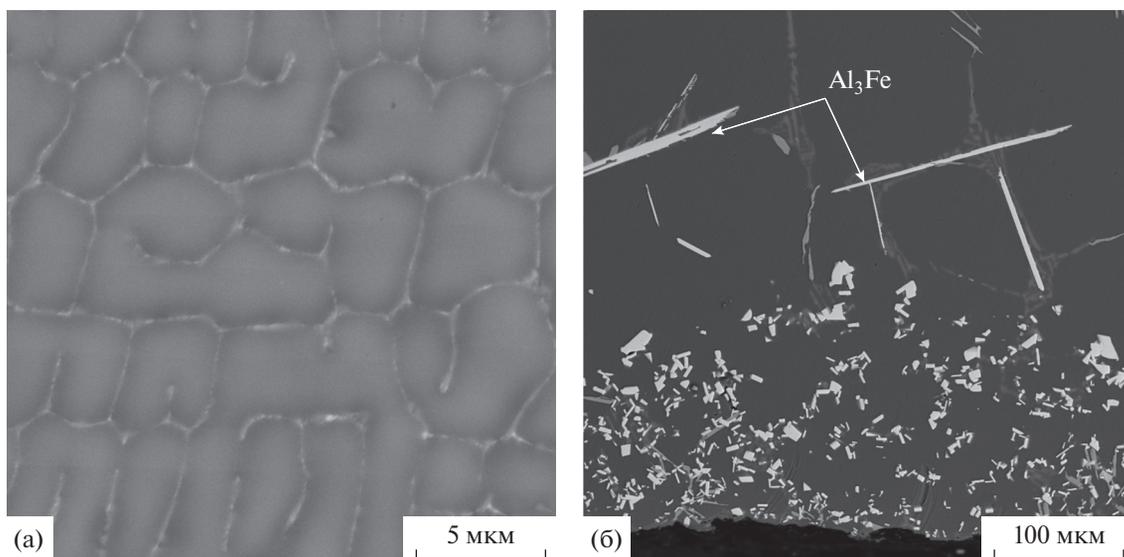


Рис. 1. Микроструктура сплава А1КЖЦр (СЭМ): а – исходное состояние (литой пруток), б – медленное охлаждение.

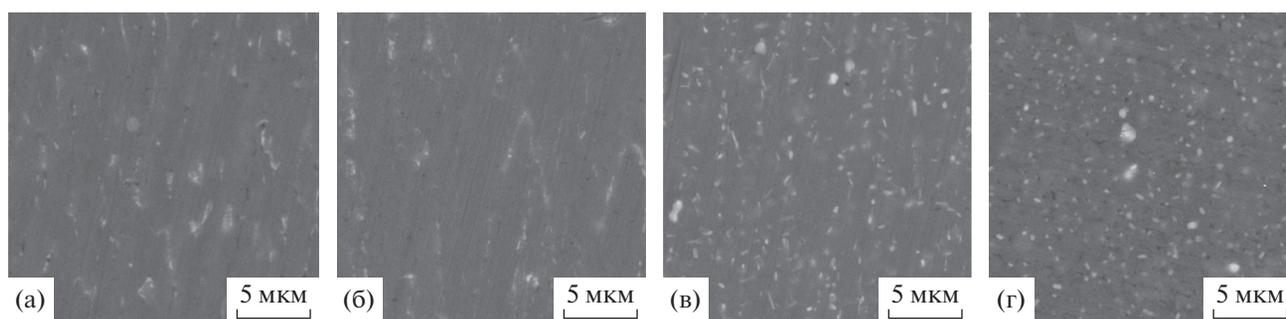


Рис. 2. Микроструктура (СЭМ) холоднокатаного сплава (листа толщиной 2 мм) в исходном состоянии (а) и после отжига при температурах: 400 (б), 500 (в), 600°С (г).

