

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 123, номер 2, 2022

---

---

## Теория металлов

Изменение барических зависимостей теплофизических свойств при изменении размера нанокристалла ниобия

*С. П. Крамынин*

119

---

## Электрические и магнитные свойства

Взаимосвязь зарядовой и вихревой подсистем в анизотропном электронно-легированном сверхпроводнике  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$

*А. С. Клепикова, О. Е. Петухова, М. Р. Попов, Н. Г. Шелушинина, Т. Б. Чарикова*

126

Динамическая магнитная проницаемость композитных сред с несферическими ферромагнитными частицами

*Д. В. Перов, А. Б. Ринкевич*

151

Магнитные гистерезисные свойства и микроструктура высококоэрцитивных магнитов (Nd,Dy)–Fe–B с концентрацией Dy до 10 вес. % и низким содержанием кислорода

*Д. Ю. Василенко, А. В. Шитов, А. Г. Попов, В. С. Гавико, Д. Ю. Братушев, К. И. Подкорытов, О. А. Головня*

158

---

## Структура, фазовые превращения и диффузия

Механосинтезированный композит  $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x/\text{Ti}_2\text{AlC}$ : фазовый анализ, микроструктура, свойства

*М. А. Еремина, С. Ф. Ломаева, В. В. Тарасов*

169

Распределение атомов легирующих элементов между частицами  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз в жаропрочном никелевом сплаве

*Л. Б. Бер, С. В. Рогожкин, А. А. Хомич, А. Г. Залужный*

177

---

## Прочность и пластичность

Пластическая деформация меди и ее сплавов при воздействии наносекундным ультрафиолетовым лазерным импульсом

*Т. В. Малинский, В. Е. Рогалин, В. А. Ямщиков*

192

Обобщенный критерий Мизеса как инструмент для определения прочностных свойств гексагональных материалов

*А. Г. Кесарев, А. М. Власова*

200

Особенности формирования механических свойств в процессе среднетемпературной пластической деформации облученного нейтронами армко-железа

*М. С. Мережко, Д. А. Мережко, К. В. Цай*

207

---

## Поправка

Поправка к статье

214

Поправка к статье

215

Поправка к статье

216

---

---



## ИЗМЕНЕНИЕ БАРИЧЕСКИХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ РАЗМЕРА НАНОКРИСТАЛЛА НИОБИЯ

© 2022 г. С. П. Крамынин\*

*Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского федерального исследовательского центра РАН,  
ул. М. Ярагского, 94, Махачкала, Республика Дагестан, 367015 Россия*

*\*e-mail: kraminin@mail.ru*

Поступила в редакцию 07.10.2021 г.

После доработки 18.10.2021 г.

Принята к публикации 21.10.2021 г.

На основе RP-модели нанокристалла с использованием парного межатомного потенциала взаимодействия Ми–Леннард–Джонса с единых позиций рассчитаны изменения как уравнения состояния, так и теплофизических свойств нанокристалла ниобия при уменьшении его размера. Расчеты барических зависимостей теплофизических свойств выполнены вдоль изотерм 300 и 3000 К. Изучена зависимость температуры плавления и ее производной по давлению при изменении размера и формы нанокристалла ниобия.

*Ключевые слова:* ниобий, нанокристалл, размерные зависимости, уравнение состояния, температура плавления

DOI: 10.31857/S0015323022020061

### ВВЕДЕНИЕ

Ниобий широко используется в промышленности, технике, а также в атомной энергетике. Но в литературе очень мало данных о барических зависимостях его теплофизических свойств. Исследования барических зависимостей свойств макрокристалла Nb были проведены нами в работе [1], где было показано хорошее согласие с имеющимися в литературе экспериментальными и теоретическими данными. По барическим зависимостям теплофизических свойств макрокристалла Nb есть только одна теоретическая работа [2]. Барическая зависимость температуры плавления макрокристалла представлена только в одной работе [3]. Для нанокристалла ниобия барические зависимости теплофизических свойств и температуры плавления в литературе отсутствуют. По этим причинам в данной работе проведено исследование эволюции барических зависимостей данных свойств при переходе от макро-, к нанокристаллу ниобия. В частности, изучено изменение уравнения состояния, барической зависимости коэффициента теплового расширения, барической зависимости модуля упругости и др. Также представлены размерные зависимости указанных свойств, полученные вдоль различных изотерм.

### МЕТОДИКА РАСЧЕТА СВОЙСТВ

Предположим, что атомы взаимодействуют посредством парного четырех параметрического потенциала Ми–Леннард–Джонса, имеющего следующий вид:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[ a \left( \frac{r_0}{r} \right)^b - b \left( \frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (1)$$

где  $D$  и  $r_0$  – глубина и координата минимума потенциала соответственно,  $b > a > 1$  – численные коэффициенты.

Для расчетов свойств макрокристалла мы используем метод, который был применен нами в работе [1], а для изучения свойств нанокристалла мы используем формализм RP-модели, который изложен в работах [4, 5].

В рамках RP-модели нанокристалл со свободной поверхностью Гиббса имеет вид прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием, ограниченный гранями типа (100). Величина  $f = N_{ps}/N_{po}$  – это параметр формы, который определяется отношением числа атомов на боковом ребре  $N_{ps}$  к числу атомов на ребре основания  $N_{po}$ . Для стержневидной формы  $f > 1$ , для куба  $f = 1$ , для нанокристалла пластинчатой формы  $f < 1$ . Число атомов в нанокристалле, равно:  $N = fN_{po}^3/\alpha$ , из-

**Таблица 1.** Данные для базовых параметров макрокристалла Nb при н. у.

Свойство	Рассчитанное значение [1]	Литературные данные [1]
Молярный объем, $V_0$ , см <sup>3</sup> /моль	10.8	10.828
Температура Дебая, $\Theta$ , К	331.5	260–300
Модуль сжатия, $B_T$ , ГПа	145.1	144.2–174
Коэффициент теплового расширения, $\alpha_p$ , 10 <sup>-6</sup> К <sup>-1</sup>	20.6	20.8–23.9

меняется в пределах:  $2^3/\alpha \leq N \leq \infty$ , где  $\alpha = \pi/(6k_p)$ ,  $k_p$  – коэффициент упаковки структуры.

В рамках RP-модели среднее значение первого координационного числа  $k_n(N, f)$  зависит от размера ( $N$ ) и формы нанокристалла ( $f$ ) согласно выражению:

$$k_n(N, f) = k_n(\infty) \left[ 1 - Z_s(f) \left( \frac{\alpha^2}{N} \right)^{1/3} \right], \quad (2)$$

где  $k_n(\infty) = k_n(N = \infty)$  – координационное число для макрокристалла.

Функция формы:  $Z_s(f) = (1 + 2f)/(3f^{2/3})$ , достигает минимума, равного единице, при  $f = 1$ , т.е. при форме куба. Для пластинчатых ( $f < 1$ ) или стержневидных ( $f > 1$ ) форм значение  $Z_s(f)$  больше единицы. Поэтому функция  $k_n(f)^* = k_n(N, f)/k_n(\infty)$  при любом значении  $N$  имеет максимум при  $f = 1$ , т.е. для наиболее энергетически оптимальной – кубической, формы прямоугольного параллелепипеда. При этом структуру нанокристалла (характеризующую коэффициентом упаковки  $k_p$ ) полагаем неизменной:  $k_p = \text{const}$ .

Используя функцию (2) в формализме из работ [4, 5], можно рассчитать, как уравнение состояния, так и барические зависимости при любом размере и форме нанокристалла. Как было показано ранее в работах Магомедова RP-модель применима от  $N_{po} = 2$ , т.е. от  $N = 8$  до  $N = \infty$  [6].

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Для расчетов был взят кристалл ниобия (с массой атома  $m(\text{Nb}) = 92.906$  а. е. м.), который имеет объемно-центрированную кубическую (ОЦК) структуру:  $k_n(\infty) = 8$ ,  $k_p = 0.6802$  и  $\alpha = 0.76977$ . Для расчета свойств нанокристалла ниобия были использованы следующие параметры парного межатомного потенциала Ми–Леннард–Джонса (1) [1]:

$$\begin{aligned} r_0 &= 2.8648 \times 10^{-10} \text{ м}, \\ D/k_B &= 30\,200 \text{ К}, \quad a = 2.3, \quad b = 6.2. \end{aligned} \quad (3)$$

Параметры (3) были использованы нами при расчете барических зависимостей свойств макрокристалла ниобия в [1]. Стоит отметить, что в работе [1] подробно обсуждены вопросы примене-

ния потенциала (1) для расчета барических зависимостей свойств макрокристалла ниобия. Также в работе [1] проведено сравнение наших зависимостей с теоретическими расчетами других авторов и с экспериментальными данными. Результаты [1] показали хорошее совпадение с экспериментом для уравнения состояния и барических зависимостей свойств макрокристалла Nb. Данные для базовых параметров макрокристалла при нормальных условиях представлены в табл. 1.

В данной работе мы изучим эволюцию барических зависимостей коэффициента теплового расширения, модуля сжатия, удельной поверхностной энергии и температуры плавления при уменьшении размера нанокристалла ниобия вдоль различных изотерм.

Отметим, что в используемом нами формализме не учитываются ни вакансии, ни самодиффузия атомов, ибо как показано в [7], их влияние при сжатии кристалла становится пренебрежительно малым. Здесь так же, как и в [1, 4–7] не учитывается вклад в термодинамические параметры электронной подсистемы, ибо потенциал (1) описывает парное взаимодействие нейтральных атомов. Как было показано в [8, 9], погрешности, возникающие при расчете термодинамических свойств металла вследствие исключения из рассмотрения электронной подсистемы, пренебрежимо малы.

Рассчитанные на основе потенциала (1) с параметрами (3) две изотермические зависимости давления от нормированного объема ( $v/v_0 = (c/r_0)^3$ ) для ниобия показаны на рис. 1. Здесь  $c = (6k_p v/\pi)^{1/3}$  – расстояние между центрами ближайших атомов,  $v = V/N$  – удельный объем,  $V$  и  $N$  – объем и число атомов в нанокристалле, а  $v_0 = V_0/N_A$  – удельный объем при  $V = V_0$ , где  $N_A$  – число Авогадро.

На рис. 1 две нижние линии – изотермы  $T = 300$  К, две верхние линии – изотермы  $T = 3000$  К. Сплошные линии – расчеты для макрокристалла Nb, пунктирные – для нанокристалла из  $N = fN_{po}^3/\alpha = 83$  атомов ( $N_{po} = 4$  и  $f = 1$ ). На рис. 1 и далее, температура в 3000 К была выбрана, при проведении расчетов, для того, чтобы заметнее выделить “контраст” с температурой в 300 К. Уменьшение роста давления при переходе от макро- к нанокристаллу указывает на уменьше-

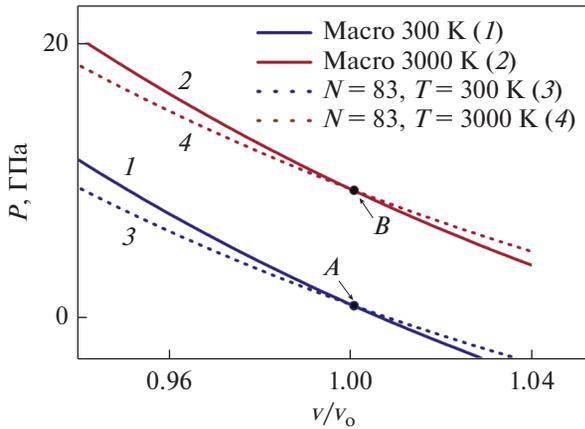


Рис. 1. Уравнение состояния для макро- и нанокристаллов ниобия.

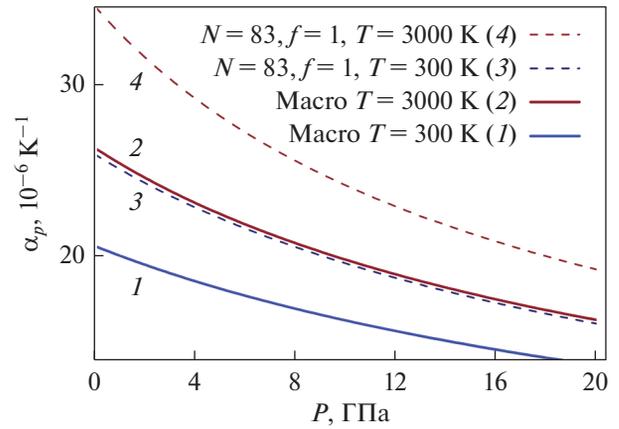


Рис. 2. Барические зависимости коэффициента объемного теплового расширения  $\alpha_p(P)$  для макро- и нанокристаллов Nb.

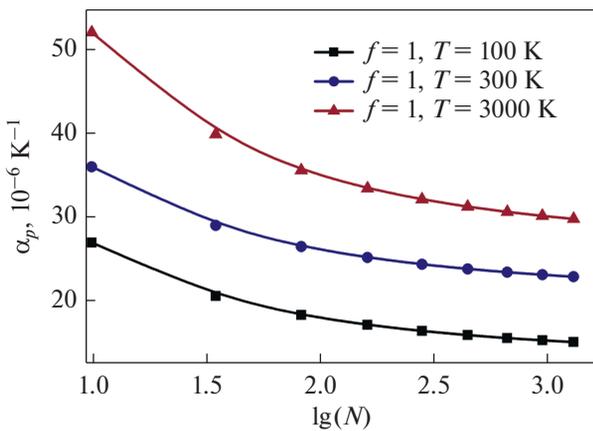


Рис. 3. Изоморфно изобарические размерные зависимости коэффициента объемного теплового расширения для трех изотерм 100, 300 и 3000 К.

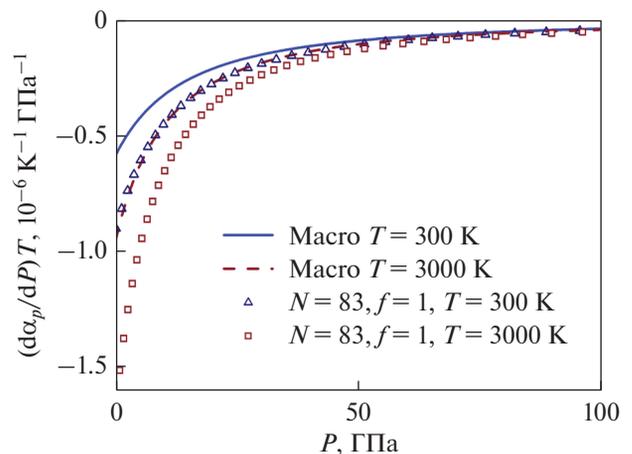


Рис. 4. Барические зависимости для производной  $(\partial \alpha_p / \partial P)_T$  макро- и нанокристаллов Nb.

ние модуля упругости с уменьшением размера. На графике имеются точки пересечения изотерм уравнения состояния макро- и нанокристаллов с координатами:

$$P_A = 0.84 \text{ ГПа}, (v/v_0)_A = 1.001, T = 300 \text{ К};$$

$$P_B = 9.25 \text{ ГПа}, (v/v_0)_B = 1.001, T = 3000 \text{ К}.$$

В этих точках давление не зависит от размера ( $N$ ) при данной температуре и форме нанокристалла.

На рис. 2 приведено сравнение барических зависимостей коэффициента объемного теплового расширения:  $\alpha_p(P) = (1/v)(\partial v / \partial T)_P$ , для макро- и нанокристалла ниобия при  $N = 83$  и  $f = 1$ . Сплошные линии – расчеты для макрокристалла вдоль изотерм 300 и 3000 К, штриховые линии – расчеты для нанокристалла при  $N = 83$  и  $f = 1$  вдоль изотерм 300 и 3000 К.

Видно, что при данном  $P$  зависимости для нанокристалла лежат выше, чем для макрокристалла, что обусловлено вкладом поверхности, где атомы колеблются с большей амплитудой.

На рис. 3 показаны изоморфно ( $f = 1$ ) изобарические ( $P = 0$ ) размерные зависимости коэффициента объемного теплового расширения  $\alpha_p(\lg(N))$  для трех изотерм 100, 300 и 3000 К. Квадраты, окружности и треугольники – изотермы 100, 300 и 3000 К соответственно. Видно, что с уменьшением размера увеличивается значение  $\alpha_p$ , а с увеличением температуры усиливается зависимость функции  $\alpha_p$  от размера (т.е. от  $N$ ).

На рис. 4. приведено сравнение барических зависимостей производной  $(\partial \alpha_p / \partial P)_T$  для макро- и нанокристалла ниобия при  $N = 83$  и  $f = 1$ . Сплошная и пунктирная линии – расчеты для макрокристалла вдоль изотерм 300 и 3000 К, треугольники и квадраты – расчеты для нанокристалла

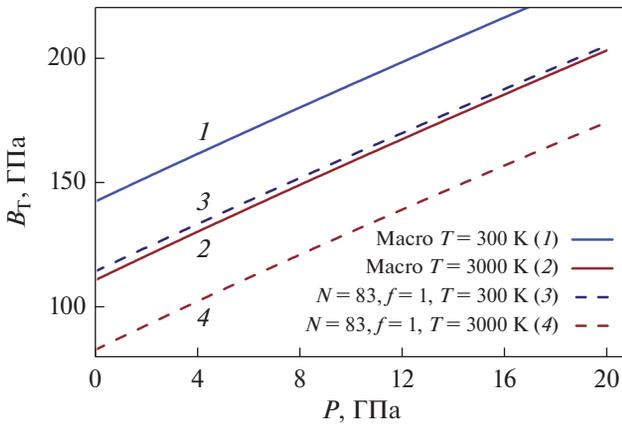


Рис. 5. Барические зависимости модуля сжатия  $B_T$  для макро- и нанокристаллов Nb.

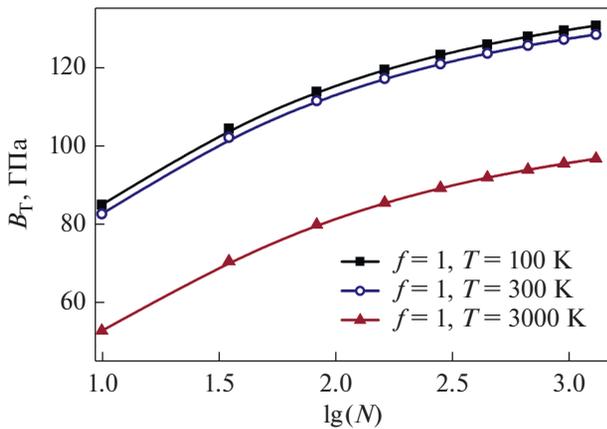


Рис. 6. Размерные зависимости модуля сжатия ниобия  $B_T(\lg(N))$  для трех изотерм 100, 300 и 3000 К при  $P=0$ .

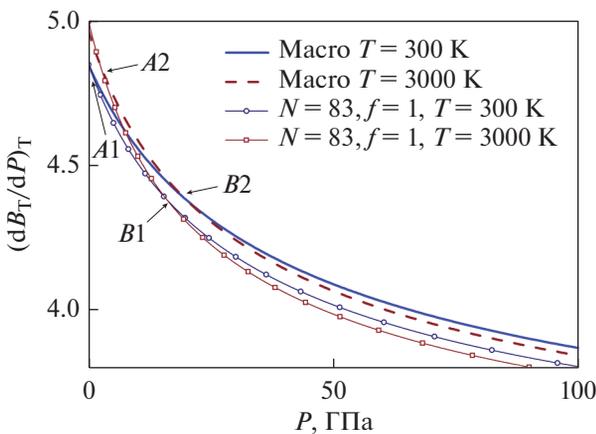


Рис. 7. Барические зависимости производной модуля сжатия  $(\partial B_T/\partial P)_T$  для макро- и нанокристаллов Nb.

при  $N=83$  и  $f=1$  вдоль изотерм 300 и 3000 К. Видно, что зависимости  $(\partial\alpha_p/\partial P)_T$  от  $P$  для нанокристалла лежат ниже, чем для макрокристалла.

Сравнение изоморфно ( $f=1$ ) изотермических барических зависимостей модуля сжатия  $B_T = -v(\partial P/\partial v)_T$ , для макро- и нанокристалла ниобия при  $N=83$  и  $f=1$  показано на рис. 5. Линии 1 и 2 – расчеты для макрокристалла вдоль изотерм 300 и 3000 К, линии 3 и 4 – расчеты для нанокристалла при  $N=83$  и  $f=1$  вдоль изотерм 300 и 3000 К. Видно, что величина  $B_T$  для нанокристалла всегда меньше, чем для макрокристалла при той же температуре.

На рис. 6 представлены изоморфно ( $f=1$ ) изобарические ( $P=0$ ) размерные зависимости модуля упругости ниобия вдоль трех изотерм. Квадраты, окружности и треугольники – изотермы 100, 300 и 3000 К, соответственно. Видно, что с уменьшением размера происходит уменьшение значения  $B_T$ .

Барические зависимости производной модуля упругости  $(\partial B_T/\partial P)_T$  для макро- и нанокристалла ниобия при  $N=83$  и  $f=1$  приведены на рис. 7. Сплошная и штриховая линии – расчеты для макрокристалла вдоль изотерм 300 и 3000 К, линии с окружностями и квадратами – расчеты для нанокристалла при  $N=83$  и  $f=1$  вдоль изотерм 300 и 3000 К. Видно, что на зависимости есть точки с координатами:

$$P_{A1} = 0.40 \text{ ГПа};$$

$$((\partial B_T/\partial P)_T)_{A1} = 4.83 \text{ для } T = 300 \text{ К};$$

$$P_{A2} = 2.66 \text{ ГПа};$$

$$((\partial B_T/\partial P)_T)_{A2} = 4.82 \text{ для } T = 3000 \text{ К},$$

где  $(\partial B_T/\partial P)_T$  не зависит от  $N$  для данной температуры.

Имеются также точки с координатами:

$$P_{B1} = 17 \text{ ГПа};$$

$$((\partial B_T/\partial P)_T)_{B1} = 4.36 \text{ для } N = 83;$$

$$P_{B2} = 19 \text{ ГПа};$$

$$((\partial B_T/\partial P)_T)_{B2} = 4.39 \text{ для } N = \infty,$$

где  $(\partial B_T/\partial P)_T$  не зависит от температуры при данном  $N$ .

На рис. 8. показана зависимость произведения модуля упругости на коэффициент теплового расширения:  $B_T\alpha_p(P) = (\partial P/\partial T)_v$ , для макро- и нанокристалла Nb. Линии 1 и 2 – расчеты для макрокристалла вдоль изотерм 300 и 3000 К, линии 3 и 4 – расчеты для нанокристалла при  $N=83$  и  $f=1$  вдоль изотерм 300 и 3000 К. Видно, что на зависимости есть точки, где произведение  $B_T\alpha_p$  не зависит от  $N$  для данной температуры:

для  $T = 300$  К:

$$P_{A1} = -4.85 \text{ ГПа};$$

$$B_T \alpha_p(P_{A1}) = 2.84 [10^{-3} \text{ К}^{-1} \text{ ГПа}];$$

для  $T = 3000$  К:

$$P_{A2} = 9.37 \text{ ГПа};$$

$$B_T \alpha_p(P_{A2}) = 3.12 [10^{-3} \text{ К}^{-1} \text{ ГПа}].$$

Также есть точки, где произведение  $B_T \alpha_p$  не зависит от температуры при данном  $N$ :

$$P_{B1} = 2.66 \text{ ГПа};$$

$$B_T \alpha_p(P_{B1}) = 2.97 [10^{-3} \text{ К}^{-1} \text{ ГПа}] \text{ для } N = \infty;$$

$$P_{B2} = 12.07 \text{ ГПа};$$

$$B_T \alpha_p(P_{B2}) = 3.18 [10^{-3} \text{ К}^{-1} \text{ ГПа}] \text{ для } N = 83.$$

На рис. 9 представлены барические зависимости для  $\sigma$  – удельной (на единицу площади) поверхностной энергии грани (100) для макро- и нанокристалла Nb. Линии 1 и 2 – расчеты для макрокристалла вдоль изотерм 300 и 3000 К, линии 3 и 4 – расчеты для нанокристалла при  $N = 83$  и  $f = 1$  вдоль изотерм 300 и 3000 К. На изотерме  $T = 300$  К присутствуют две характерные  $P$ -точки, на существование которых было указано в [10] на примере железа. В  $P$ -точках значение  $\sigma(P)$  не зависит от  $N$  при заданном значении  $T$ . Для ниобия координаты  $P$ -точек следующие:

$$P_A = 1.89 \text{ ГПа}; \quad \sigma(P_A) = 4.03 \text{ Дж/м}^2;$$

$$P_B = 64.52 \text{ ГПа}; \quad \sigma(P_B) = 4.44 \text{ Дж/м}^2.$$

Для изотермы  $T = 3000$  К  $P$ -точки отсутствуют.

На рис. 10 показаны изоморфно ( $f = 1$ ) изобарические ( $P = 0$ ) размерные зависимости  $\sigma(\lg(N))$  ниобия вдоль трех изотерм. Квадраты, окружности и треугольники – изотермы 100, 300 и 3000 К соответственно. Видно, что с уменьшением размера происходит уменьшение значения  $\sigma$ . Также видно, что с увеличением температуры зависимость  $\sigma$  от размера (т.е. от  $N$ ) усиливается.

Барическую зависимость температуры плавления  $T_m(P)$  вычисляли по методу, основанному на критерии Линдемманна, который представлен в работе [1]. На рис. 11 представлены зависимости  $T_m(P)$  для макро и нанокристаллов Nb с различным количеством атомов. Сплошная линия – расчеты для макрокристалла, линия с окружностями – нанокристалл с  $N = 1300$  атомов ( $N_{po} = 10$  и  $f = 1$ ), штриховая линия – с  $N = 83$  атома ( $N_{po} = 4$  и  $f = 1$ ). Видно, что с увеличением числа атомов в нанокристалле происходит возрастание  $T_m(P)$ .

Производные  $T_m(P)$  по давлению:  $T'_m(P) = \partial T_m(P) / \partial P$ , для макро- и нанокристаллов Nb с различным количеством атомов показаны на

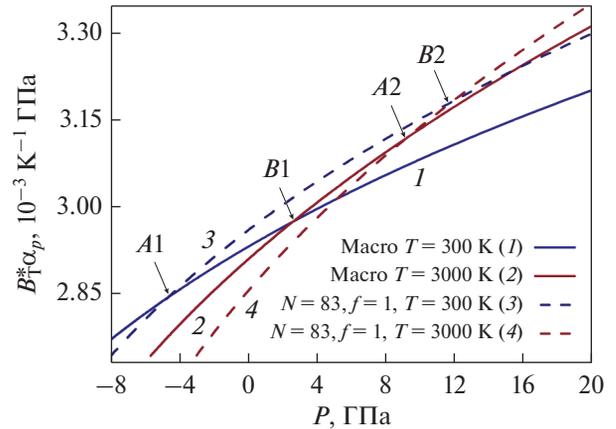


Рис. 8. Зависимость произведения  $B_T \alpha_p(P)$  для макро- и нанокристалла Nb.

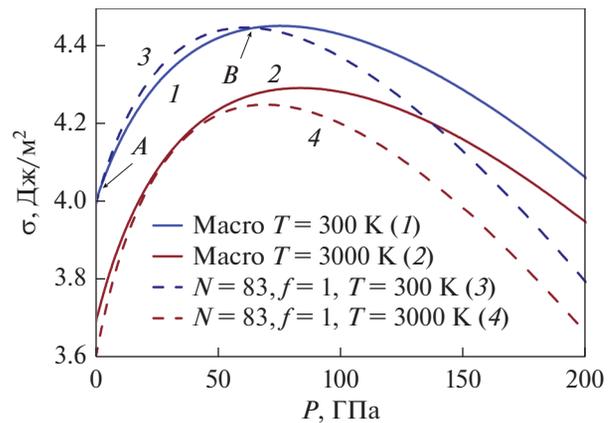


Рис. 9. Барические зависимости для  $\sigma$  – удельной поверхностной энергии макро- и нанокристалла Nb.

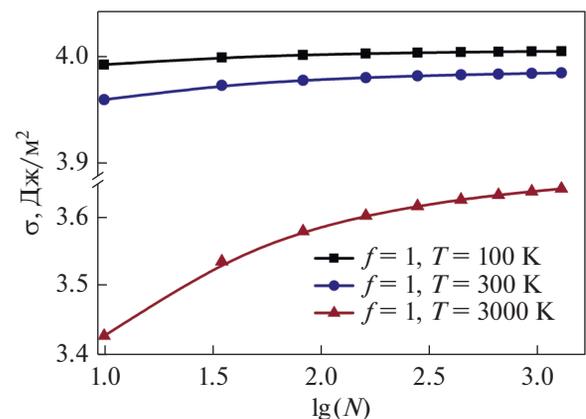


Рис. 10. Размерные зависимости  $\sigma(\lg(N))$  вдоль трех изотерм 100, 300 и 3000 К при  $P = 0$ .

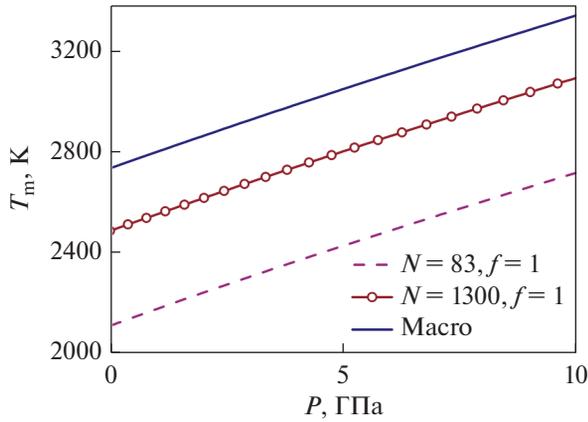


Рис. 11. Барические зависимости  $T_m(P)$  для макрокристалла и нанокристаллов Nb.

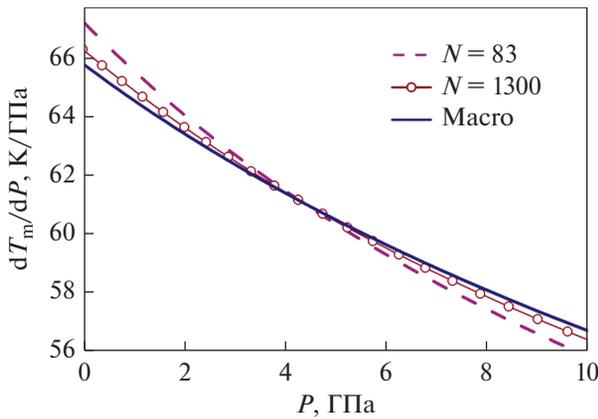


Рис. 12. Производные  $T_m(P)$  по давлению для макро- и нанокристаллов Nb.

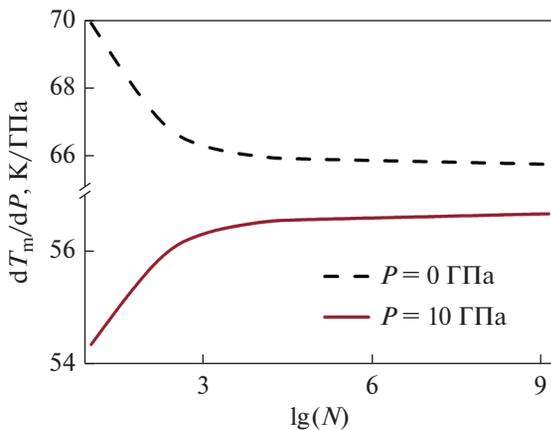


Рис. 13. Размерные зависимости  $T_m'(N)$  для двух изобар:  $P = 0$  и  $10$  ГПа.

рис. 12. Сплошная линия – расчет для макрокристалла, линия с окружностями – нанокристалл с  $N = 1300$  атомов ( $N_{po} = 10$  и  $f = 1$ ), штриховая линия – с  $N = 83$  атома ( $N_{po} = 4$  и  $f = 1$ ). Видно, что барические зависимости функции  $T_m'(P)$  пересекаются в точке:  $P_x = 4.3$  ГПа,  $T_m'(P_x) = 61$  К/ГПа. Очевидно, что при давлениях  $P < P_x$  с ростом размера будет происходить уменьшение  $T_m'(P)$ , а при  $P > P_x$  – увеличение  $T_m'(P)$ , что показано на рис. 13.

## ВЫВОДЫ

Впервые изучена размерная зависимость как уравнения состояния, так и барических зависимостей следующих свойств ниобия: изотермический модуль упругости, коэффициент теплового расширения, удельная поверхностная энергия и температура плавления. Также изучены производные этих функций по давлению.

Показано, что при уменьшении размера значения  $\alpha_p$  увеличиваются, а  $V_T$  и  $T_m$  уменьшаются вдоль изобары. Для  $\sigma$  наблюдается более сложный ход зависимости, но при давлениях  $P > 50$  ГПа тенденция к уменьшению значения  $\sigma$  с уменьшением размера сохраняется для изотермы 300 К. Для изотермы 3000 К значения  $\sigma$  уменьшаются с изоморфным уменьшением размера вдоль изобары.

Впервые изучена размерная зависимость производной  $T_m'(P)$  вдоль двух изобар  $P = 0$  и  $10$  ГПа. Функции  $T_m'(P)$  для макро- и нанокристаллов пересекаются в точке  $P_x = 4.3$  ГПа,  $T_m'(P_x) = 61$  К/ГПа. Это указывает на то, что в этой точке величина  $T_m'(P)$  от размера не зависит.

Автор выражает благодарность М.Н. Магомедову, Э.Н. Ахмедову, Е.М. Зобову и Н.Ш. Газановой за плодотворные дискуссии и помощь в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-11013\_мк.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крамынин С.П., Ахмедов Э.Н. Изменение теплофизических свойств и температуры плавления ниобия с ростом давления // ФММ. 2019. Т. 120. № 11. С. 1123–1128. <https://doi.org/10.1134/S0015323019110093>
2. Дорогокупец П.И., Соколова Т.С., Данилов Б.С., Литасов К.Д. Почти абсолютные уравнения состояния алмаза, Ag, Al, Au, Cu, Mo, Nb, Pt, Ta, W для квазигидростатических условий // Геодинамика и тектонофизика. 2012. Т. 3. № 2. С. 129–166. <https://doi.org/10.5800/GT-2012-3-2-0067>
3. Fellingner M.R., Park H., Wilkins J.W. Force-matched embedded-atom method potential for niobium //

- Physical Review B. 2010. V. 81. № 14. P. 144119-1–144119-15.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.144119>
4. Магомедов М.Н. Зависимость упругих свойств от размера и формы нанокристаллов алмаза, кремния и германия // Журн. технич. физики. 2014. Т. 84. № 11. С. 80–90.  
<https://doi.org/10.1134/S106378421411019X>
  5. Магомедов М.Н. Изменение термодинамических свойств при изохорическом и изобарическом уменьшении размера нанокристалла кремния // ФТТ. 2019. Т. 61. № 4. С. 757–764.  
<https://doi.org/10.21883/ФТТ.2019.04.47426.267>
  6. Магомедов М.Н. О статистической термодинамике “безопорного” нанокристалла: Кремний // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 3. С. 487–504.  
<https://doi.org/10.1134/S1063774517030142>
  7. Магомедов М.Н. О самодиффузии в железе при сильном сжатии кристалла // ФММ. 2013. Т. 114. №. 3. С. 227–227.  
<https://doi.org/10.1134/S0031918X13030113>
  8. Магомедов М.Н. Изменение теплофизических свойств ОЦК-железа при изотермическом сжатии // Журн. технич. физики. 2015. Т. 85. № 11. С. 48–54.  
<https://doi.org/10.1134/S1063784215110195>
  9. Huang X., Li F., Zhou Q., Meng Y., Litasov K.D., Wang X., Liu B., Cui T. Thermal equation of state of Molybdenum determined from in situ synchrotron X-ray diffraction with laser-heated diamond anvil cells // Scientific reports. 2016. V. 6. P. 19923.  
<https://doi.org/10.1038/srep19923>
  10. Магомедов М.Н. Уравнение состояния нанокристалла с вакансиями // Поверхность. Рентген., синхротр., и нейтрон. исслед. 2018. № 2. С. 103–116.  
<https://doi.org/10.7868/S0207352818020178>

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ  
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.311.1:538.945

ВЗАИМОСВЯЗЬ ЗАРЯДОВОЙ И ВИХРЕВОЙ ПОДСИСТЕМ  
В АНИЗОТРОПНОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛЕГИРОВАННОМ  
СВЕРХПРОВОДНИКЕ  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$

© 2022 г. А. С. Клепикова<sup>а</sup>, О. Е. Петухова<sup>а</sup>, М. Р. Попов<sup>а, \*</sup>,  
Н. Г. Шелушина<sup>а</sup>, Т. Б. Чарикова<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620990 Россия

\*e-mail: popov\_mr@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 28.06.2021 г.

После доработки 12.10.2021 г.

Принята к публикации 18.10.2021 г.

Представлены результаты исследования температурных и полевых зависимостей тензора сопротивления электронно-легированного сверхпроводника  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  ( $0.12 \leq x \leq 0.20$ ) в проводящих плоскостях  $\text{CuO}_2$  и в направлении, перпендикулярном плоскостям  $\text{CuO}_2$ . Полученные результаты успешно интерпретируются в рамках концепции квазидвумерности изучаемых систем с высокой металлической проводимостью в проводящих плоскостях  $\text{CuO}_2$  ( $d\rho_{ab}/dT > 0$ ) и неметаллической температурной зависимостью проводимости в направлении оси  $c$  ( $d\rho_c/dT < 0$ ) из-за некогерентного туннелирования и термической активации через барьеры между проводящими слоями  $\text{CuO}_2$ . Особенности поведения магнитосопротивления  $\rho_{xx}(B)$  и сопротивления Холла  $\rho_{xy}(B)$  в смешанном (резистивном) состоянии связаны с динамикой поперечного движения вихрей Абрикосова и Джозефсона в режиме потока в скрещенных электрическом и магнитном полях.

**Ключевые слова:** ВТСП купраты  $n$ -типа, анизотропия, смешанное состояние

**DOI:** 10.31857/S001532302202005X

ВВЕДЕНИЕ

Сверхпроводимость — одно из самых интересных и загадочных явлений в физике твердого тела. Открытие в 1986 г. высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) [1] послужило сильным толчком для развития научной деятельности как в области исследований сверхпроводимости, так и для развития физики твердого тела в целом. Были предложены новые и усовершенствованы существующие модели, на основании которых пытались объяснить механизмы возникновения высокотемпературной сверхпроводимости. В результате интенсивных исследований удалось объяснить многие эффекты и свойства ВТСП-соединений, однако общая теория сверхпроводимости пока не разработана. Это, прежде всего, связано с тем, что недостаточно выяснена физическая картина нормального и смешанного состояний сверхпроводников. Также нет четкого понимания процессов переноса заряда в проводящих плоскостях  $\text{CuO}_2$  и, тем более, поперек этих плоскостей, в  $c$ -направлении соединений. Ясное понимание физических свойств как нормального, так и смешанного состояний является важнейшей состав-

ляющей выяснения природы высокотемпературной сверхпроводимости.

В последние годы резко возрос интерес к изучению транспортных свойств купратов  $n$ -типа [2–8], в том числе исследования пленок  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  с разной ориентацией [4, 5] и ультратонких кристаллических пленок  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$  [6–8].