$Al_4Ca$ ,  $Al_{10}CaFe_2$  и  $Al_2CaSi_2$  ожидаема реализация в структуре сплава А1КЖЦр данных соединений в составе эвтектики. Анализ структуры медленно закристаллизованного сплава А1КЖЦр (рис. 1б) показал огрубление структурных составляющих, а также выявил наличие соединения  $Al_3Fe$  игольчатой морфологии. Согласно [18, 24] изменение фазового

состава обусловлено подавлением перитектической реакции  $L + Al_3Fe \rightarrow (Al) + Al_{10}CaFe_2 + Al_2CaSi_2$ .

Анализ изменений в микроструктуре в процессе отжига листа показал, что при 400°С имеет место частичная фрагментация частиц (рис. 2б), выявляемая при сравнении с исходной структурой холоднокатаного сплава (рис. 2а) При температу-

Таблица 3. Фазовый состав экспериментального сплава А1КЖЦр и сплава АК0.5Ж [11] при температуре 300°С

Сплав	Массовая доля ( $Q_m$ ) вторых фаз				Суммарная объемная доля вторых фаз ( $\Sigma Q_v$ )
	$Al_4Ca$	$Al_2CaSi_2$	$L1_2$	$Al_{10}CaFe_2$	
А1КЖЦр	1.66	0.64	0.91	1.98	4.74
АК0.5Ж	0.46	0.70	0.52	2.07	3.24

ре отжига 500°C (рис. 2в) наблюдается сфероидизация интерметаллидов кальций-содержащих фаз ( $Al_4Ca$ ,  $Al_{10}CaFe_2$ ,  $Al_2CaSi_2$ ). При 600°C (рис. 2г) имеет место общее огрубление структуры за счет роста частиц, прежде всего  $Al_{10}CaFe_2$ , идентифицируемых методом МРСА.

На образцах из литого прутка и холоднокатаного листа экспериментального сплава также были получены значения УЭС и твердости после отжигов в температурном интервале 300–600°C. Поскольку определение УЭС для литого образца ограничено возможностями измерительного прибора, удельное электросопротивление анализировали только в холоднокатаном сплаве. Анализ значений УЭС в зависимости от режима отжига (рис. 3) выявил снижение значений после 350°C, что вызвано процессом распада (Al) по Zr. При температуре отжига 450°C УЭС составляет 30.9 нОм м, минимальное значение – 30.0 нОм м достигается в результате отжига при 500°C. После отжига при 550°C эта величина составляет 30.3 нОм м. Полученные значения после отжига при 450°C говорят о стабильности фазового состава при высоких температурах. Общий разброс значений невелик и составляет 9.4 нОм м.

Анализ зависимостей твердости литого и деформированного сплава от температуры отжига выявил интересное соотношение: деформационное упрочнение холоднокатаного листа (с разницей в ~30 HV относительно литого сплава) сохраняется до 300°C включительно. Поскольку данная температура недостаточна для прохождения распада (Al) по Zr, такой эффект можно объяснить отсутствием структурных изменений эвтектических фаз при нагреве, и можно говорить об их термической стабильности. Незначительное колебание значений при 350°C, вероятно, обусловлено процессом образования зон Гинье–Престона и предвыделений [25, 26], характерных для начала распада (Al) по Zr. При температуре свыше 450°C для холоднокатаного листа характерно разупрочнение, что объясняется процессами изменения микроструктуры, описанными выше, изменением модификации частиц фазы  $Al_3Zr$  с  $L1_2$  на  $D0_{23}$  [25, 26] и далее закономерно протекающим процессом рекристаллизации [16, 19]. Литой сплав также демонстрирует стабильность значений твердости до температуры 350°C. Затем при температуре отжига 450°C, соответствующей максимальной скорости распада (Al) по Zr, твердость достигает максимума (~60 HV). Отжиг при температуре выше 450°C приводит к разупрочнению, что вызвано огрублением структуры за счет формоизменения и роста частиц. Примечательно, что при температуре отжига 450°C значения HV для прутка и для листа практически одинаковы. Поскольку при этой