В семействе сверхпроводников соединение  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$  обладает многими уникальными свойствами, которые делают его удобным объектом для исследования [9, 10]. Это купратный сверхпроводник с электронным типом проводимости. Электронное легирование генерируется путем замены ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в исходном соединении  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  на  $\text{Ce}^{4+}$  с образованием несверхпроводящего антиферромагнетика  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ . Дополнительный отжиг в бескислородной атмосфере приводит к подавлению статического антиферромагнитного (АФ) порядка и появлению сверхпроводимости (СП). Соединение  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  имеет только одну плоскость  $\text{CuO}_2$  на элементарную ячейку, не имеет медных цепочек, апексные атомы кислорода между соседними проводящими плоскостями отсутствуют в соединениях  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  с

**Таблица 1.** Экспериментальные параметры концентраций и подвижностей электронов и дырок соединения  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ , ( $n = 6.9 \times 10^{20} \text{ см}^{-3} > p = 1.04 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$  для  $x = 0.14$  и  $n = 6.3 \times 10^{21} \text{ см}^{-3} > p = 5.2 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$  для  $x = 0.15$ ), в перелегированной – дырки ( $n = 1.7 \times 10^{21} \text{ см}^{-3} < p = 6.7 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$  для  $x = 0.17$  и  $n = 1.6 \times 10^{19} \text{ см}^{-3} \ll p = 1.2 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$  для  $x = 0.18$ ) [11]

$x$	$n, \text{ см}^{-3}$	$p, \text{ см}^{-3}$	$\mu_n, \text{ см}^2/\text{В с}$	$\mu_p, \text{ см}^2/\text{В с}$
0.14	$6.9 \times 10^{20}$	$1.04 \times 10^{20}$	10	20
0.15	$6.3 \times 10^{21}$	$5.2 \times 10^{21}$	13	10
0.17	$1.7 \times 10^{21}$	$6.7 \times 10^{21}$	60	30
0.18	$1.6 \times 10^{19}$	$1.2 \times 10^{21}$	100	90

оптимальным отжигом. Соединение  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$  характеризуется способностью обратимо поглощать и выделять кислород, его свойства сильно чувствительны к содержанию кислорода. Связь между купратными плоскостями достаточно слаба, вследствие чего отчетливо наблюдается большая анизотропия проводимости, прямо указывающая на квазидвумерный характер электронных свойств [9].

В связи с этим  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$  обладает ярко выраженными двумерными свойствами. Многие из его физических свойств показывают обычное металлическое поведение в противоположность остальным купратам.

Исходное соединение  $Nd_2CuO_4$  является диэлектриком. Уже в первой работе Токура, Токаги и Учиды [11] было показано, что сверхпроводимость в этом соединении появляется только у твердых растворов на его основе как, например,  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) при дополнительном отжиге в бескислородной атмосфере. С ростом содержания церия  $Ce^{4+}$  происходит увеличение числа электронов и уменьшение удельного сопротивления. К настоящему времени установлено [12–14], что после синтеза “as grown” монокристаллы  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4+\delta}$  содержат избыток кислородных атомов ( $\delta > 0$ ), которые располагаются в апексных положениях кристаллической решетки. Отжиг в бескислородной атмосфере соединения  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4+\delta}$  при неоптимальных условиях не полностью удаляет избыточный кислород ( $\delta > 0$ ), однако переход в сверхпроводящее состояние наблюдается, хоть и не при максимальных температурах для данного соединения. Оптимальный отжиг в бескислородной атмосфере приводит к практически полному удалению избыточного кислорода из апексных положений ( $\delta \sim 0$ ), что приводит к переходу в сверхпроводящее состояние с максимальной температурой для каждого состава по церию и к образованию слоистой структуры с наиболее “изолированными” проводящими плоскостями  $CuO_2$ . И чем более “изолированными” оказываются проводящие слои  $CuO_2$ , тем отчетливее проявляются двумерные свойства. Уменьшение содержания кисло-

рода, в основном, влияет на беспорядок в системе (амплитуду хаотического примесного потенциала), трансформацию температурных зависимостей сопротивления и переходу диэлектрик–металл.

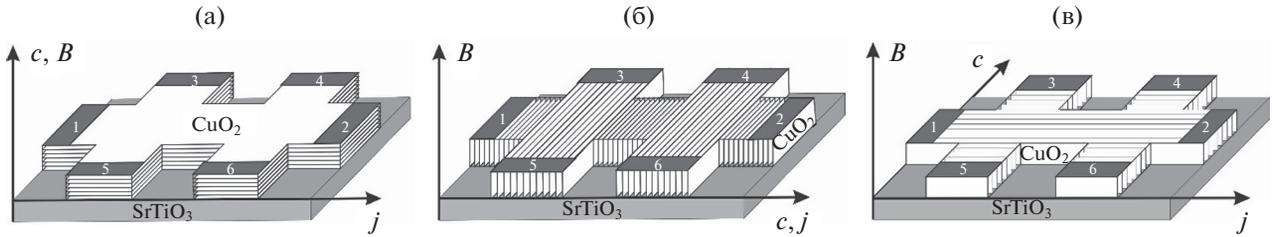
Стоит отметить тот факт, что при изменении уровня легирования в данном соединении происходит трансформация поверхности Ферми: в наших работах было экспериментально обнаружено, что с ростом легирования церием изменяется соотношение концентраций электронов и дырок – в недолегированной и оптимально-легированной областях соединения основным типом носителей заряда являются электроны, а в перелегированной – дырки (см. табл. 1).

Наряду с результатами исследования процессов переноса носителей заряда [15], результаты ARPES-спектроскопии [16, 17] и модельные расчеты зонной структуры соединения  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$  [18] однозначно указывают на существование двух типов носителей заряда (электронов и дырок) в номинально электронно-легированном соединении в области концентраций легирующей примеси  $Ce^{4+}$  от  $x = 0.13$  до  $x = 0.17$ .

В нашей работе мы представляем результаты исследований температурных и магнитопольевых зависимостей тензора элетросопротивления и эффекта Холла соединения  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$  с оптимальным отжигом и их интерпретация в рамках существующих моделей.

### 1. СТРУКТУРА $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4+\delta}$ : ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА

Соединение  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4+\delta}$  – сверхпроводник с электронным типом проводимости, который имеет объемноцентрированную кристаллическую решетку и соответствует тетрагональной  $T$ -фазе. Ионы кислорода из вершинных положений сдвинуты в узлы на гранях тетрагональной ячейки, таким образом, структуру соединения схематически можно представить в виде набора проводящих плоскостей  $CuO_2$ , разделенных непроводящими буферными  $Nd(Ce)O$ -слоями (рис. 1).



**Рис. 1.** Схема образцов – эпитаксиальных пленок  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$ : (а) ориентация пленки (001) –  $c$ -ось решетки  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  перпендикулярна плоскости подложки  $\text{SrTiO}_3$  – тип I; (б) ориентация пленки (1  $\bar{1}$ 0) – ось  $c$  решетки  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  направлена вдоль длинной стороны подложки  $\text{SrTiO}_3$  – тип II; (в) ориентация пленки (1  $\bar{1}$ 0) – ось  $c$  решетки  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  направлена вдоль короткой стороны подложки  $\text{SrTiO}_3$  – тип III. Серебряные электрические контакты – 1–6. Стрелками указаны направления оси  $c$ , внешнего магнитного поля ( $B$ ) и электрического тока ( $j$ ).

Методом импульсного лазерного осаждения [19], [15] были синтезированы эпитаксиальные пленки  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}/\text{SrTiO}_3$  с  $x = 0.12, 0.17, 0.20$  I-го и II-го типов и с  $x = 0.135, 0.145$  и  $0.15$  (недолегированная и оптимально легированная области фазовой диаграммы соединения  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ ) трех типов (I, II, III) (рис. 1).

В процессе импульсного лазерного осаждения был использован эксимерный лазер  $\text{KrF}$  с длиной волны 248 нм, с энергией 80 мДж/имп и плотностью энергии на поверхности мишени 1.5 Дж/см<sup>2</sup>. Длительность импульса составляла 15 нс, частота следования импульсов от 5 до 20 Гц. Далее синтезированные пленки были подвергнуты термообработке (отжигу) при различных условиях для получения образцов с разным содержанием кислорода. Для измерений были отобраны пленки  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$  с оптимальным отжигом – это подразумевает образцы с максимальным значением температуры сверхпроводящего перехода

(СП) для данного содержания церия ( $x$ ). Условия оптимального отжига были следующие:

– для состава  $x = 0.15$  ( $T_c^{\text{onset}} = 23.5$  К,  $T_c = 22$  К ( $\rho \approx 0$ )) –  $t = 60$  мин,  $T = 780^\circ\text{C}$ ,  $p = 10^{-5}$  мм. рт. ст.;

– для состава  $x = 0.145$  ( $T_c^{\text{onset}} = 15.7$  К,  $T_c = 10.7$  К ( $\rho \approx 0$ )) –  $t = 60$  мин,  $T = 600^\circ\text{C}$ ,  $p = 10^{-5}$  мм. рт. ст.;

– для состава  $x = 0.135$  ( $T_c^{\text{onset}} = 13.7$  К,  $T_c = 9.6$  К ( $\rho \approx 0$ )) –  $t = 60$  мин,  $T = 600^\circ\text{C}$ ,  $p = 10^{-5}$  мм. рт. ст.

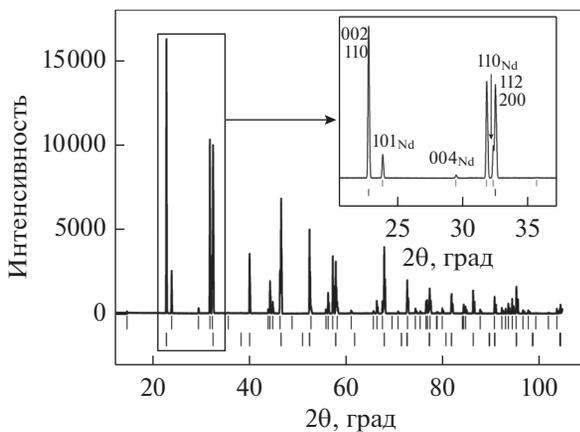
для состава  $x = 0.12$  ( $T_c$  отсутствует) –  $t = 60$  мин,  $T = 780^\circ\text{C}$ ,  $p = 10^{-5}$  мм. рт. ст.;

– для состава  $x = 0.17$  ( $T_c^{\text{onset}} = 12.2$  К,  $T_c = 9.8$  К ( $\rho \approx 0$ )) –  $t = 60$  мин,  $T = 780^\circ\text{C}$ ,  $p = 10^{-5}$  мм. рт. ст.;

– для состава  $x = 0.20$  ( $T_c^{\text{onset}} = 15.4$  К,  $T_c = 5.3$  К ( $\rho \approx 0$ )) –  $t = 60$  мин,  $T = 780^\circ\text{C}$ ,  $p = 10^{-5}$  мм. рт. ст.

Толщина пленок, измеренная интерференционным микроскопом МИИ-11, составляла:  $d = 140\text{--}520$  нм.

Монокристаллические пленки, полученные методом импульсного лазерного осаждения на подложку монокристалла  $\text{SrTiO}_3$ , были исследованы на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 в центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН. Из-за близости структур рефлексы двух фаз  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  и  $\text{SrTiO}_3$  на рентгенограмме близки по угловому положению (рис. 2). Для уточнения результатов образец помещали в юстировочную головку таким образом, что плоскость пленки была перпендикулярна падающему пучку рентгеновских лучей, юстировку проводили с использованием отражения от монокристаллической подложки  $\text{SrTiO}_3$ . Используя полученные нами раньше значения параметров решетки, было определено, что на рентгенограмме образца с оптимальным легированием  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$  видны лишь рефлексы плоскостей решетки  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  ти-



**Рис. 2.** Рентгенограмма образцов  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  (верхние штрихи) и  $\text{SrTiO}_3$  (нижние штрихи).

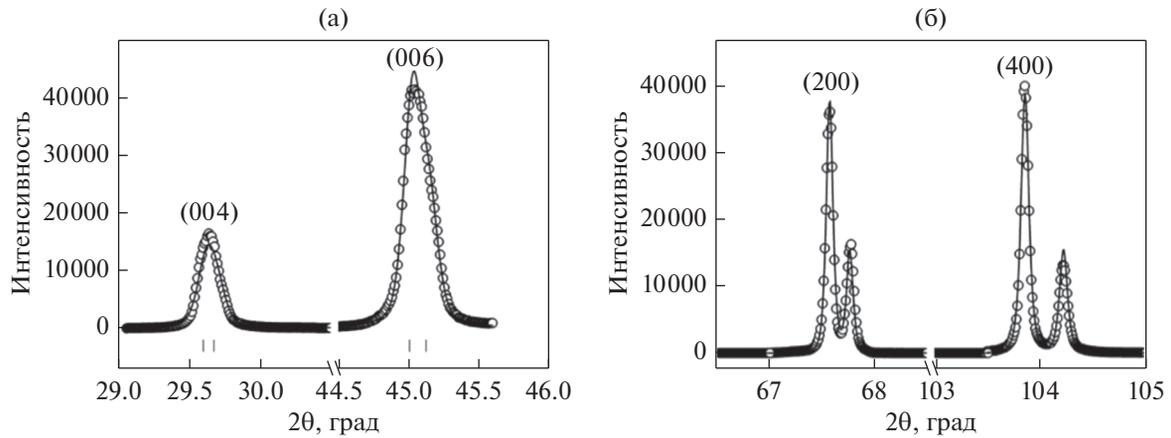


Рис. 3. Фрагменты XRD данных пленок: (а) ось *c* перпендикулярна монокристаллической подложке SrTiO<sub>3</sub>; (б) ось *c*, параллельной оси *c*, монокристаллической подложки SrTiO<sub>3</sub>.

па (001). Дальнейшая юстировка образца позволила получить рефлексы (004) и (006) (рис. 3а).

Методом профильного анализа с помощью программы FulProf была проведена оценка параметра *c* элементарной ячейки соединения Nd<sub>1.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub> с оптимальным легированием (*x* = 0.15) и оптимальным отжигом ( $\delta \rightarrow 0$ ): *c* = 12.102 Å.

Рентгенограммы образцов, ось *c* которых лежит в плоскости пленки, представлены на рис. 3б. Было установлено, что плоскость образца (001) действительно лежит в плоскости подложки, т.е. в плоскости, перпендикулярной падающему пучку рентгеновских лучей, лежат рефлексы типа (h00). Параметр решетки составил (*a* = *b* = 3.92 Å) для оптимально отожженной пленки Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>/SrTiO<sub>3</sub> с *x* = 0.15.

## 2. АНИЗОТРОПИЯ ПЛОТНОСТИ КРИТИЧЕСКОГО ТОКА

Для широкого применения сверхпроводников (СП) требуется получение более высоких значений критических параметров – плотности критического тока и критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние. Критическая плотность тока является одним из основных параметров сверхпроводников, определяющих возможности их практического использования. Вместе с тем изучение процессов переноса тока представляет интерес не только с технической, но и с физической точки зрения, так как многие связанные с этим явления имеют глубокую физическую природу и позволяют получить дополнительную информацию о некоторых параметрах сверхпроводящего состояния. Критический ток в СП II рода, к которым относятся и высокотемпературные сверхпроводники, является следствием взаимодействия вихрей Абрикосова и Джозефсона с неоднородностями СП.

Для определения критического тока используют преимущественно два метода – магнитные измерения и транспортные. В первом случае метод измерения критического тока по кривой намагничивания основан на модели Бина [20]. Обычно для этого вычисляют разность  $\Delta M(H) = M\uparrow - M\downarrow$ , возникающую при измерении в нарастающем и спадающем магнитном поле, параллельном плоскости пленки образца толщиной *d*. Критический ток равен

$$j_c = 2 \frac{\Delta M}{d}. \quad (1)$$

Второй способ определения критического тока – транспортный. Через образец пропускают транспортный ток и измеряют возникающее напряжение. Плотность критического тока получается делением критического тока на наименьшее поперечное сечение образца. Этот способ измерения наиболее простой и доступный.

Для измерения критических токов в сверхпроводящих пленках была разработана и изготовлена установка, основанная на импульсном методе [21]. Длительность импульса тока, пропускаемого через образец, составляла 150 мкс. Величину тока определяют величиной напряжения на конденсаторах, входящих в установку. В зависимости от величины тока образец либо переходил из сверхпроводящего состояния в нормальное, либо оставался в сверхпроводящем состоянии. При переходе в нормальное состояние на зондовых контактах образца появлялось напряжение отклика. Измерение критического тока на монокристаллических пленках Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>/SrTiO<sub>3</sub> производили при температуре жидкого гелия *T* = 4.2 К.

На рис. 4 представлены вольтамперные характеристики оптимально отожженных пленок Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>/SrTiO<sub>3</sub> с *x* = 0.15 (*T<sub>c</sub>* = 23 К) с различной ориентацией *c*-оси относительно подложки.

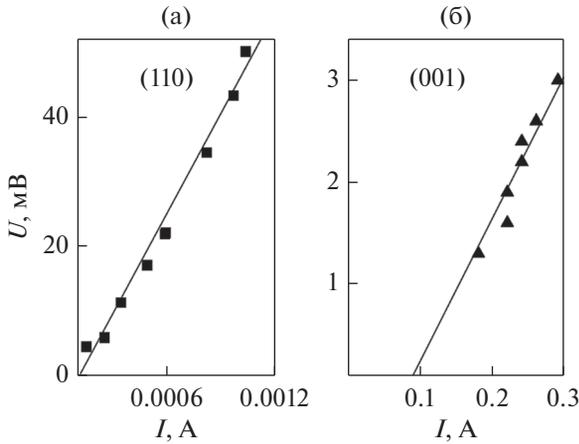


Рис. 4. Вольтамперные характеристики монокристаллических пленок  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$  с различной ориентацией  $c$ -оси: а – (110), б – (001).

В эпитаксиальных пленках  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$  с ориентацией (001) величина критического тока составила  $I_c \approx 0.1 \text{ A}$ , плотность критического тока  $j_c^{ab} \approx 10^5 \text{ A}/\text{cm}^2$ . В пленке  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$  с ориентацией (110) величина критического тока  $I_c \approx 10^{-4} \text{ A}$ , плотность критического тока данного образца  $j_c^c \approx 40 \text{ A}/\text{cm}^2$ . Таким образом, анизотропия плотности критического тока составила  $j_c^{ab}/j_c^c \approx 3 \times 10^3$ .

При наличии в сверхпроводнике транспортно-го тока на вихри действует сила Лоренца. Если бы сверхпроводник был однороден и бездефектен, то при любой, сколь угодно малой силе Лоренца, вихри бы начали свое движение в направлении этой силы. В сверхпроводнике второго рода существуют разные виды микроскопических дефектов, на которых могут закрепляться вихри. Отличительной чертой высокотемпературных сверхпроводников и, в особенности,  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ , является слоистая структура этих соединений. Проводящие плоскости  $\text{CuO}_2$  разделяются непроводящими буферными  $\text{Nd}(\text{Ce})\text{O}$ -слоями, и вихри могут задерживаться в этих слоях. Следовательно, требуется конечный ток для отрыва вихрей от дефектов.

В нашем эксперименте ток распространялся одинаково – вдоль пленки. Сами же пленки были ориентированы по-разному:  $\text{CuO}_2$ -слои при ориентации (001) расположены параллельно плоскости подложки, а при ориентации (110) – перпендикулярно. Вихри, образующиеся при протекании тока на поверхности пленки, в первом случае должны преодолеть буферные слои, которые являются барьерами при их движении. Поэтому плотность критического тока, необходимая для срыва и распространения вихрей в объеме образца, существенно (на три порядка) больше плотно-

сти критического тока для пленок с ориентацией (110). В этом случае вихри движутся по проводящим  $\text{CuO}_2$ -слоям, где центров пиннинга значительно меньше.

### 3. АНИЗОТРОПИЯ ТЕНЗОРА СОПРОТИВЛЕНИЯ (ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ)

Температурные и полевые зависимости удельного сопротивления  $\rho_{xx}$  и сопротивления Холла  $\rho_{xy}$  для всех исследованных типов пленок  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$  были проведены на установке Quantum Design PPMS 9 и в соленоиде “Oxford Instruments” (ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН). Электрическое поле было приложено параллельно плоскости подложки  $\text{SrTiO}_3$ . Внешнее магнитное поле  $B$  было направлено перпендикулярно плоскости подложки  $\text{SrTiO}_3$ . В зависимости от типа измеряемых образцов мы получили возможность измерить температурные и полевые зависимости сопротивления в проводящих плоскостях  $\text{CuO}_2$  и между плоскостями (вдоль оси  $c$ ) в скрещенных электрическом и магнитном полях.

Проблема анизотропии удельного сопротивления в нормальном состоянии систем оксидов меди давно привлекает внимание исследователей. Сопротивление в разных направлениях отличается не только величиной, но и характером температурной зависимости. Изучение металлического поведения ( $d\rho_{ab}/dT > 0$ ) в проводящих ( $ab$ ) плоскостях и неметаллического поведения ( $d\rho_c/dT < 0$ ) в  $c$ -направлении являются ключевым моментом в теоретическом и экспериментальном анализе системы носителей зарядов купратных ВТСП [22, 23].

Неметаллическую проводимость вдоль оси  $c$  в сочетании с металлической проводимостью в плоскости  $ab$  неоднократно наблюдали в недолегированных и оптимально легированных дырочных [24] и электронно-легированных [25] ВТСП, что является экспериментальным свидетельством квазидвумерности оксидных систем.

В объемных монокристаллах  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  наблюдается очень сильная анизотропия электропроводности  $\rho_c/\rho_{ab} \sim 10^4$  [26, 27], однако неметаллическая температурная зависимость  $\rho_c(T)$  наблюдается довольно редко. Это, по-видимому, связано с особой чувствительностью транспортных свойств системы  $\text{Nd}$  к содержанию нестехиометрического кислорода и трудностями в достижении оптимального режима отжига массивных образцов. С другой стороны, монокристаллические пленки  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$  (толщиной до 500 нм) хорошо подходят для различных процедур отжига.

3.1. Температурные зависимости  
удельного сопротивления  
в проводящих плоскостях  $\text{CuO}_2$  и вдоль оси  $c$

Проведены измерения температурных зависимостей эффекта Холла сверхпроводника  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  ( $0.12 \leq x \leq 0.20$ ) в направлении, перпендикулярном и параллельном плоскостям  $\text{CuO}_2$  при магнитном поле  $B = 1$  Тл, которое меньше верхнего критического поля в данных соединениях [28] (рис. 5).

Наблюдается металлическая проводимость в нормальном состоянии в  $ab$  плоскости с проявлением эффектов слабой 2D-локализации при  $T \leq 70$  К в образце с  $x = 0.135$ . Удельное сопротивление  $\rho_{xx}^c$  в направлении оси  $c$ , поперек проводящих плоскостей  $\text{CuO}_2$ , является большим по сравнению с сопротивлением  $\rho_{xx}^{ab}$  в проводящих плоскостях и имеет неметаллическую температурную зависимость  $d\rho_c/dT < 0$  в исследованных образцах.

Обнаружена сильная анизотропия проводящих свойств с ярко выраженной проводимостью полупроводникового типа вдоль оси  $c$  для  $x = 0.12-0.17$ : межслоевое сопротивление увеличивается с понижением температуры, достигая значений  $\rho_c/\rho_c(300\text{ K}) \approx (5-12.5)$  для недодопированных образцов,  $\rho_c/\rho_c(300\text{ K}) \approx (3-4)$  для оптимально легированных образцов и  $\rho_c/\rho_c(300\text{ K}) \approx 1.7$  для  $x = 0.17$ . Что касается передопированного образца с  $x = 0.20$ , то его удельное сопротивление практически не изменяется в интервале  $T_c < T \leq 50$  К, а затем наблюдается монотонный рост  $\rho_c(T)$  (металлическое поведение) вплоть до 300 К.

В наших предыдущих работах мы установили [29], что температурная зависимость удельного сопротивления  $\rho(0, T)$  в отсутствие магнитного поля в нормальном состоянии вызвана электрон-электронным рассеянием и имеет хорошее соответствие логарифмически модифицированному закону  $T^2$ . Сопротивление вдоль оси  $c$ , поперек проводящих слоев  $\text{CuO}_2$ , является существенно большим по отношению к сопротивлению в плоскостях  $\text{CuO}_2$   $\rho_{ab}$  и имеет неметаллическую температурную зависимость для всех исследованных пленок.

В нормальном состоянии наблюдается металлический тип проводимости в плоскости  $ab$  с доминирующей квадратичной температурной зависимостью  $\rho(T)$  при  $T > (25-70)$  К для всех образцов вплоть до комнатной температуры. Проявление эффектов слабой 2D-локализации с  $\rho(T) \sim \ln T$  имеет место при  $T < 50$  К для  $x = 0.145$  и при  $T < 70$  К для  $x = 0.135$ .

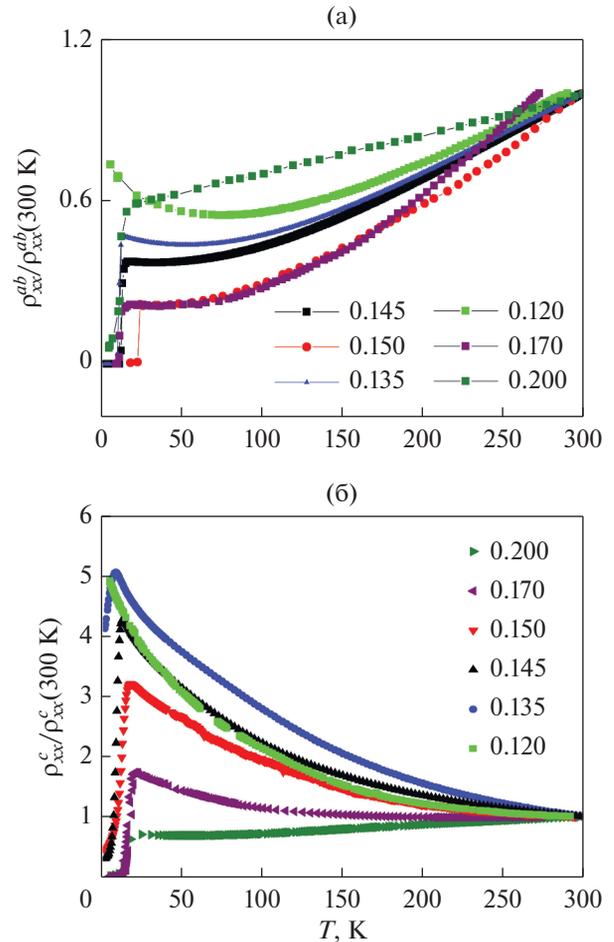


Рис. 5. Температурные зависимости удельного сопротивления для пленок  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  ( $0.12 \leq x \leq 0.2$ ) при  $B = 1$  Тл с ориентацией оси  $c$  001 (а) и  $1\bar{1}0$  (б), нижние графики в относительных единицах.

Сопротивление в плоскости  $\text{CuO}_2$  описывается стандартной формулой [30, 31]:

$$\rho_{ab} = \frac{m}{ne^2\tau}, \quad (2)$$

где  $n$  – концентрация и  $\tau$  – время релаксации носителей. Представим полную вероятность рассеяния (в единицу времени) в виде  $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_{in}}$ , где  $1/\tau_0$  описывает вероятность упругого рассеяния на примесях,  $\tau_{in}(T)$  – время неупругого рассеяния, отвечающее за температурную зависимость удельного сопротивления в плоскости. Тогда

$$\rho_{ab}(T) = \rho_{ab}(0) + \Delta\rho_{ab}(T), \quad (3)$$

где  $\rho_{ab}(0) = \frac{m}{ne^2\tau_0}$  – остаточное сопротивление и  $\Delta\rho_{ab}(T) = \frac{m}{ne^2\tau_{in}(T)}$ .

**Таблица 2.** Параметры расчета по уравнениям (3), (4), (5) и (11) экспериментальных данных

Образец, $x$	$\rho_{ab}(0)$ , мОм см	$K$ , мОм см	$T_{ee} \times 10^{-3}$ , К	$\varepsilon_A$ , мэВ	$\Delta$ , мэВ
0.135	0.47	37.85	3.17	1.7	28.6 (8.1*)
0.145	0.34	56.06	4.43	2.4	17.4 (7.2*)
0.15	0.03	328.16	36.8	2.2	12.6 (6.4*)

\* Аппроксимация  $\sigma_c(T)$  с помощью уравнения (9).

В статье Контани и др. [32] авторы дают объяснение квадратичным температурным зависимостям удельного сопротивления в плоскости  $\text{CuO}_2$  в нормальном состоянии  $\rho_{ab}(T)$  для  $\text{NdCeCuO}$  в недодопированной области с точки зрения ферми-жидкости, близкой к антиферромагнитной. Типичные теории спиновой флуктуации [33] (и ссылки в ней) дают  $\rho \sim CT^2$  и, таким образом, могут воспроизводить экспериментальные результаты.

С другой стороны, Сенг и др. [34] сделали вывод, что квадратичная температурная зависимость удельного сопротивления в нулевом поле  $\rho_{ab}(T)$  в нормальном состоянии  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$ , наблюдаемая ими, вызвана электрон-электронным рассеянием в двумерном металле, т.е.  $\tau_{in} \equiv \tau_{ee}$ .

Для электрон-электронного рассеяния в трехмерном 3D-металле должна иметь место квадратичная зависимость сопротивления в нулевом поле  $T^2$  [31]. Для двумерного 2D-металла закон  $T^2$  модифицирован логарифмической поправкой [35] и зависимость  $\Delta\rho_{ab}(T)$  принимает вид:

$$\Delta\rho_{ab}(T) = K (T/T_{ee})^2 \ln(T_{ee}/T). \quad (4)$$

Сенг и др. [34], а также Тсуи и др. [36], на первом этапе подгоняли законом  $T^2$  свои данные для сопротивления в нормальном состоянии пленок  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$ . Но затем они заметили, что их экспериментальные данные лучше описываются уравнением (3) и (4) с остаточным сопротивлением  $\rho_{ab}(0)$ , множителем  $K$  и эффективной температурой,  $T_{ee}$ , которые являются подгоночными параметрами.

Сплошные линии на рис. 6 – подгонка наших экспериментальных данных уравнениями (3) и (4) в различных интервалах температур с параметрами  $\rho_{ab}(0)$ ,  $K$  и  $T_{ee}$ , представленными в табл. 2.

Вывод состоит в том, что температурная зависимость удельного сопротивления в нулевом поле  $\rho_{ab}(T)$  в нормальном состоянии генерируется электрон-электронным рассеянием и что хорошее соответствие логарифмически скорректированному закону  $T^2$ , согласно уравнению (4), выражает квазидвумерный характер проводимости в наших образцах.

Из рис. 6 видно, что сопротивление между проводящими плоскостями  $\text{CuO}_2$  в нормальном состоянии поперек блокирующих слоев  $\rho_c$  больше по сравнению с сопротивлением в плоскостях  $\rho_{ab}$ , и наблюдается неметаллическая зависимость ( $d\rho_c/dT < 0$ ) для всех исследованных пленок вплоть до 300 К.

Могут быть выделены две области на зависимости  $\rho_c(T)$  (рис. 6): высокотемпературная область,  $T > 100$  К, где температурные зависимости могут быть эмпирически описаны как  $\rho_c(T) \sim 1/T$ , и низкотемпературная область, где сопротивление между проводящими плоскостями  $\text{CuO}_2$  демонстрирует температурную зависимость активационного типа.

Штриховые линии на рис. 6 – расчет по функции  $\rho(T) = a + b/T$  экспериментальных данных от 100 К до 300 К для каждого образца. При  $T < 100$  К зависимости  $\ln\rho_c$  от  $1/T$  можно описать прямыми линиями, соответствующими функции

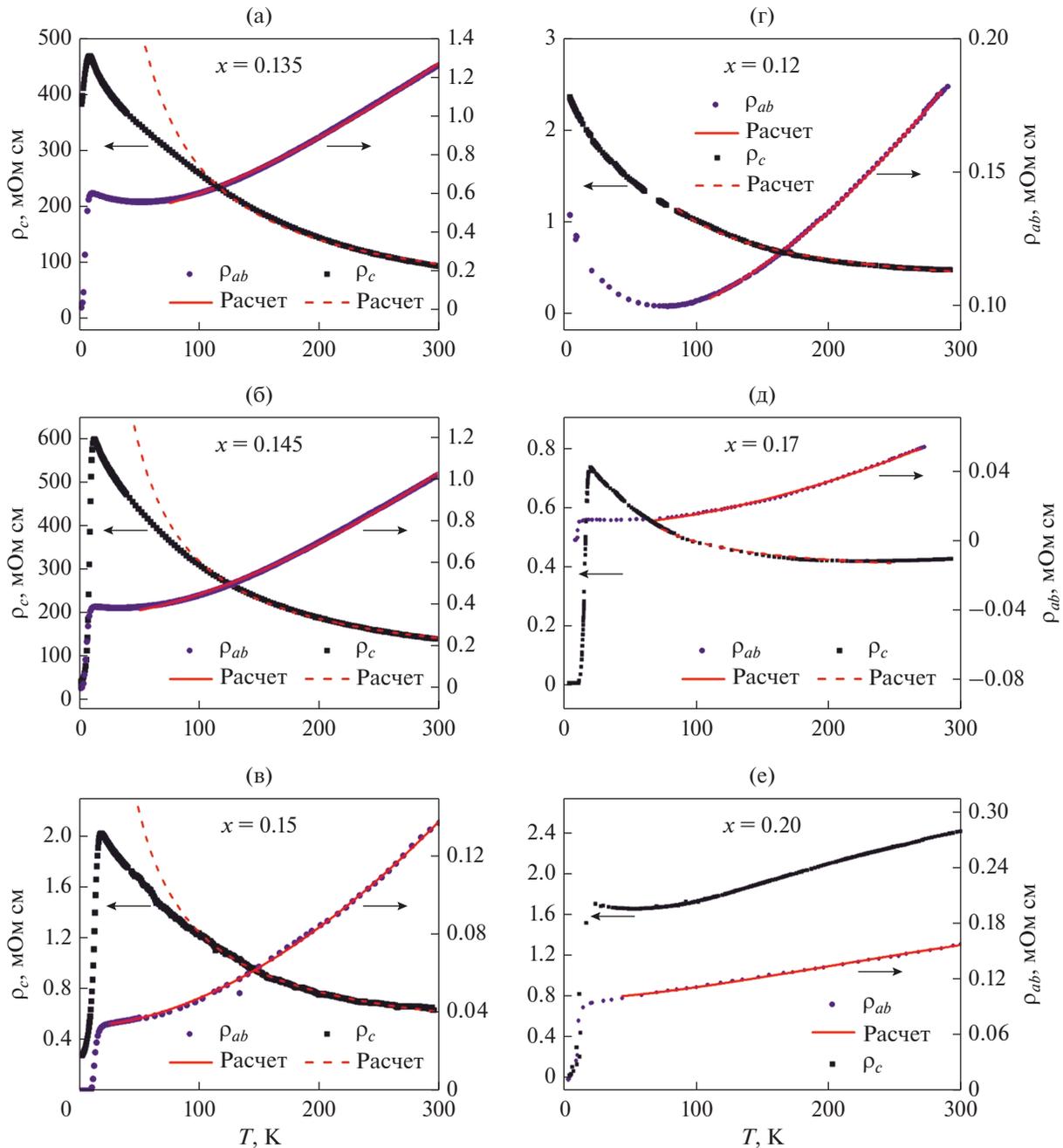
$$\rho_c(T) = \rho_c^* \exp\left(-\frac{\varepsilon_A}{kT}\right) \quad (5)$$

с энергией активации,  $\varepsilon_A$ , представленной в табл. 2.

Систематические данные для  $\rho_c(T)$  в ряде монокристаллов высокотемпературных сверхпроводников были представлены в работе Ито и др. [24]. Они обнаружили, что зависимость  $\rho_c(T)$  неметаллическая ( $d\rho_c/dT < 0$ ) в большинстве несверхпроводящих соединений, предполагая нетрадиционный механизм проводимости между плоскостями  $\text{CuO}_2$  в нормальном состоянии.

Неметаллические зависимости  $\rho_c(T)$ , полученные Ито и др., не аппроксимируются законам активации или прыжкового типа, но демонстрируют степенную зависимость  $T$ ,  $\rho_c \propto T^{-\alpha}$ , с  $\alpha$  в диапазоне  $0 < \alpha < 2$ .

Зонные расчеты могли объяснить большую анизотропию удельного сопротивления в высокотемпературных системах, но предсказывали, что проводимость между плоскостями всегда металлическая, что резко контрастировало с экспериментальными фактами. Поскольку простейшая одномерная модель Кронига–Пенни с ее идеальной периодичностью (и, следовательно, когерент-



**Рис. 6.** Температурные зависимости удельного сопротивления в плоскости  $\text{CuO}_2$ ,  $\rho_{ab}$ , и между плоскостями,  $\rho_c$ ,  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$  с оптимальным отжигом. Сплошные линии – подгонка по уравнениям (3) и (4) экспериментальных данных  $\rho_{ab}(T)$  в различных интервалах температур:  $T = (70-300)$  К для образца с  $x = 0.135$  (а);  $T = (50-300)$  К для образца с  $x = 0.145$  (б);  $T = (25-300)$  К для образца с  $x = 0.15$  (в);  $T = (110-300)$  К для образца с  $x = 0.12$  (д),  $T = (70-300)$  К для образца с  $x = 0.17$  (е),  $T = (70-300)$  К для образца с  $x = 0.20$  (ж). Пунктир – подгонка  $\rho_c(T)$  функцией  $a + b/T$ .

ностью) может привести только к металлической природе межслойной проводимости, был предложен ряд микроскопических моделей отклонения от когерентности в переносе по оси  $c$  [22, 23, 25, 37, 40].

Влияние некогерентного межслоевого переноса на сопротивление слоистого металла было теоретически рассмотрено в работах Маккензи и Мозеса [38], в которых был представлен внешний вид поверхности Ферми, связанный с когерент-

ным и некогерентным межслоевым переносом в квазидвумерной системе.

Если перенос между слоями когерентен, то можно определить трехмерную поверхность Ферми, которая представляет собой искривленный цилиндр. Для некогерентного межслоеного переноса поверхность Ферми определяется только внутри слоев (“стопка блинов”), а межслойная проводимость определяется скоростью межслоевого туннелирования (см. рис. 1 в [38]).

В работах [37–40] неметаллическое поведение  $\rho_c(T)$  в слоистых оксидах объясняли *некогерентным* туннелированием носителей заряда в направлении оси  $c$ . Некогерентный транспорт между слоями  $\text{CuO}_2$  происходит, когда вероятность рассеяния носителей заряда в плоскости ( $\hbar/\tau$ ) намного больше, чем интеграл межслоевых прыжков  $t_c$  ( $\equiv \hbar/\tau_{\text{esc}}$ ) между плоскостями. Здесь  $\tau$  время релаксации носителей заряда в плоскости,  $\tau_{\text{esc}}$  время ухода из данной плоскости в соседнюю.

Если электрон переживает много столкновений, прежде чем перейти в другую плоскость, последующие процессы туннелирования между плоскостями не коррелируют. Тогда межслойная проводимость  $\sigma_c^{\text{tun}}$  пропорциональна скорости туннелирования между двумя соседними слоями и может быть представлена в следующей форме (см., напр., [38, 39] и ссылки в них):

$$\sigma_c^{\text{tun}} = 2de^2 g \left( \frac{t_c^2 \tau}{\hbar^2} \right), \quad (6)$$

где  $g = m/\pi\hbar^2$  – плотность состояний на единицу площади при энергии Ферми двумерных проводящих плоскостей.

В упрощенной модели квадратных барьеров высоты  $\Delta$ , матричный элемент туннелирования  $t_c$  может быть вычислен как

$$t_c = \exp(-d/r_0), \quad (7)$$

где  $r_0$  – радиус локализации носителей заряда, который меньше расстояния между соседними плоскостями  $\text{CuO}_2$ , и  $r_0^{-1} = \sqrt{2m\Delta/\hbar^2}$ .

Таким образом, удельное сопротивление вдоль оси  $c$  для процесса туннелирования оказывается равным

$$\rho_c^{\text{tun}}(T) \equiv 1/\sigma_c^{\text{tun}}(T) = A\rho_{ab}(T), \quad (8)$$

$A = \text{const}$ . Второе равенство в правой части уравнения (8) можно получить, выразив  $1/\tau$  через  $\rho_{ab}$  с помощью уравнения (2) (см. [39] подробнее о связи  $\rho_c(T)$  и  $\rho_{ab}(T)$ ).

Гиура и др. [40] предложили модель для  $\rho_c(T)$ , основанную на предположении, что кристаллическая структура вдоль оси  $c$  создает пакет энер-

гетических барьеров между почти двумерными слоями, где носители в основном ограничены (слои  $\text{CuO}_2$ ). Они предположили, что два взаимодополняющих процесса определяют перенос по оси  $c$ : некогерентное туннелирование и термическая активация через барьеры.