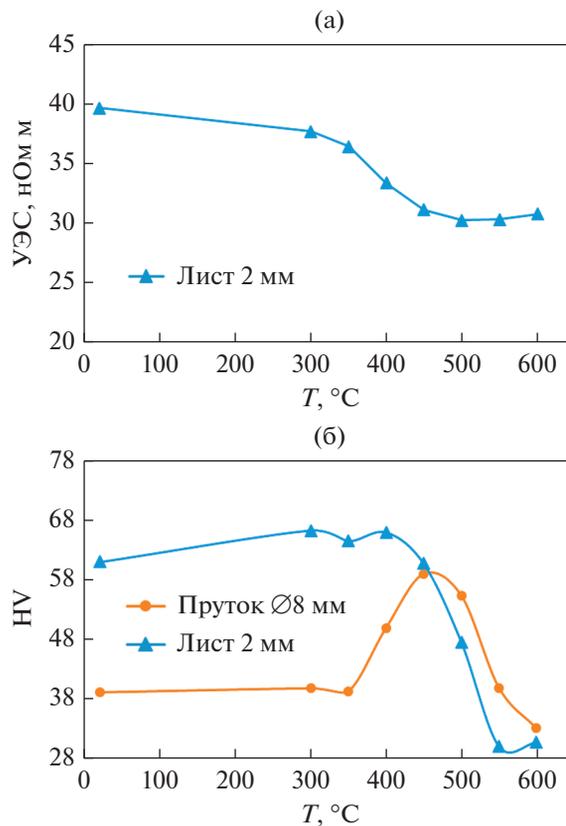


Рис. 3. Влияние температуры отжига на удельное электросопротивление (а) и твердость (б) экспериментальных образцов из сплава AlKЖЦр.

температуре происходит фрагментация Ca-содержащих частиц (рис. 2а–2в), и следовало бы ожидать процесса движения дислокаций, то вероятно при этой температуре основную роль выполняют дисперсоиды  $Al_3Zr$  ( $L1_2$ ), сохраняющие размер около 10 нм [6, 16].

Основываясь на полученном в процессе отжигов эффекте упрочнения, термостойкости, а также показателях УЭС холоднокатаного листа и литого прутка (рис. 3) была определена дальнейшая схема получения проволоки. Схема термомеханической обработки состояла в получении холоднокатаной проволоки сечением 1 мм<sup>2</sup> (степень обжатия 98%) и проведении ступенчатых отжигов проволоки с целью выделения дисперсоидов  $Al_3Zr$  ( $L1_2$ ) из (Al) (табл. 2) [6, 13]. Результаты механических испытаний на одноосное растяжение, а также полученные значения электросопротивления проволоки в исходном состоянии, после ступенчатых отжигов приведены в табл. 4. Объектом сравнения являлась холоднокатаная проволока из сплава 01417, полученная по технологии RS/PM [7].

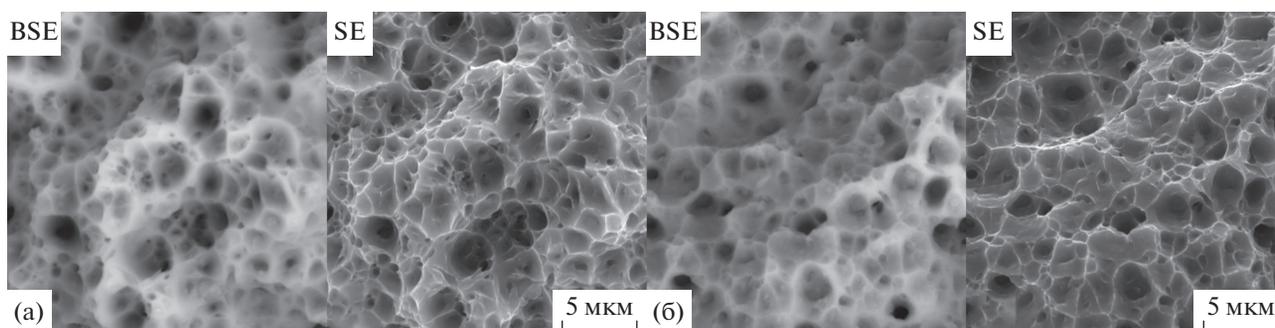
**Таблица 4.** Сравнение физико-механических свойств холоднокатаной проволоки из сплава А1КЖЦр и из сплава 01417 [7]