Для первого механизма Гиура и др. приняли модель, введенную в [37–40] (см. уравнения (6) или (8)), которая описывает перенос через барьер как процесс некогерентного туннелирования. Для второго члена они использовали общее выражение для термической активации через барьер:

$$\sigma_c^{\text{th}}(T) = \beta \exp(-\Delta/kT), \quad (9)$$

где  $\beta$  является префактором, который может слабо зависеть от температуры.

Общая проводимость по оси  $c$  в этом случае записывается как комбинация обоих вкладов:

$$\sigma_c(T) = \sigma_c^{\text{tun}}(T) + \sigma_c^{\text{th}}(T). \quad (10)$$

Мы проанализировали высокотемпературную часть зависимостей  $\rho_c(T)$  в рамках работы Гиура и др. [40] с помощью уравнения (10). Используя уравнения (8) и (9), получаем

$$\sigma_c(T) = \alpha(T) \exp(-q\sqrt{\Delta}) + \beta \exp(-\Delta/kT), \quad (11)$$

с  $\alpha(T) = \alpha_0/\rho_{ab}(T)$ ,  $\alpha_0 = \text{const}$  и  $q = 2d\sqrt{2m/\hbar^2}$ , где использована формула (7) для  $t_c$ .

Экспериментальные зависимости  $\sigma_c(T) \equiv 1/\rho_c(T)$ , а также соответствие этих зависимостей уравнению (11) с регулируемыми параметрами  $\alpha_0, \beta$  и  $\Delta$  (см. табл. 2) представлены на рис. 7.

Возможность описания экспериментальной зависимости  $\sigma_c(T)$  при  $T > 100$  К законом активации (9) приведена на вставках к рис. 7. Видно, что этот закон выполняется только в диапазоне  $T = (100–150)$  К для всех трех образцов с  $\Delta = 8.1$  мэВ для  $x = 0.135$ ,  $\Delta = 7.2$  мэВ для  $x = 0.145$  и  $\Delta = 6.4$  мэВ для  $x = 0.15$ .

С другой стороны, описание проводимости вдоль оси  $c$ ,  $\sigma_c(T)$ , с помощью уравнения (11) возможно в широком диапазоне температур: для  $T = (150–300)$  К с  $\Delta = 28.6$  мэВ при  $x = 0.135$ , для  $T = (100–300)$  К с  $\Delta = 17.4$  мэВ при  $x = 0.145$ , и для  $T = (75–250)$  К с  $\Delta = 12.6$  мэВ при  $x = 0.15$  (см. основные части рис. 7а–7в).

Из табл. 2. видно, что значения  $\Delta$ , найденные из процедуры подгонки, уменьшаются с увеличением  $x$ . Эта закономерность понятна, если учесть, что в соответствие с моделью Гиуры и др. [40], высота барьера  $\Delta$  в уравнении (9) отсчитывается от уровня Ферми,  $E_F$ , в каждой системе. Модель может объяснить большинство качественных харак-

теристик наблюдаемого сопротивления, если предположить, что увеличение  $x$  приводит к увеличению концентрации носителей заряда в  $(ab)$ -плоскостях и, следовательно, энергии Ферми.

Непрерывное уменьшение  $\Delta$  как функции от  $x$  также естественным образом объясняет переход от полупроводникового поведения удельного сопротивления нормального состояния  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  при низком легировании ( $x = 0.12-0.15$ ) через почти металлическое в слегка передопированной системе ( $x = 0.17$ ) до строго металлического в сильно передопированной области ( $x = 0.20$ ) (см. [25]).

При низких температурах ( $kT \ll \Delta$ ) возможен другой механизм некогерентного переноса между слоями. В модели естественной сверхрешетки (когда слои  $\text{CuO}_2$  являются квантовыми ямами, а блоки  $\text{Nd}(\text{Ce})\text{O}$  служат барьерами эффективной высоты  $\Delta$ ) [40], [41], можно рассматривать беспорядок, который, несомненно, присущ этой системе (хаотический примесный потенциал) как причина температурной зависимости  $t_c$  [42].

Тогда в уравнении (6) имеем

$$t_c \rightarrow t_c(T) = \exp(-d/r_0) \exp(-\delta/kT), \quad (12)$$

где  $\delta$  разброс энергии электронов в ямах из-за флуктуаций значений  $\Delta$ , такой же, как в одномерной модели Андерсона. Первый множитель в (12) (интеграл перекрытия) определяет зависимость вероятности перехода между слоями от высоты барьера, а второй приводит к неметаллической температурной зависимости проводимости при низких температурах (аналог проводимости внутри примеси полоса полупроводников [42]). Поскольку  $\sigma_c^{\text{un}} \sim t_c^2$ , в уравнении (5) энергия активации  $\epsilon_A = 2\delta$ .

С повышением температуры вклад в проводимость (9), связанный с термической активацией носителей через барьер, начинает играть все более важную роль, и при  $\delta \ll kT < \Delta$  мы возвращаемся к механизму Гиуры и др. [40, 43–45] (см. уравнение (11)).

Таким образом, несмотря на обилие экспериментальных данных о неметаллическом поведении сопротивления между проводящими плоскостями ВТСП, до сих пор не существует адекватной (по крайней мере, эмпирической) модели, описывающей зависимости  $\rho_c(T)$  в недоопированных и оптимально легированных системах для всего температурного диапазона от  $T_c$  до комнатной температуры.

Альтернативный подход недавно был предложен Таланцевым [46]. Выражение для удельного сопротивления по оси  $c$  было записано как

$$\rho_c(T) = \rho_0 + \rho_1 \exp\left(\frac{E_A(T)}{kT}\right). \quad (13)$$

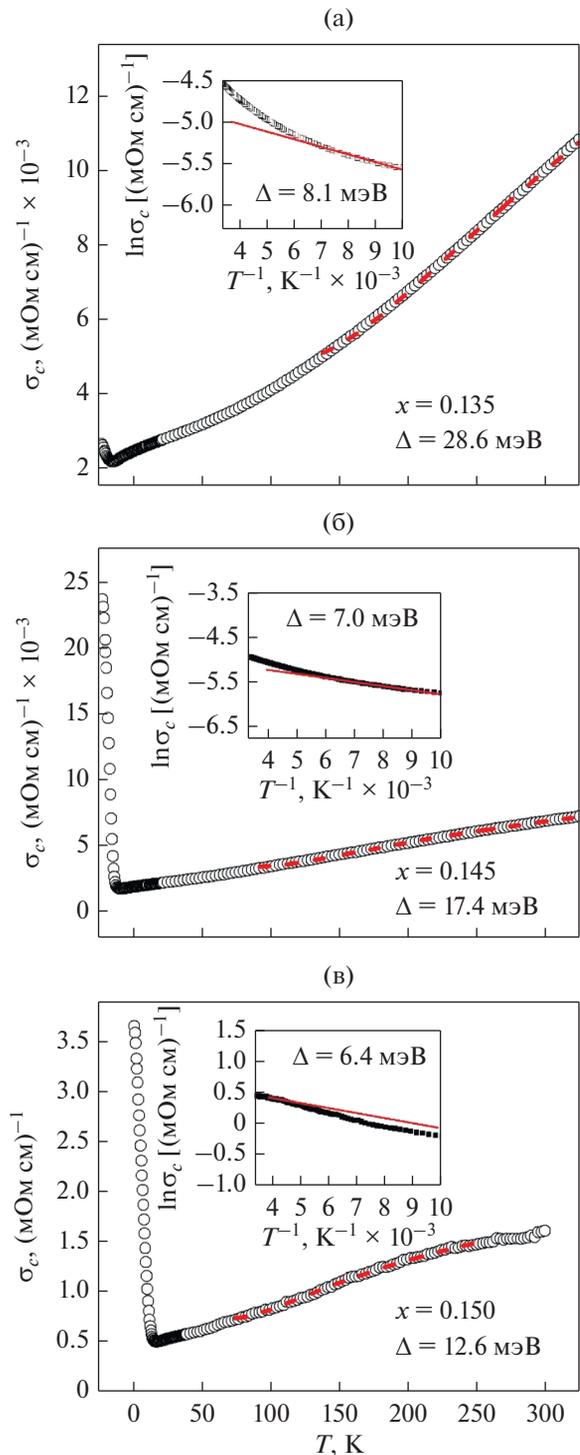


Рис. 7. Температурная зависимость проводимости вдоль оси  $c$  для  $x = 0.135$  (а),  $0.145$  (б) и  $0.15$  (в). Пунктирные линии — подгонка уравнением (11) экспериментальных данных. Вставки: подгонка уравнением (9) экспериментальных данных в координатах  $\ln \sigma_c(T^{-1})$ .

с энергией активации,  $E_A$ , в виде ряда по степеням  $t$  ( $\equiv kT$ ):

$$E_A(t) = At^2 + Bt + C. \quad (14)$$

**Таблица 3.** Параметры исследованных пленок  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$  ( $1\bar{1}0$ ). Данные для  $\rho_{ab}(T)$  взяты из [47]

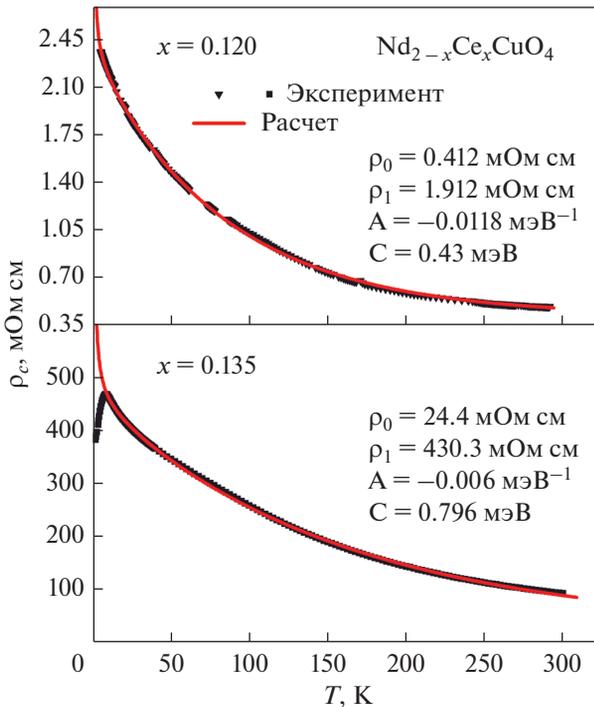
$x$	$T_c^{\text{onset}}$ , К	$\rho_c(300\text{ К})$ , мОм см	$\rho_c(300\text{ К})/\rho_c(T_c^{\text{onset}})$	$\frac{\rho_c(T_c^{\text{onset}})}{\rho_{ab}}$
0.120	—	0.18	0.08 <sup>a</sup>	17.6 <sup>b</sup>
0.135	9.17	92.12	0.20	759.9
0.145	13.34	138.60	0.23	1515.0
0.150	17.72	0.62	0.31	120.0
0.170	20.37	0.42	0.58	66.2

В табл. 3 представлены параметры исследуемых образцов: температура начала сверхпроводящего перехода,  $T_c^{\text{onset}}$ , величина удельного сопротивления  $\rho_c$  при комнатной температуре, отношение  $\rho_c(300\text{ К})/\rho_c(T_c)$  ( $\rho_c(300\text{ К})/\rho_c(4.2\text{ К})$ ) для несверхпроводящего образца с  $x = 0.12$ , которое определяет степень увеличения удельного сопротивления при уменьшении  $T$ , а также значение коэффициента анизотропии  $\rho_c/\rho_{ab}$  при  $T = T_c$  (для  $x = 0.12$  при самой низкой температуре измерений  $T = 4.2\text{ К}$ ).

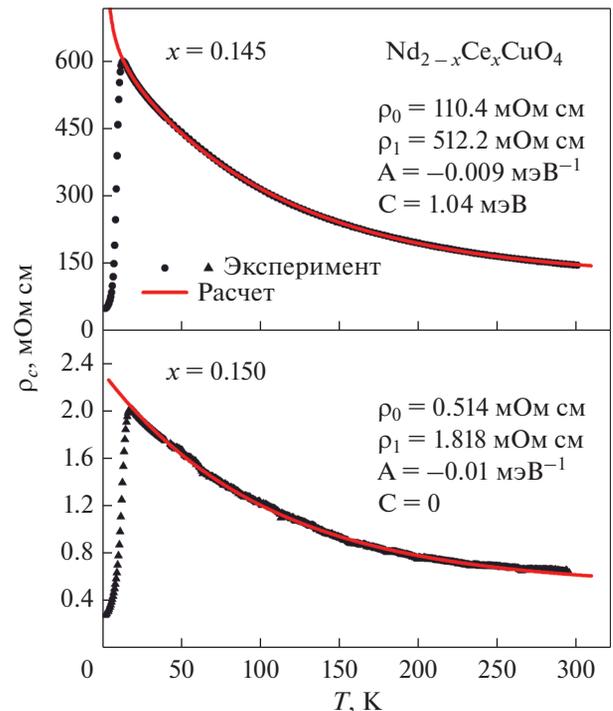
На рис. 8 и 9 показаны зависимости  $\rho_c(T)$  для пленок  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  с  $x = 0.12, 0.135, 0.145$  и  $0.15$

и соответствующие данные, согласующиеся с уравнениями (13), (14) с замечательной точностью, описывающие экспериментальные данные для всех выбранных соединений в диапазоне от  $T = T_c$  до 300 К. Полученные значения регулируемых параметров  $\rho_0, \rho_1$  и  $A, C$  ( $B = 0$  для всех образцов) представлены на рисунках.

Экспериментальные данные  $\rho_c(T)$  с аппроксимацией по уравнениям (13), (14) для передопированных пленок NCCO представлены на рис. 10, где также учтен вклад металлической проводимости  $\Delta\rho_M/\rho_1 = MkT$ . Значения подгоночных параметров  $\rho_0, \rho_1$ , и  $A, M$  ( $B = C = 0$ ) представлены на фоне рисунка.



**Рис. 8.** Температурные зависимости удельного сопротивления по оси  $c$  для недодопированных пленок  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$  ( $1\bar{1}0$ ). Сплошные линии – аппроксимации по формулам (13), (14).



**Рис. 9.** Температурные зависимости удельного сопротивления по оси  $c$  для области оптимального легирования с  $x = 0.145$  и  $x = 0.15$  пленок  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$  ( $1\bar{1}0$ ). Сплошные линии – аппроксимации по формулам (13), (14).

Запишем эмпирическое выражение, описывающее поведение сопротивления между проводящими плоскостями проводника в более общем виде:

$$\rho_c(T) = \rho_0 + \rho_1 \exp\left(-\frac{kT}{\Gamma_T} + \frac{\delta}{kT}\right). \quad (15)$$

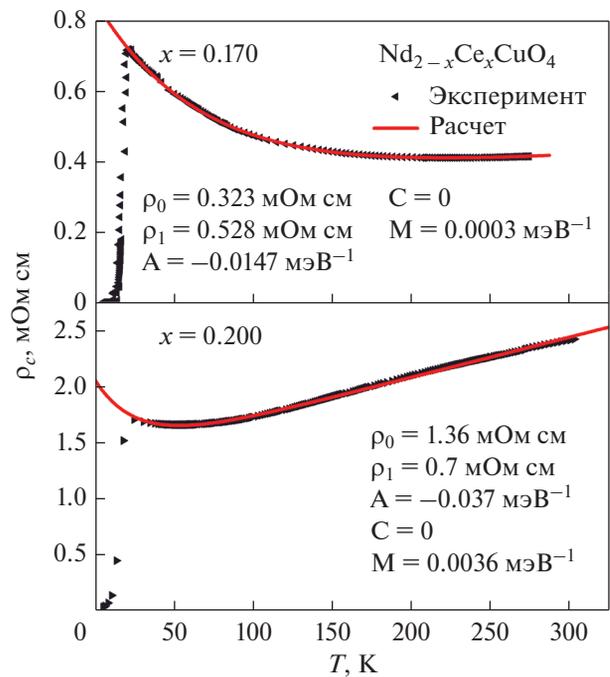
Параметры  $\Gamma_T$  и  $\delta$  приведены в табл. 4.

Низкая ( $\delta < 1$  мэВ) энергия активации для двумерных систем  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  с  $x < 0.145$ , по-видимому, имеет место вследствие разброса энергии электронов в ямах из-за флуктуаций значений  $\Delta$ , как и в одномерной системе модели Андерсона [48]. Это приводит к неметаллической температурной зависимости проводимости при низких температурах (аналогично проводимости в примесной зоне полупроводников [49]).

Одним из важнейших параметров  $\Gamma_T$  является характерный энергетический масштаб температурной зависимости высоты барьера (и, возможно, ширины) в модели естественной сверхрешетки для соединения  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ . Из табл.4 видно, что для сверхпроводящих образцов ( $x = 0.135-0.20$ )  $\Gamma_T$  монотонно убывает с увеличением  $x$ .

Одним из следствий этого подхода является то, что при  $T \rightarrow 0$  (если сверхпроводимость не возникает) удельное сопротивление по оси  $c$  будет стремиться к конечному значению:  $\rho_c(T \rightarrow 0) \rightarrow \rho_0 + \rho_1$  (исключая небольшую поправку из низкой энергии активации  $\delta$  при  $T < \sim 20$  К для  $x < 0.145$ ). Физически это может означать решающую роль подбарьерного туннелирования в переносе по оси  $c$ , а зависимость  $\rho_c(T)$  может возникать из-за зависящей от температуры перенормировки туннельного матричного элемента  $t_c$  за счет связи с адиабатическими фононами [39, 50].

Таким образом, для описания экспериментальных результатов мы применили две модели. Во-первых, модель Гиуры и др. [44], которая сочетает в себе межслойное туннелирование и термическую активацию над барьерами, при условии, что высота барьера не зависит от температуры. Во-вторых, недавно была предложена эмпирическая модель Таланцева [46], учитывающая температурную зависимость энергии активации возбуждения но-



**Рис. 10.** Температурные зависимости удельного сопротивления по оси  $c$  для передопированных пленок  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$  (1  $\bar{1}0$ ). Сплошные линии – аппроксимации по формулам (13), (14), (15) с учетом вклада металлической проводимости.

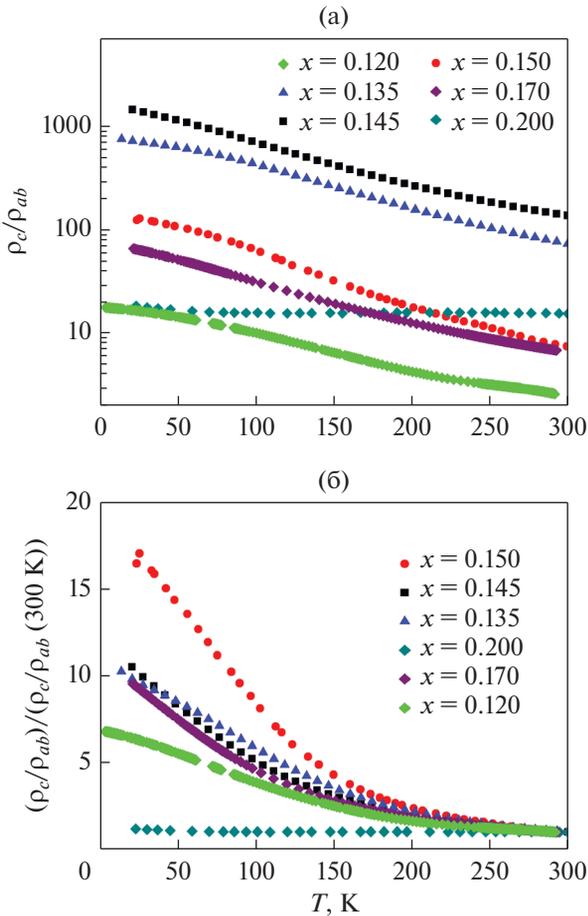
сителей заряда через барьер. Второе предположение приводит к кардинальному повышению точности описания экспериментальных кривых для всех исследованных пленок во всем диапазоне температур от  $T = T_c$  до 300 К.

### 3.2. Коэффициент анизотропии сопротивления

Температурная зависимость коэффициента анизотропии сопротивления в проводящих плоскостях  $\text{CuO}_2$  и в направлении, перпендикулярном этим плоскостям, исследована для составов  $0.12 \leq x \leq 0.20$  и представлена на рис.11. Из рисунка видно, что коэффициент анизотропии удельного сопротивления велик даже при комнатной температуре:  $\rho_c/\rho_{ab} \approx 10-10^2$  (где  $\rho_c = \rho_{xx}^c$ ,  $\rho_{ab} = \rho_{xx}^{ab}$ ) для исследованных пленок. Этот параметр суще-

**Таблица 4.** Вычисленные параметры шкалы энергии, полученные в результате подгонки экспериментальных данных уравнениями (13)–(15)

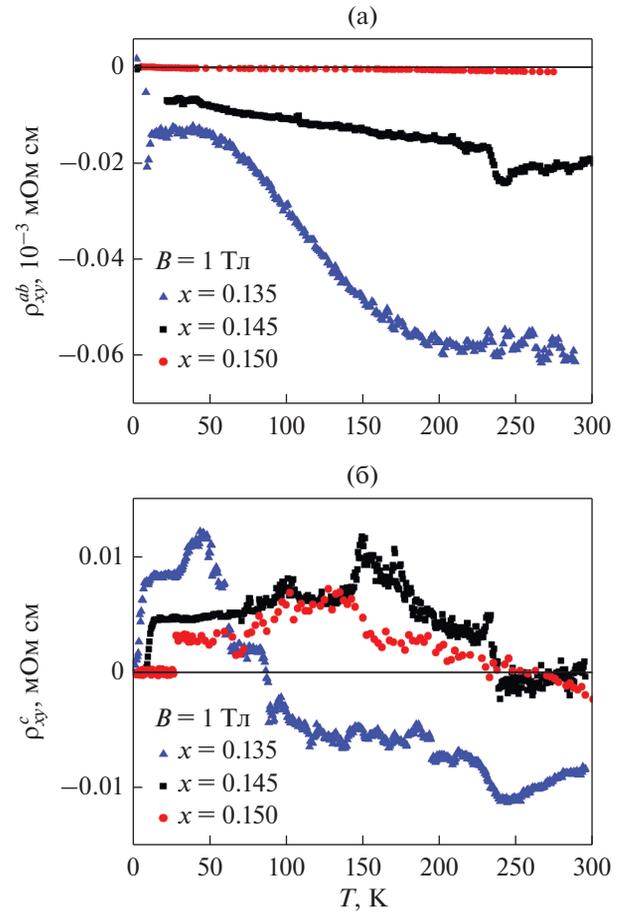
$x$	0.120	0.135	0.145	0.150	0.170	0.200
$\Gamma_T$ , мэВ	84.7	166.7	111.1	100.0	68.0	27.0
$\delta$ , мэВ	0.43	0.80	1.04	0	0	0



**Рис. 11.** Температурная зависимость коэффициента анизотропии сопротивления в логарифмическом масштабе по оси  $y$  (а) и нормированного коэффициента анизотропии сопротивления (б) для оптимально отожженных пленок  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}/\text{SrTiO}_3$ .

ственно возрастает с понижением температуры, достигая значений  $\rho_c/\rho_{ab} \sim 10^3$  для соединений с  $x = 0.145$  и  $0.135$  и  $\rho_c/\rho_{ab} \approx 10^2$  для оптимально легированного соединения с  $x = 0.15$  из-за резкого роста удельного сопротивления  $\rho_c$  при низких температурах. Коэффициент анизотропии в низкотемпературной области максимален для  $x = 0.145$  ( $\rho_c/\rho_{ab} \sim 2 \times 10^3$ ) и  $x = 0.135$  ( $\rho_c/\rho_{ab} \sim 10^3$ ), но намного меньше для  $x = 0.15$  ( $\rho_c/\rho_{ab} \sim 10^2$ ) (рис. 11).

В результате анализа температурных зависимостей анизотропии сопротивления было установлено, что в соединении  $\text{NdCeCuO}$  по мере роста содержания легирующей примеси наблюдается переход от трехмерного (3D) анизотропного металла при  $x = 0.12$  к 3D анизотропному металлу при  $x = 0.20$ . В области концентраций  $x = 0.135, 0.145, 0.15$  — это состояние двумерного металла: металлическая проводимость в плоскостях  $\text{CuO}_2$  и неметаллическая поперек проводящих плоскостей.



**Рис. 12.** Температурные зависимости сопротивления Холла для пленок  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  ( $0.135 \leq x \leq 0.15$ ) при  $B = 1$  Тл с ориентацией (001) I-го типа (а) и ориентацией  $(1\bar{1}0)$  III-го типа (б).

### 3.3. Температурные зависимости сопротивления Холла в проводящих плоскостях $\text{CuO}_2$ и вдоль оси $c$

На рис. 12 представлены температурные зависимости сопротивления Холла в проводящих плоскостях  $\rho_{xy}^{ab}$  и между плоскостями  $\text{CuO}_2$   $\rho_{xy}^c$  исследована для составов  $0.135 \leq x \leq 0.15$  в магнитном поле  $B = 1$  Тл, которое меньше верхнего критического поля в этом соединении [28].

Видно, что для этих двух случаев существуют некоторые различия в смешанном и нормальном состояниях:

#### 1. Нормальное состояние.

Сопротивление Холла  $\rho_{xy}^{ab}$ , соответствующее движению носителей под действием электрического тока и магнитного поля в плоскости  $\text{CuO}_2$ , отрицательно в температурном интервале  $T = (1.8-300)$  К для всех исследованных пленок, а его модуль увеличивается с ростом температуры

(рис. 12а). Более того, сопротивление Холла  $|\rho_{xy}^{ab}|$  уменьшается с увеличением уровня легирования. В рамках однозонной модели ( $n = 1/eR_H$ ,  $|R_{Hall}^{ab}| = \frac{U_{Hall}^{ab}d}{IB}$ , где  $d$  – толщина пленки,  $I$  – электрический ток,  $B$  – внешнее магнитное поле), при  $T = 77$  К, находим:

$$n_{(x=0.135)} = 3.05 \times 10^{21} \text{ 1/см}^3;$$

$$n_{(x=0.145)} = 6.25 \times 10^{21} \text{ 1/см}^3;$$

$$n_{(x=0.15)} = 2.16 \times 10^{22} \text{ 1/см}^3.$$

Уменьшение величины  $|\rho_{xy}^{ab}|$  с увеличением уровня легирования сильнее, чем  $1/x$ , указывает на дополнительный вклад носителей заряда второго типа (дырок) за счет реконструкции поверхности Ферми (см. работу [28] и ссылки в ней). Экспериментально обнаружено, что сопротивление Холла между проводящими плоскостями  $|\rho_{xy}^{ab}|$  на два порядка больше, чем  $|\rho_{xy}^c|$  в проводящих плоскостях во всем диапазоне температур (рис. 12).

В модели некогерентного переноса [37, 38] можно показать, что коэффициент Холла для движения электронов поперек проводящих плоскостей,  $R_H^c$ , не дает информации о концентрации носителей, а отношение коэффициентов  $R_H^c$  и  $R_H^{ab}$  описывается выражением

$$\frac{R_H^c}{R_H^{ab}} = \frac{1}{\omega_c \tau} \frac{\hbar \rho_{xx}^{ab}}{t_c \tau \rho_{xx}^c}, \quad (16)$$

где  $\omega_c = eB/m$  – циклотронная частота. При  $B = 1$  Тл для исследованных образцов  $\omega_c \tau \approx 10^{-3}$ .

Тогда, если  $\frac{\rho_{xx}^{ab}}{\rho_{xx}^c} \approx (10^{-2} - 10^{-3})$  и  $\frac{\hbar}{t_c \tau} \approx 10$ , то из уравнения (16) получаем  $R_H^c/R_H^{ab} = \rho_{xy}^c/\rho_{xy}^{ab} \approx (10 - 10^2)$ , что находится в достаточно хорошем соответствии с экспериментальными данными работ [51, 52].

Сопротивление Холла между плоскостями  $\text{CuO}_2$   $\rho_{xy}^c$  положительно для  $x = 0.145$  и  $0.15$ , и меняет знак при  $T \approx 250$  К. Сопротивление Холла  $\rho_{xy}^c$  для  $x = 0.135$  положительно в температурном диапазоне  $T = (T_c - 100)$  К, при  $T = 100$  К меняет знак и имеет тенденцию ко второй смене знака при температурах выше комнатной.

## 2. Смешанное состояние.

Сопротивление Холла в плоскостях  $\text{CuO}_2$  меняет знак и имеет некоторые особенности в смешанном состоянии. Эти экспериментальные результаты и обсуждение можно посмотреть в работе [53].

**Таблица 5.** Параметры для пленок  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}/\text{SrTiO}_3$  с различным содержанием церия в плоскостях  $\text{CuO}_2$  и вдоль оси  $c$

$x$	$B_{c2}$ , Тл	$\rho_c/\rho_{ab}$	$\xi_{ab}$ , Å	$\xi_c$ , Å
0.135	2.2	800	122.6	4.3
0.145	2.7	1600	110.0	2.8
0.15	6.3	123	72.4	6.5

Сопротивление Холла между плоскостями  $\text{CuO}_2$  демонстрирует нетривиальную температурную зависимость вследствие наличия собственного пиннинга. При низкой температуре в смешанном состоянии сопротивление Холла между плоскостями  $\text{CuO}_2$  показывает термически активированное поведение – активацию вихрей через барьер.

Происхождение энергии активации может иметь различную природу. Это может соответствовать активации системы вихрей [54, 55] или может возникать только в результате активация одного вихря в слоистых материалах, когда магнитное поле направлено параллельно плоскостям  $\text{CuO}_2$  [56]. В режиме активации вероятность перехода вихря из одного минимума собственного межслоевого потенциала пиннинга в другой пропорциональна  $\exp(-\Delta E_v/kT)$ . Изменение величины внешнего магнитного поля приводит к изменению температурного поведения, а также величины сопротивления Холла между плоскостями  $\text{CuO}_2$ . Так, во внешнем магнитном поле  $B = 0.2$  Тл (рис. 13а) для пленок  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}/\text{SrTiO}_3$  с  $x = 0.15$  в диапазоне температур  $T = (23.4-25.9)$  К энергия активации вихрей между плоскостями  $\text{CuO}_2$  равна  $\Delta E_v = 16.4$  мэВ. Для пленок с  $x = 0.145$  энергия активации равна  $\Delta E_v = 26.7$  мэВ в интервале температур  $T = (12.3-16.3)$  К, а для пленок  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}/\text{SrTiO}_3$  с  $x = 0.135$  –  $\Delta E_v = 2.4$  мэВ в интервале температур  $T = (3.7-11.8)$  К (рис. 13б).

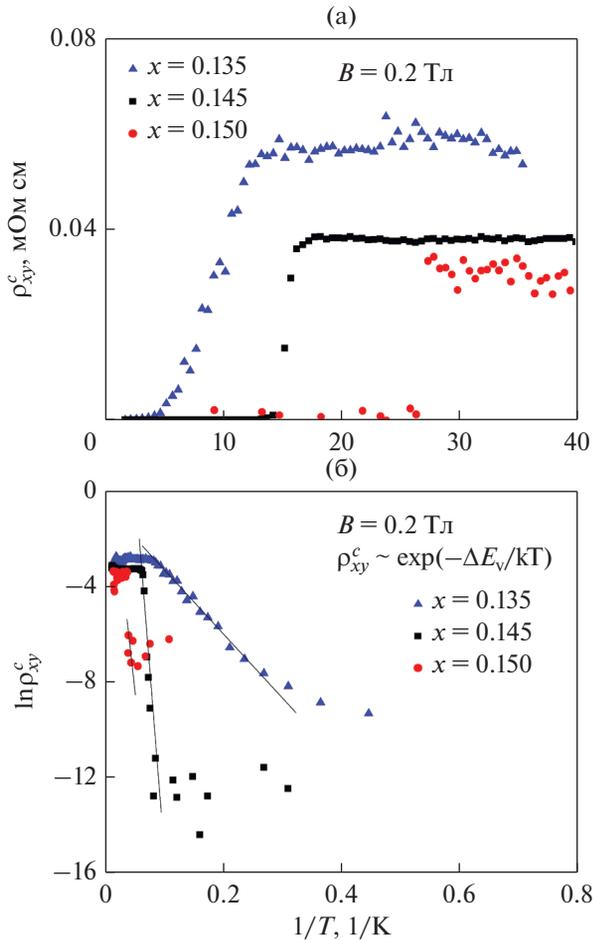
На основании экспериментальных данных, полученных нами в разное время, мы смогли оценить значения длин корреляции в плоскости  $\text{CuO}_2$  и вдоль оси  $c$  (см. табл. 5), используя следующие формулы:

$$\xi_{ab}^2 = \frac{\Phi_0}{2\pi B_{c2}(T)}, \quad (17)$$

где  $\xi_{ab}$  – длина корреляции в плоскости  $\text{CuO}_2$ ,  $\Phi_0$  – квант магнитного потока,  $B_{c2}$  – верхнее критическое магнитное поле и

$$\gamma = \frac{\xi_{ab}}{\xi_c} \cong \sqrt{\frac{\rho_c}{\rho_{ab}}}, \quad (18)$$

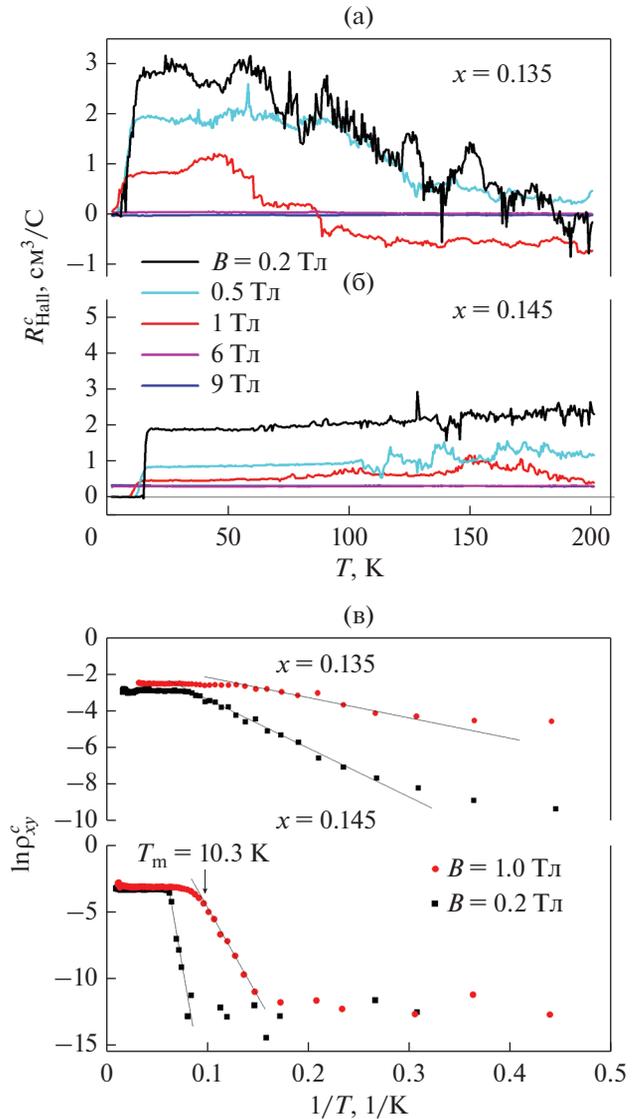
где  $\gamma$  – коэффициент анизотропии,  $\xi_c$  – длина корреляции вдоль оси  $c$ ,  $\rho_{ab}$ ,  $\rho_c$  – удельное сопротивление в плоскостях  $\text{CuO}_2$  и вдоль оси  $c$  соответственно.



**Рис. 13.** Температурные зависимости сопротивления Холла между плоскостями  $\text{CuO}_2$  в диапазоне температур  $T = (1.8\text{--}40)$  (а) и активационное поведение решетки вихрей при низких температурах (б).

В сильно анизотропном соединении  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  с  $x = 0.145$  имеет место максимум энергии активации для вихря между плоскостями  $\text{CuO}_2$  (рис. 13б). Такое поведение может быть связано с активационным движением через барьер (непроводящие области) одиночного вихря. Для соединения с  $x = 0.145$  обнаружено соответствие максимальной энергии активации максимуму коэффициента анизотропии сопротивления.

Изменение поведения температурных зависимостей сопротивления Холла с увеличением магнитного поля позволяет обнаружить уменьшение температурного диапазона активационной зависимости вихревой решетки с уменьшением энергии активации. Кроме того, обнаружено появление области плавления вихревой решетки в соединениях с содержанием церия  $x = 0.145$  при  $T_m = 10.4$  К. На рис. 14а, 14б показаны температурные зависимости коэффициента Холла в различных магнитных полях. Как мы видим, магнит-



**Рис. 14.** Температурная зависимость коэффициента Холла  $|R_{\text{Hall}}^c| = \frac{U_{\text{Hall}}^c d}{IB}$  при различных магнитных полях (а, б). Области активационного движения вихрей между плоскостями  $\text{CuO}_2$  для пленок  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}/\text{SrTiO}_3$  с различным содержанием церия при магнитных полях  $B = 0.2; 1$  Тл (в).

ное поле, направленное вдоль плоскостей  $\text{CuO}_2$  меняет поведение коэффициента Холла. В сильном магнитном поле  $B > B_{c2}$  коэффициент Холла в нормальном состоянии отрицательный или слегка положительный (значение  $R_{\text{Hall}}$  близко к нулю) и не зависит от температуры. Энергия активации вихря между плоскостями  $\text{CuO}_2$  уменьшается с увеличением магнитного поля (рис. 14в). Температурный диапазон активационного движения вихрей также сужается с увеличением магнитного поля.

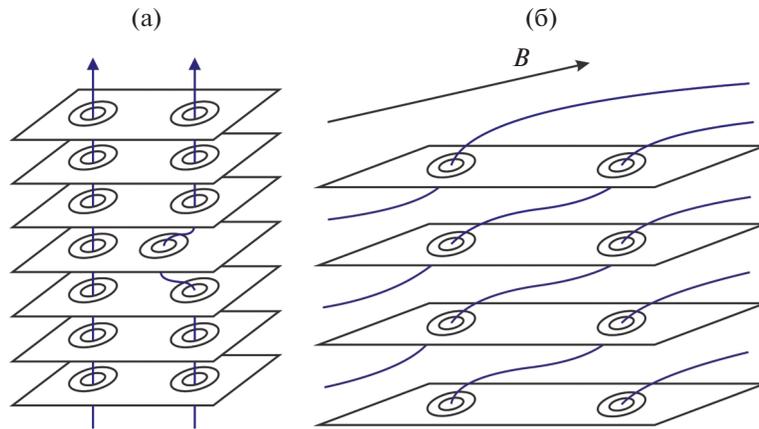


Рис. 15. Схематичное изображение абрикосовских (а) и джозефсоновских (б) вихрей в слоистых структурах основано на рис. 7 из работы [57].

Некоторые теоретические аспекты сопротивления Холла между плоскостями  $\text{CuO}_2$  обсуждал Копнин [57]. В конфигурации  $B \parallel ab$  и  $I \parallel ab$ , вихри под действием силы Лоренца должны двигаться в направлении, перпендикулярном слоям. Собственный пиннинг в этом случае препятствует когерентному движению вихревой решетки.

Таким образом, в отсутствие внешнего магнитного поля существует сильный 2D-некогерентный транспорт. Именно это условие позволяет непосредственно наблюдать активацию теплового вихря между плоскостями  $\text{CuO}_2$  в скрещенных магнитном и электрическом полях при низких температурах. В режиме активации вероятность перехода вихря из одного минимума собственного межслоевого потенциала пиннинга в другой пропорциональна  $\exp(-\Delta E_v/kT)$ . Энергия активации не является постоянной величиной: увеличение энергии активации соответствует максимуму коэффициента анизотропии удельного сопротивления в соединении, а величина энергии активации уменьшается с увеличением внешнего магнитного поля, направленного вдоль плоскостей  $\text{CuO}_2$ .