Сплав	Состояние	Механические свойства		Физические свойства	
		$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	УЭС, мкОм м	%, IACS
А1КЖЦр	S0 (холоднокатаное)	268 ± 2	2.9 ± 0.7	0.044 ± 0.001	39
	ST300	276 ± 5	1.1 ± 0.4	—	—
	S400	198 ± 7	3.1 ± 0.5	0.035 ± 0.002	49
	S450	180 ± 2	3.5 ± 0.5	0.032 ± 0.001	54
01417 RS/PM	холоднокатаное	180–230	2.5–4.6	0.031–0.032	56–54

Как видно из табл. 4, холоднокатаная проволока (S0) из экспериментального сплава А1КЖЦр обладает более высоким пределом прочности и сопоставимой пластичностью по сравнению с проволокой из сплава 01417 в аналогичном состоянии. Низкие значения удельного электросопротивления для проволоки из сплава А1КЖЦр в состоянии S0 обусловлены, прежде всего, цирконием, растворенным в твердом растворе алюминия. Последующая термическая обработка позволяет существенно снизить удельное электросопротивление до уровня УЭС сплава 01417. Двухступенчатый отжиг по режиму S400 снижает предел прочности на 60 МПа, при неизменной пластичности. А отжиг по режиму S450 снижает прочность до 180 МПа, при росте абсолютного значения пластичности и электропроводности (как обратной величине электросопротивления). Полученные результаты показывают, что обработка проволоки из сплава А1КЖЦр по режиму S450 позволяет достичь уровня свойств сопоставимого со свой-

ствами проволоки из сплава 01417. Фрактограммы проволоки в исходном состоянии (S0) и состоянии S450 демонстрируют вязкие мелкоячеистые изломы (рис. 4). Изломы проволоки образованы при осевом растяжении и имеют локальное утонение (шейку) в месте наибольшей локализации деформации.

Особого внимания заслуживают значения механических свойств экспериментальной проволоки после одноступенчатого отжига при 300°C (ST300). Поскольку при данной температуре цирконий не оказывает своего влияния [6, 17], то полученный эффект может быть обусловлен только устойчивостью к нагревам структурных составляющих эвтектического происхождения. Данные значения демонстрируют возможность получения термически стабильного проводникового материала на базе системы Al–Ca–Fe–Si, что влечет за собой дополнительное преимущество в экономических показателях.



**Рис. 4.** Фрактограммы холоднокатаной проволоки сечением 1 мм<sup>2</sup> из сплава А1КЖЦр после испытания на разрыв (СЭМ): а) исходное состояние (S0), б) S450 (см. табл. 2). BSE – детектор обратно отраженных электронов, SE – детектор вторичных электронов.

## ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние температуры отжига на структуру, удельное электросопротивление и твердость холоднокатаного листа из сплава Al–1% Ca–0.5% Fe–0.25% Si–0.5% Zr, полученного из прутка, отлитого по технологии литья в электромагнитный кристаллизатор. Установлено, что отжиг снижает электросопротивление и при 450°C оно составляет 0.031 мкОм м. Значения твердости для листа остаются высокими и практически не меняются до 450°C.

2. Экспериментальным путем установлено, что холоднокатаная проволока из сплава Al–1% Ca–0.5% Fe–0.25% Si–0.5% Zr, полученного с применением технологии литья в электромагнитный кристаллизатор, обладает более высоким пределом прочности, сопоставимой пластичностью по сравнению с проволокой из сплава Al–7% РЗМ, полученного по технологии RS/PM. Однако высокое электросопротивление материала за счет растворенного циркония требует проведения термической обработки.

3. Показано, что достичь сопоставимого со сплавом Al–7% РЗМ уровня свойств прочности, электропроводности и пластичности на проволоке из сплава Al–1% Ca–0.5% Fe–0.25% Si–0.5% Zr позволяет двухступенчатый отжиг при температурах 350 и 450°C с выдержкой 3 ч на каждой ступени.

4. Установлено, что за счет образования Ca-содержащих фаз эвтектического происхождения возможно обеспечение термической стабильности сплава до 300°C включительно. Это позволяет рассматривать систему Al–Ca–Fe–Si в качестве перспективной для разработки проводниковых экономнолегированных термостойких сплавов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-00239).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Егер С.М., Матвеев А.М., Шаталов И.А.* Основы авиационной техники. 2-е изд. Под ред. И.А. Шаталова. М.: Изд-во МАИ, 1999. 576 с.
2. *Avdulov A.A., Sergeev N.V., Gudkov I.S., Timofeev V.N., Gorokhov Yu.V., Avdulova Yu.S.* Wire production development of special aluminum alloys based on electromagnetic mold casting method and continuous extrusion process known as conform // *J. Sib. Fed. Univ. Eng. technol.* 2017. V. 10(1). P. 85–94. <https://doi.org/10.17516/1999-494X-2017-10-1-85-94>
3. Технический справочник: Кабели, провода, материалы для кабельной индустрии. 3-е изд. М.: НКП “Эллипс”, 2006. 360 с.
4. *Вульф Б.К., Ромадин К.П.* Авиационное материаловедение. 3-е изд. М.: Машиностроение, 1967. 422 с.

5. *Матвеев Ю.В., Гаврилова В.П., Баранов В.В.* Легкие проводниковые материалы для авиапродов // *Кабели и провода.* 2006. № 5. С. 22–23.
6. *Belov N.A., Alabin A.N., Prokhorov A.Y.* The influence that a zirconium additive has on the strength and electrical resistance of cold-rolled aluminum sheets. // *Russ. J. Non-ferrous Met.* 2009. V. 50. P. 357–362. <https://doi.org/10.3103/S1067821209040099>
7. *Добаткин В.И., Елагин В.И., Федоров В.М.* Быстро-закристаллизованные алюминиевые сплавы. М.: ВИЛС, 1995. 341 с.
8. *Добаткин В.И., Елагин В.И., Федоров В.М.* Гранулируемые алюминиевые сплавы с особыми физическими свойствами // *Авиационная промышленность.* 1990. № 7. С. 55–57.
9. *Первухин М.В., Тимофеев В.Н.* Современные электротехнологии для производства высококачественных алюминиевых сплавов. Красноярск: СФУ, 2015. 155 с.
10. *Korotkova N.O., Belov N.A., Timofeev V.N., Motkov M.M., Cherkasov S.O.* Influence of heat treatment on the structure and properties of an Al–7% REM conductive aluminum alloy casted in an electromagnetic crystallizer // *Phys. Met. Metal.* 2020. V. 121. № 2. P. 182–188. <https://doi.org/10.1134/S0031918X2002009X>
11. *Korotkova N.O., Belov N.A., Avksentieva N.N., Aksenov A.A.* Effect of calcium additives on the phase composition and physicomechanical properties of a conductive alloy Al–0.5% Fe–0.2% Si–0.2% Zr–0.1% Sc // *Phys. Met. Metal.* 2020. V. 121. № 1. P. 95–101. <https://doi.org/10.1134/S0031918X20010093>
12. *Belov, N.A., Akopyan, T.K., Korotkova, N.O., Naumova E.A., Pesin A.M., Letyagin N.V.* Structure and properties of Al–Ca(Fe, Si, Zr, Sc) wire alloy manufactured from as-cast billet // *JOM.* 2020. V. 72. P. 3760–3768. <https://doi.org/10.1007/s11837-020-04342-x>
13. *Çadırlı E., Tecer H., Sahin M., Yılmaz E., Kirındı T., Gündüz M.* Effect of heat treatments on the microhardness and tensile strength of Al–0.25 wt % Zr alloy // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 632. P. 229–237. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.193>
14. *Orlova T.S., Mavlyutov A.M., Latynina T.A., Ubyivovk E.V., Murashkin M.Y., Schneider R., Gerthsen D., Valiev R.Z.* Influence of severe plastic deformation on microstructure strength and electrical conductivity of aged Al–0.4Zr (wt %) alloy // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2018. V. 55. P. 92–101. <https://doi.org/10.1515/rams-2018-0032>
15. *Yuan W., Liang Zh.* Effect of Zr addition on properties of Al–Mg–Si aluminum alloy used for all aluminum alloy conductor // *Mater. Des.* 2011. V. 32 № 8–9. P. 4195–4200. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.04.034>
16. *Knipling K.E., Dunand D.C., Seidman D.N.* Precipitation evolution in Al–Zr and Al–Zr–Ti alloys during isothermal aging at 375–425°C // *Acta Mater.* 2008. V. 56. P. 114–127. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.09.004>