#### 4. ДВИЖЕНИЕ РЕШЕТКИ ВИХРЕЙ В СЛОИСТОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛЕГИРОВАННОМ СВЕРХПРОВОДНИКЕ $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (ПОЛЕВЫЕ ЗАВИСИМОСТИ)

В данной главе представлено исследование переноса носителей заряда и движения вихревой системы в недолегированных ( $x = 0.135, 0.145$ ) и оптимально легированных ( $x = 0.15$ ) соединениях электронно-легированного высокотемпературного сверхпроводника  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ . Область легирования  $x = 0.135-0.15$  соответствует области перехода от антиферромагнитного к сверхпроводящему порядку. В режиме течения вихрей в магнитном поле  $B$  подробно исследована и проанализи-

зирована динамика абрикосовских ( $B \parallel c$ -оси) и джозефсоновских ( $B \parallel ab$ -плоскости) вихрей. Схематичное изображение абрикосовских и джозефсоновских вихрей в слоистых структурах приведено на рис. 15.

В смешанном состоянии ВТСП, как и в обычных сверхпроводниках II рода, их транспортные свойства во внешнем магнитном поле определяются движением абрикосовских вихрей [59]. Однако, в отличие от изотропных сверхпроводников, ВТСП обладают сильной анизотропией своих свойств. Эта анизотропия вызвана слоистой кристаллической структурой, образованной проводящими слоями  $\text{CuO}_2$  ( $ab$ -плоскостями) с промежутками между ними в  $c$ -направлении. В зависимости от направления приложения внешнего магнитного поля возможны разные ситуации:

а. Магнитное поле параллельно оси  $c$ . В этом случае вихри в сверхпроводящем слое располагаются в углах правильной треугольной решетки, как в обычных сверхпроводниках. Однако длина когерентности вдоль оси  $c$  меньше, чем расстояние между плоскостями, и модель для описания вихрей должна быть изменена, чтобы учесть локализацию носителей внутри плоскостей. Локализация в плоскостях приводит к описанию вихря в виде стопки “блинов” (“pancakes”) [60]. Отдельные “блины” вихря слабо связаны между собой в каждом слое. Под действием транспортного тока “блины” вихря будут перемещаться по  $ab$ -плоскостям, вызывая диссипацию. Соответствующее удельное сопротивление, вызванное течением вихрей (flux flow), пропорционально отношению  $B/B_{c2}$ , где  $B_{c2}$  – второе критическое поле [54]. Благодаря наличию силы пиннинга, противоположной силе Лоренца, течение вихрей и вызванная этим диссипация возникает не сразу при появлении вихрей в сверхпроводники II рода. Пиннинг вихрей возникает из-за наличия дефектов в сверхпроводни-

ках, которые действуют как энергетически выгодные места, на которых может фиксироваться силовая линия [61]. Однако, даже если средняя величина силы пиннинга остается выше величины силы Лоренца, и течения вихрей не возникает, тем не менее происходит рассеяние, вызванное движением вихрей в результате тепловых флуктуаций. Один или несколько вихрей могут перескакивать от одной точки пиннинга к другой, преодолевая энергетический барьер за счет термической активации, таким образом, возникает крип потока.

б. Магнитное поле параллельно проводящим плоскостям  $ab$ . В этом случае вихри выглядят так же, как в джозефсоновских переходах в структурах сверхпроводник/диэлектрик/сверхпроводник, поскольку слоистая структура ВТСП образует внутренние джозефсоновские переходы [62, 63]. Джозефсоновские вихри, каждый из которых несет квант магнитного потока и центр которого находится между сверхпроводящими слоями, не имеют нормальной сердцевины и поэтому не сильно подавляют параметр порядка в соседних сверхпроводящих плоскостях [64]. Движение джозефсоновских вихрей в ВТСП существенно отличается от движения “блиновых” вихрей. Джозефсоновские вихри могут легко перемещаться вдоль сверхпроводящих слоев, но не перпендикулярно им. Это так называемый собственный пиннинг джозефсоновских вихрей [63]. Для длинных джозефсоновских контактов в параллельном магнитном поле существует определенное магнитное поле – поле перехода, при котором вихри начинают перекрываться, образуя треугольную решетку джозефсоновских вихрей [64]. Движение джозефсоновской решетки под действием транспортного тока приводит к появлению сопротивления потока вихрей. В этой ситуации существенным является собственный межслоевой пиннинг [65]. Часто такие объекты рассматриваются теоретически как слоистые сверхпроводящие структуры со слабым джозефсоновским взаимодействием [66]. Более того, движение вихрей через джозефсоновские барьеры обсуждали задолго до появления ВТСП [67].

в. Для полей под промежуточными углами вихрь можно описать как комбинацию “блиновых” вихрей в  $c$ -направлении (ограниченных слоями  $\text{CuO}_2$ ), соединенных джозефсоновскими вихрями в  $ab$ -плоскости [68].

Экспериментальные исследования группы Кес и др. на обычных сверхпроводниках, таких как аморфный  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  [69] и двойной слой  $\text{NbN}/\text{Nb}_3\text{Ge}$  [70], а также на дырочно-легированных ВТСП  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [71] показали, что существуют некоторые особенности диссипации, вызванной течением вихрей: осцилляции и флуктуации [70, 72]. В работе [73] авторы связали отри-

цательную аномалию эффекта Холла в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  с поразительной разницей в знаках холловского отклика вихрей, лежащих параллельно слоям и перпендикулярно им.

Для электронно-легированных ВТСП ситуация осложняется тем фактом, что антиферромагнитная фаза сохраняется до гораздо более высоких уровней легирования, чем в дырочно-легированных системах, и, таким образом, недолегированная область сверхпроводящей фазы скрывается антиферромагнитным упорядочением и/или сосуществованием волн спиновой плотности в случае появления сверхпроводящего упорядочения [2].

Течение вихрей в слоистых сверхпроводниках – сложное явление. Принципиальное отличие однородных изотропных и анизотропных сверхпроводников – сильное взаимодействие между вихрями и самой кристаллической структурой, известное как “собственный пиннинг”. Это вводит новые затруднения при рассмотрении динамики вихря.

Важный эффект, характерный для слоистых систем, а именно, взаимодействие параметра порядка с лежащей в основе кристаллической структурой, можно рассмотреть на примере вихрей, расположенных параллельно сверхпроводящим плоскостям. Взаимодействие с неоднородной слоистой средой приводит к собственному пиннингу: энергия вихря становится зависимой от положения вихря по отношению к плоскостям и создает силу пиннинга, которая пытается удерживать вихри между сверхпроводящими слоями.

На рис. 16 показаны зависимости удельного сопротивления в плоскости  $\rho_{xx}^{ab}$  и сопротивления  $\rho_{xx}^c$  вне проводящих плоскостей от магнитного поля при температуре  $T = 4.2$  К.

Вдоль и поперек проводящих слоев наблюдается сильная анизотропия удельного сопротивления в нормальном состоянии (при  $B > B_{c2}$ ): отношение  $\rho_{xx}^c(B)/\rho_{xx}^{ab}(B) \sim 10^2$  при  $B = 8$  Тл для  $x = 0.15$  и  $\rho_{xx}^c(B)/\rho_{xx}^{ab}(B) \sim 10^3$  при  $B = 6$  Тл для  $x = 0.145$  и  $0.135$  (рис. 15).

Как видно, при незначительном увеличении уровня легирования от  $x = 0.135$  до  $x = 0.15$  в магнитных полях выше верхнего критического поля, сопротивление в нормальном состоянии вдоль  $ab$ -плоскостей уменьшается более чем на порядок, и более чем на два порядка в случае удельного сопротивления в нормальном состоянии вне  $ab$ -плоскостей. Более того, сопротивление вне  $ab$ -плоскостей не исчезает даже при слабых магнитных полях.

В смешанном состоянии поведение удельного сопротивления от магнитного поля поперек проводящих слоев отличается от поведения удельного сопротивления вдоль проводящих слоев. На зависимости  $\rho_{xx}^{ab}(B)$  (рис. 16а) отчетливо видна

граница перехода из сверхпроводящего ( $\rho = 0$ ) в резистивное состояние ( $\rho \neq 0$ ) при поле депиннинга вихрей  $B_{dp}$ . Поле депиннинга – это поле, при котором “блиновые” вихри, имеющие нормальные сердцевинки, начинают двигаться вдоль проводящих слоев перпендикулярно транспортному току, вызывая диссипацию. В магнитных полях  $B_{dp} < B < B_{c2}$  было обнаружено хорошее согласие с обычным поведением  $\rho_{xx}^{ab}(B) \sim B/B_{c2}$  [74].

С другой стороны, для магнитосопротивления  $\rho_{xx}^c$  между проводящими плоскостями, при переходе в резистивное состояние преодоление “собственного пиннинга” для джозефсоновских вихрей, ориентированных параллельно сверхпроводящим плоскостям, происходит в соответствии со степенной зависимостью  $\rho_{xx}^c(B) \sim B^2$  (рис. 16б).

Теоретические представления о динамике джозефсоновских вихрей в слоистом сверхпроводнике развиты Кошелевым [64]. Полевая зависимость удельного сопротивления течения вихрей  $\rho_{ff}(B)$  для случая преобладающего канала диссипации в плоскости получается в виде:

$$\rho_{ff} = \frac{B^2}{B^2 + B_G^2} \rho_c, \quad (19)$$

где  $\rho_c$  – максимальная величина удельного сопротивления для течения вихрей вдоль оси  $c$ ,  $B_G =$

$\sqrt{\frac{\sigma_{ab}}{\sigma_c} \frac{\Phi_0}{\sqrt{2\pi\gamma^2 s^2}}}$ , где  $\sigma_{ab}$  – проводимость квазичастиц в плоскости,  $\sigma_c$  – составляющая проводимости вдоль оси  $c$ ,  $\gamma$  – анизотропия лондонской глубины проникновения,  $s$  – расстояние между слоями,  $\Phi_0$  – квант магнитного потока.

Таким образом, для сильной диссипации в плоскости указанная зависимость  $\rho_{ff}(B)$  должна иметь ярко выраженную кривизну вверх при  $B < B_G$  и приближаться к  $\rho_c$  в магнитном поле  $B \rightarrow B_G$ , как схематически показано на рис. 1 в ссылке [64]. В итоге поведение  $\rho_{xx}^c(B)$  в смешанном состоянии для исследованных пленок сверхпроводника согласуется с уравнением (19) (см. рис. 16б).

Исследование эффекта Холла в нормальном и смешанном состояниях дает важную информацию о динамике вихрей для высокотемпературных сверхпроводников. Магнитное поле  $B$  проникает в сверхпроводник II типа квантовыми вихрями [54, 59, 60]. Движение вихря вдоль силы Лоренца (перпендикулярно транспортному току  $\mathbf{j}$ ) создает диссипативное поле ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{j}$ ) и приводит к сопротивлению течения вихрей. С другой стороны, движение вихря вдоль направления транспортного тока приводит к возникновению холловского электрического поля ( $\mathbf{E}_H \perp \mathbf{j}, \mathbf{B}$ ). Таким

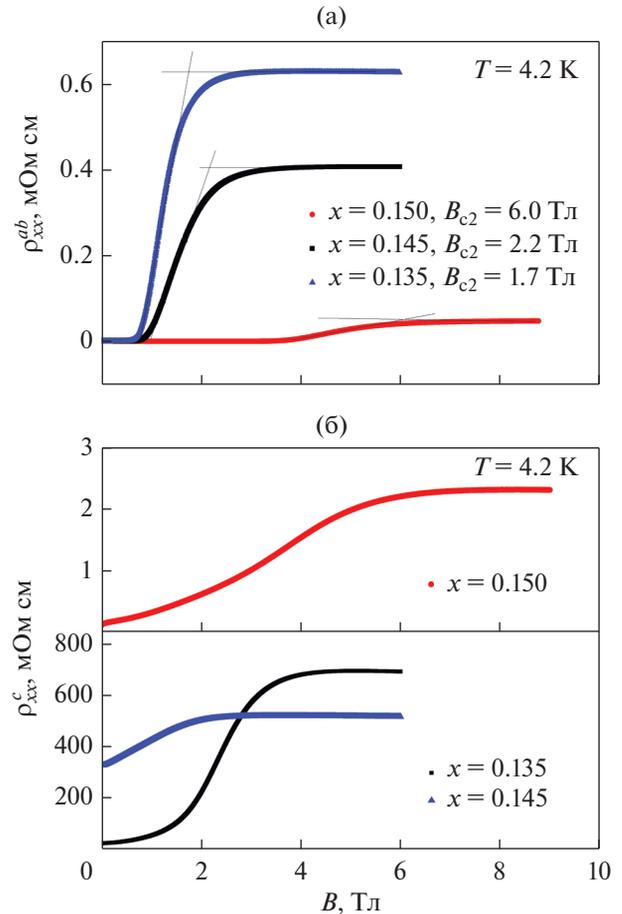
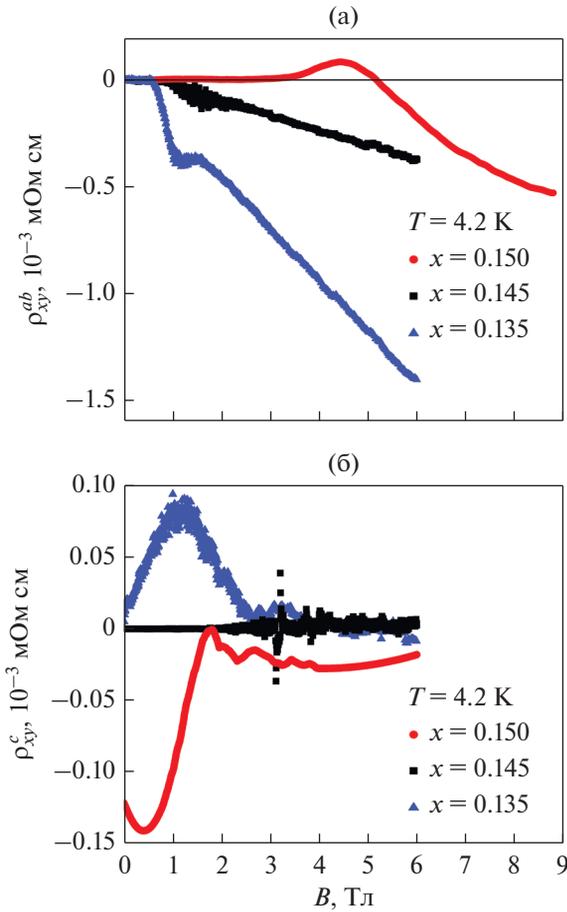


Рис. 16. Зависимости от магнитного поля удельного сопротивления в плоскости  $\rho_{xx}^{ab}(B)$  (а) и между проводящими плоскостями  $\rho_{xx}^c$  (б) для пленок  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4/SrTiO_3$  с  $x = 0.135, 0.145, 0.15$  и оптимальным отжигом при  $T = 4.2$  К. Расположение слоев и форма образца совпадают на рис. 1а, 1б.

образом, измерение эффекта Холла в смешанном состоянии является полезным методом изучения динамики вихрей в исследуемых системах.

Проведено сравнительное исследование магнитополевых зависимостей сопротивления Холла  $\rho_{xx}^{ab}(B)$  в проводящих плоскостях  $CuO_2$  (измеренного на пленках I-типа) и холловского сопротивления между плоскостями  $CuO_2$   $\rho_{xx}^c(B)$  (измеренного на пленках III-типа). Результаты для пленок с  $x = 0.135, 0.145, 0.15$  при  $T = 4.2$  К представлены на рис. 17.

Для стандартной конфигурации проведения измерений для пленок I-типа  $\mathbf{j} \parallel ab, \mathbf{B} \parallel c$  (см. рис. 1а) и поле Холла ( $\mathbf{E}_H \perp (\mathbf{j}, \mathbf{B})$ ) лежит в плоскости  $ab$ , т.е. в смешанном состоянии мы имеем дело с абрикосовскими вихрями, движущимися в  $ab$ -плоскостях. Как и в случае с  $\rho_{xx}^{ab}$ , мы видим ярко



**Рис. 17.** Зависимости холловского сопротивления от магнитного поля для пленок  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$  с  $x = 0.135, 0.145, 0.15$  при  $T = 4.2$  К: (а) сопротивление Холла в плоскости, (б) сопротивление Холла между слоями  $\text{CuO}_2$ .

выраженную область магнитных полей меньше поля депиннинга вихрей  $B_{\text{др}}$  ( $\rho_{xy}^{ab} = 0$  при  $B < B_{\text{др}}$ ), затем узкую область смешанного состояния (эта область подробно описана в [51, 75]). Для пленки с оптимальным легированием наблюдается изменение знака холловского сопротивления в смешанном состоянии, отражающее преобразование поверхности Ферми [51].

В нормальном состоянии холловское сопротивление в плоскости имеет стандартную зависимость от магнитного поля  $\rho_{xy}^{ab}(B) = R_H B$ , знак эффекта Холла отрицательный для всех трех уровней легирования (рис. 17а). По величине коэффициента Холла можно оценить концентрацию носителей (электронов) в нормальной фазе:  $n = 3.05 \times 10^{21} \text{ 1/см}^3$  ( $x = 0.135$ );  $n = 6.25 \times 10^{21} \text{ 1/см}^3$  ( $x = 0.145$ );  $n = 2.16 \times 10^{22} \text{ 1/см}^3$  ( $x = 0.15$ ).

Иная ситуация в пленках III-типа (см. рис. 1в): при  $\mathbf{j} \parallel ab$ ,  $\mathbf{B} \parallel ab$  и  $\mathbf{j} \perp \mathbf{B}$  поле Холла  $\mathbf{E}_H \perp (\mathbf{j}, \mathbf{B})$  при-

водит к движению носителей заряда поперек  $\text{CuO}_2$  плоскостей, вдоль оси  $c$ . В смешанном состоянии это соответствует течению джозефсоновских вихрей с собственным пиннингом. Для  $x = 0.135$  и  $x = 0.15$  в слабых магнитных полях нет области, где  $\rho = 0$ , как в случае  $\rho_{xy}^c$ : есть максимум на  $|\rho_{xy}^c(B)|$ , в смешанном состоянии знак эффекта Холла отрицательный при  $x = 0.15$  и положительный при  $x = 0.135$  (см. рис. 17б). При  $x = 0.145$   $\rho_{xy}^c = 0$  вплоть до  $B \approx 3$  Тл, далее наблюдаются некоторые особенности типа максимум–минимум с изменением знака  $\rho_{xy}^c(B)$  (рис. 18а и 20а).

В нормальном состоянии сопротивление Холла между слоями  $\text{CuO}_2$  практически не зависит от магнитного поля.

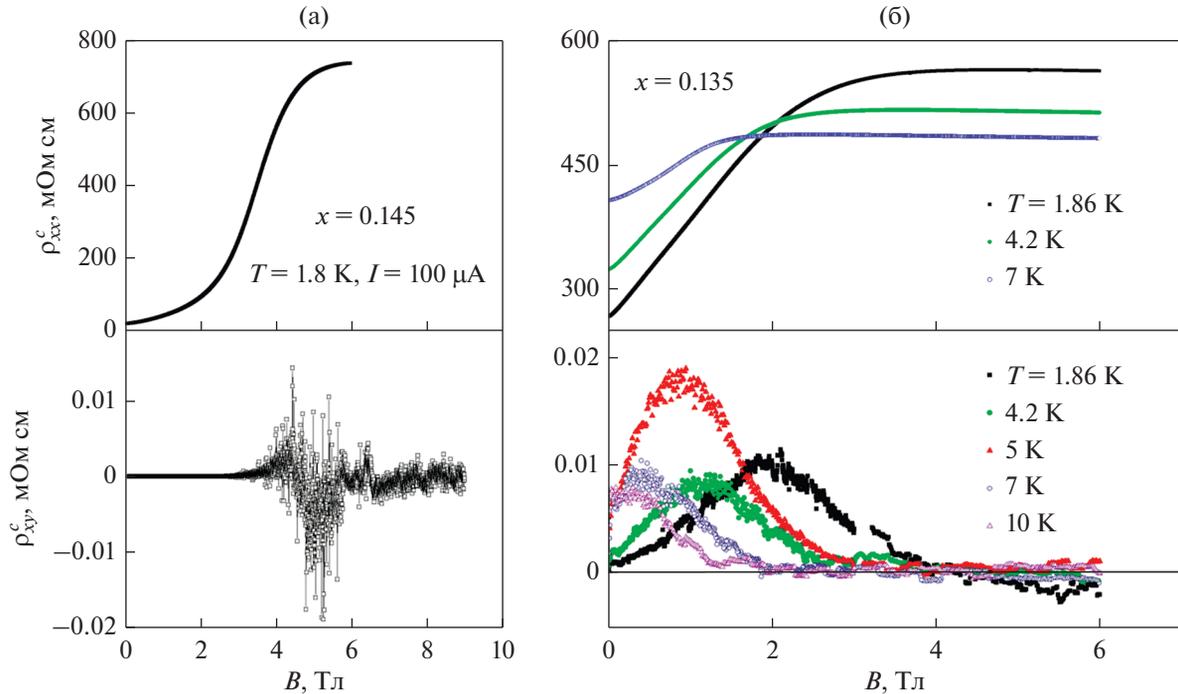
В работах [76–78] утверждается, что в смешанном состоянии сверхпроводника II рода из-за разницы химического потенциала в сверхпроводящем и нормальном состоянии вихрей могут иметь заряд. Разница  $\delta n$  между плотностью электронов в центре сердцевинки вихря и плотности электронов вне вихря вызывает дополнительный (топологический) вклад течения вихрей в холловскую проводимость  $\sigma_{xy}^f = -e\delta n/B$ .