17. *Belov N.A., Alabin A.N., Teleuova A.R.* Comparative analysis of alloying additives as applied to the production of heat-resistant aluminum-base wires // *Met. Sci. Heat. Treat.* 2012. V.53. P. 455–459. <https://doi.org/10.1007/s11041-012-9415-5>
18. *Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T.K., Doroshenko V.V.* Phase Diagram of the Al–Ca–Fe–Si system and its application for the design of aluminum matrix composites // *JOM.* 2018. V. 70. P. 2710–2715. <https://doi.org/10.1007/s11837-018-2948-3>
19. *Белов Н.А., Наумова Е.А., Акопян Т.К.* Эвтектические сплавы на основе алюминия: новые системы легирования. М.: Руда и Металлы, 2016. 256 с.
20. *Brubak J.P., Eftestol B., Ladiszlaldesz F.* Aluminium alloy, a method of making it and an application of the alloy. Patent US 5067994. Publication: 1991–11–26.
21. *Kenichi S., Kazuhisa Y., Yasumasa H., Takasi K., Minoru Y.* High conductive heat-resistant aluminum alloy. Patent US 4402763. Publication: 1983–09–06.
22. *Jabłoński M., Knych T.A., Smyrak B.* New aluminium alloys for electrical wires of fine diameter for automotive industry // *Arch. Metall. Mater.* 2009. V. 54. № 3. P. 671–676. [https://www.researchgate.net/publication/263734063\\_New\\_aluminium\\_alloys\\_for\\_electrical\\_wires\\_of\\_fine\\_diameter\\_for\\_automotive\\_industry](https://www.researchgate.net/publication/263734063_New_aluminium_alloys_for_electrical_wires_of_fine_diameter_for_automotive_industry).
23. *Телеуов В.В.* Фундаментальная закономерность изменения структуры при кристаллизации алюминиевых сплавов с разной скоростью охлаждения // *Технология легких сплавов.* 2015. № 2. С. 13–18.
24. *Belov N.A., Naumova E.A., Ilyukhin V.D., Doroshenko V.V.* Structure and mechanical properties of Al–6% Ca–1% Fe alloy foundry goods, obtained by die casting // *Tsvet. Met.* 2017. V. 3. P. 55–61. <https://doi.org/10.17580/tsm.2017.03.11>
25. *Lefebvre W., Danoix F., Hallem H., Forbord B., Bostel A., Marthinsen K.* Precipitation kinetic of Al<sub>3</sub>(Sc, Zr) dispersoids in aluminium // *J. Alloys Compd.* 2009. V. 470. P. 107–110. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.02.043>
26. *Clouet E., Barbu A., Lae L., Martin G.* Precipitation kinetics of Al<sub>3</sub>Zr and Al<sub>3</sub>Sc in aluminum alloys modeled with cluster dynamics // *Acta Mater.* 2005. V. 53. P. 2313–2325. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.01.038>