Таким образом, в окрестности перехода из сверхпроводящего в резистивное состояние холловская проводимость должна стремиться к большому положительному или отрицательному значению при уменьшении поля. Подобные зависимости  $\sigma_{xy}(B)$  неоднократно наблюдали в смешанном состоянии как в оксидных сверхпроводниках  $p$ -типа, так и в сверхпроводниках на основе Fe (см. [75], [79] и ссылки в них).

В работах [57, 80, 81] динамика вихрей рассматривается в рамках временной модели Гинзбурга–Ландау (TDGL). Рассмотрена модификация модели TDGL, позволяющая учесть влияние течения вихрей на эффект Холла. Согласно [57, 80, 81], аномальный вклад в эффект Холла в режиме течения вихрей за счет движения вихрей параллельно транспортному току можно представить в виде:

$$\sigma_{xy} = -e\delta n/B, \quad \delta n = \left( \frac{1}{\lambda} \frac{dv}{d\mu} \right) \Delta^2, \quad (20)$$

где  $\delta n$  – “виртуальное” изменение плотности электронов, вызванное изменением электронного спектра после перехода в сверхпроводящее состояние,  $\lambda$ ,  $v$ ,  $\mu$  и  $\Delta$  – глубина проникновения, плотность состояний в нормальной фазе, химический потенциал и величина параметра порядка (сверхпроводящая щель), соответственно. В сверхпроводнике нет реального изменения электронной плотности из-за нейтральности заряда: все измене-



**Рис. 18.** Зависимости удельного сопротивления и холловского сопротивления между плоскостями  $\text{CuO}_2$  от магнитного поля для пленок  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4 + \delta/\text{SrTiO}_3$  с  $x = 0.145$  при  $T = 1.8 \text{ K}$  при разных температурах (а) и  $x = 0.135$  при разных температурах (б).

ния компенсируются соответствующими изменениями химического потенциала.

Величину  $\delta n$  можно выразить также через экспериментально доступные величины [77]:

$$\delta n = -\frac{H_c^2}{4\pi} \frac{\partial \ln T_c}{\partial \mu}, \quad (21)$$

где  $H_c$  – критическое магнитное поле, а  $T_c$  – критическая температура. Таким образом, знак эффекта Холла в смешанном состоянии зависит от деталей зонной структуры (см. также [82]).

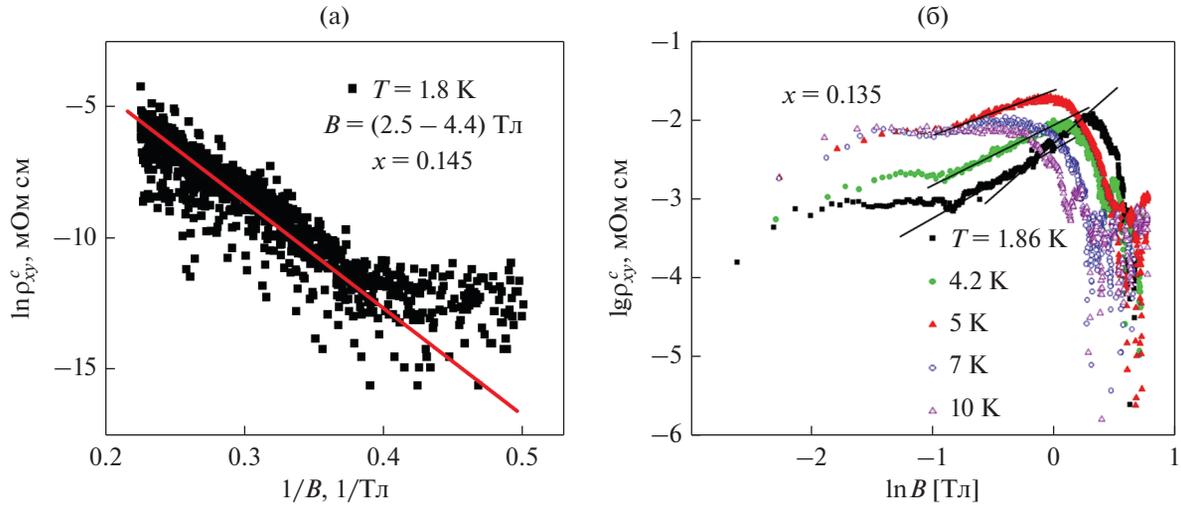
Наблюдаемые зависимости  $\rho_{xy}^c(B) \sim \sigma_{xy}(B)$  в смешанном состоянии (см. рис. 16б) могут быть связаны с аномальным вихревым вкладом в эффект Холла  $\delta n = \delta n_h + \delta n_e$ , причем  $\delta n = \delta n_e < 0$  для  $x = 0.15$  и  $x = 0.135$  в уравнении (20),  $\delta n_e$  и  $\delta n_h$  – электронные и дырочные части  $\delta n$ . Для  $x = 0.145$  можно предположить, что вклады электронов и дырок компенсируют друг друга,  $\delta n \approx 0$  при  $B < 3 \text{ Tл}$ , и тогда их сосуществование приводит к немонотонной зависимости  $\rho_{xy}^c(B)$  со сменой знака эффекта Холла (см. рис. 18а и 20а). Знак  $\sigma_{xy}$  в смешанном состоянии может быть различным для сложной поверхности Ферми, имеющей электроноподобные и дырочноподобные части [82].

Теперь проведем сравнительный анализ зависимостей продольного и холловского сопротив-

ления от магнитного поля, которые соответствуют движению носителей заряда через слои  $\text{CuO}_2$ :

$\rho_{xx}^c(B)$ , измеренные на пленках II типа, и  $\rho_{xy}^c(B)$ , измеренные на пленках III типа, для образцов с  $x = 0.135$  и  $x = 0.145$ . На рис. 18 хорошо видно, что немонотонные зависимости  $\rho_{xy}^c(B)$  присущи именно областям смешанного состояния, т.е. как предполагалось выше, отражают динамику джозефсоновских вихрей. В магнитном поле ниже 2.5 Тл (ниже поля депиннинга) вихри закреплены, носители спарены, следовательно, сопротивление Холла отсутствует. В нормальном состоянии носители заряда распарены, но при температуре  $T = 1.8 \text{ K}$  они не могут преодолеть энергетический барьер между проводящими плоскостями, а туннелирование электронов и дырок компенсируется. В смешанном состоянии, где существует определенное количество носителей заряда (электронов и дырок), также происходит компенсация процессов подбарьерного туннелирования. Таким образом, знакопеременная магнитополевая особенность сопротивления Холла между плоскостями связана с движением вихрей, ориентированных параллельно проводящим плоскостям.

В ситуации, когда магнитное поле и вихри расположены параллельно слоям, а транспортный ток течет в плоскости слоев, сила Лоренца будет направлена перпендикулярно слоям (ось  $z$  должна быть вдоль кристаллографического  $c$ -направления,



**Рис. 19.** Экспоненциальный рост холловского сопротивления между слоями  $\text{CuO}_2$  в диапазоне магнитных полей  $B = (2.5\text{--}4.4)$  Тл для пленок  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}/\text{SrTiO}_3$  с  $x = 0.145$  при  $T = 1.8$  К (а); степенная зависимость  $\rho_{xy}^c(B)$  для пленок  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}/\text{SrTiO}_3$  с  $x = 0.135$  при различных температурах – в двойном логарифмическом масштабе (б).

оси  $x$  и  $y$  лежат в слое  $\text{CuO}_2$ ). Уравнение движения вихревой линии согласно [83, 84] имеет вид:

$$\frac{\Phi_0}{c} J_{\text{tr}}(\omega) z_0 = \frac{V_{Lx(\omega)}}{\mu_x} x_0 + \frac{V_{Ly(\omega)}}{\mu_y} y_0, \quad (22)$$

где  $x_0, y_0, z_0$  – единичные векторы системы координат,  $V_{Lx(\omega)}$  и  $V_{Ly(\omega)}$  – компоненты скорости вихря,  $\mu_x$  и  $\mu_y$  – подвижность вихря в направлениях  $x$  и  $y$ , левая часть уравнения сила Лоренца ( $J_{\text{tr}}$  – транспортный ток). В магнитном поле, параллельном плоскостям  $\text{CuO}_2$ , джозефсоновские вихри выстраиваются параллельно слоям и начинают двигаться в направлении, перпендикулярном слоям, преодолевая свой собственный пиннинг (боковое течение потока).

Особенности поведения  $\rho_{xy}^c(B)$ , наблюдаемые для пленок  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$  с  $x = 0.135$  и  $x = 0.145$  в режиме потока, подробно представлены на рис. 18: для  $x = 0.135$  (рис. 18б) зависимость  $\rho_{xy}^c(B)$  имеет положительный максимум (показаны данные для разных температур), а в случае  $x = 0.145$  зависимость  $\rho_{xy}^c(B)$  имеет двукратное изменение знака (показаны данные в более крупном масштабе). Конкретный вид кривых  $\rho_{xy}^c(B)$  может быть связан с зависимостями  $\delta n$  от  $B$  и  $T$  в уравнении (20).

Нормированная плотность заряда в центре вихря,  $\delta n/n$ , как функция магнитного поля при различных значениях  $T/T_c$  была рассчитана в [85]. Полевая зависимость плотности заряда в центре сердцевин вихря хорошо описывается зависимостью  $B(B_{c2} - B)$  с пиком вблизи  $B_{c2}/2$ , возник-

ающим из-за конкуренции между увеличивающимся магнитным полем и уменьшающимся потенциалом парного взаимодействия. При этом максимальное значение  $\delta n/n$  существенно зависит от температуры (см. рис. 3 в [85] для  $T/T_c = 0.2$  и  $T/T_c = 0.5$ ), что соответствует наблюдаемому нами эффекту (см. рис. 17б).

Анализируя полевую зависимость холловского сопротивления между слоями  $\text{CuO}_2$  при различных температурах для  $x = 0.145; 0.135$ , мы наблюдали экспоненциальный рост холловского сопротивления между слоями  $\text{CuO}_2$  при  $T = 1.8$  К и в диапазоне магнитных полей  $B = (2.5\text{--}4.4)$  Тл для первого соединения и степенную зависимость холловского сопротивления между слоями  $\text{CuO}_2$  при малых температурах и малых магнитных полях  $\rho_{xy}^c \sim B^\beta$  для второго соединения (рис. 19). При температуре  $T = 1.86$  К в магнитных полях  $B = (0.14\text{--}0.62)$  Тл показатель равен  $\beta = 0.8$ , в диапазоне значений магнитного поля  $B = (0.62\text{--}1.84)$  Тл показатель  $\beta$  изменяется до  $\beta = 1.4$ ; при температуре  $T = 4.2$  К в диапазоне  $B = (0.13\text{--}1.1)$  Тл показатель  $\beta$  всегда составляет  $\beta = 0.8$ , при температуре  $T = 5$  К в диапазоне  $B = (0.1\text{--}0.7)$  Тл уменьшается до  $\beta = 0.6$ , а при  $T = 7$  К и выше мы не видим степенных зависимостей холловского сопротивления между слоями  $\text{CuO}_2$ .

Увеличение магнитного поля вызывает рост числа вихрей с ориентацией магнитного момента вдоль магнитного поля и, как следствие, уменьшение взаимодействия вихрей с antivortexами [86, 87]. Мы видим изменение показателя степенной зависимости холловского сопротивления между слоями  $\text{CuO}_2$  с  $\beta = 0.8$  до  $\beta = 1.4$  в магнит-

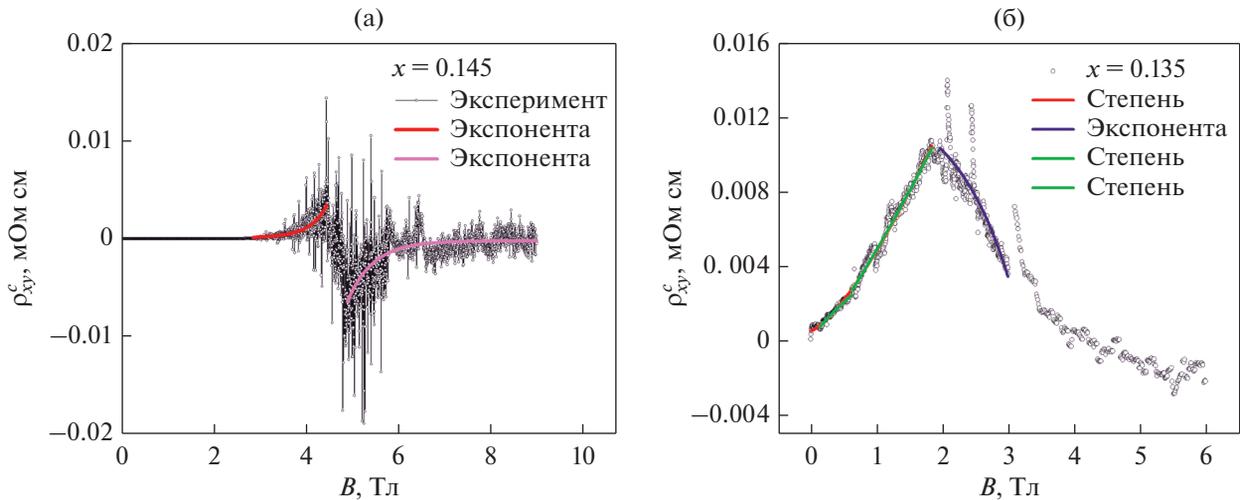


Рис. 20. Зависимость сопротивления Холла между слоями  $\text{CuO}_2$  от магнитного поля для пленок  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$  с  $x = 0.145$  (а);  $0.135$  (б) при  $T = 1.86$  К: экспериментальные данные и подгонка.

ном поле  $B = 0.62$  Тл и температуре  $T = 1.86$  К. Были определены подгоночные параметры для описания магнитопольных зависимостей холловского сопротивления в рамках степенного поведения (рис. 19б). Изменение показателя степени для магнитопольных зависимостей сопротивления Холла между слоями  $\text{CuO}_2$  может указывать на переход Березинского–Костерлица–Таулеса (БКТ), проявляющийся в двумерных системах [86, 87]. Важной составляющей исследования магнитных и температурных зависимостей удельного сопротивления и сопротивления Холла является вопрос о возможности выявления перехода БКТ в двумерных пленках  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  в зависимости от ориентации внешнего магнитного поля относительно проводящих слоев  $\text{CuO}_2$ . Определенные усилия в этом направлении были предприняты на пленках  $\text{NbN}$  при исследовании вольт-амперных характеристик [88].

Обнаружена более сложная зависимость сопротивления Холла от магнитного поля между слоями  $\text{CuO}_2$  для пленок  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$  с  $x = 0.145$  (рис. 18а и 20а) – изменение знака холловского сопротивления  $\rho_{xy}^c$  в смешанном состоянии при  $B = (2.5–6.5)$  Тл. Увеличение магнитного поля, начиная с  $B = 2.5$  Тл, приводит к экспоненциальной зависимости  $\rho_{xy}^c$  за счет увеличения количества вихрей, которые появляются параллельно слоям  $\text{CuO}_2$  и начинают перемещаться между этими плоскостями. Изменение знака сопротивления Холла  $\rho_{xy}^c$  свидетельствует о существовании вихрей с сердцевинами с носителями второго типа. Для соединения  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  с  $x = 0.145$  это соответствует наличию на поверхности Ферми двух типов носителей [89].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы закономерности поведения температурных и полевых зависимостей тензора сопротивления в проводящих плоскостях  $ab$  и вдоль направления  $c$  монокристаллических пленок  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$  с различными концентрациями легирующих примесей и с оптимальным отжигом в бескислородной атмосфере. Полученные результаты успешно интерпретированы в рамках концепции квазидвумерности изучаемых систем с высокой металлической проводимостью вдоль  $(ab)$ -плоскостей ( $dp_{ab}/dT > 0$ ) и полупроводниковым поведением проводимости в направлении оси  $c$  ( $dp_c/dT < 0$ ) из-за некогерентного туннелирования и термической активации через барьеры между проводящими слоями  $\text{CuO}_2$ .

В стехиометрически отожженных пленках с оптимальным содержанием церия при  $T = 4.2$  К анизотропия плотности критического тока составила  $j_c^{ab}/j_c^c \approx 3 \times 10^3$ . Сильная анизотропия плотности критического тока может быть рассмотрена в рамках модели естественной сверхрешетки с чередующимися проводящими  $\text{CuO}_2$ -плоскостями и непроводящими буферными  $\text{Nd}(\text{Ce})\text{O}$ -слоями. Высокая плотность критического тока вдоль проводящих  $\text{CuO}_2$ -плоскостей связана с пиннингом вихрей на буферных слоях. В перелегированных образцах с  $x = 0.17$  вид зависимостей сопротивления определяется включением переноса заряда между плоскостями  $\text{CuO}_2$ , т.е. переходом от двумерной к трехмерной проводимости по мере увеличения легирующей примеси. Таким образом, перелегированный  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  становится анизотропным трехмерным металлом.

Исследование поведения зависимостей удельного сопротивления и сопротивления Холла от магнитного поля между проводящими плоскостями  $\text{CuO}_2$  электронно-легированного сверхпроводника  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  показало, что особенности поведения  $\rho_{xx}(B)$  и  $\rho_{xy}(B)$  в смешанном (резистивном) состоянии связаны с особенностями пиннинга джозефсоновских вихрей и их движением между проводящими плоскостями.

Работа выполнена в рамках государственного задания по темам “Функция” № АААА-А19-119012990095-0 и “Электрон” № АААА-А18-118020190098-5 при финансовой поддержке РФФИ и Свердловской области в рамках научного проекта № 20-42-660004. Кроме того, авторы выражают благодарность А.А. Иванову за творческое изготовление образцов, С.М. Подгорных за измерение сопротивления Холла на установке РРМС 9, выполненные в ЦКП ИФМ УрО РАН, и Е.Ф. Таланцеву за плодотворное сотрудничество.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Muller K.A., Bednorz J.G. The Discovery of a Class of High-Temperature Superconductors // *Science* (80-). 1987. V. 237. P. 1133–1139.
- Da Silva Neto E.H., Comin R., He F., Sutarro R., Jiang Y., Greene R.L., Sawatzky G.A., Damascelli A. Charge ordering in the electron-doped superconductor  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  // *Science* (80-). 2015. V. 347. P. 282–285.
- Fournier P. T' and infinite-layer electron-doped cuprates // *Phys. C Supercond. Appl.* 2015. V. 514. P. 314–338.
- Klepikova A.S., Petukhov D.S., Petukhova O.E., Charikova T.B., Shelushinina N.G., Ivanov A.A. Incoherent interlayer transport in single-crystal films of  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$  // *J. Phys. Conf. Ser.* 2018. V. 993. P. 012002.
- Klepikova A.S., Charikova T.B., Shelushinina N.G., Petukhov D.S., Ivanov A.A. Anisotropy of the Hall Effect in a Quasi-Two-Dimensional Electron-Doped  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  // *Superconductor. Phys. Solid State.* 2018. V. 60. P. 2162–2165.
- Guarino A., Parlato L., Bonavolontá C., Valentino M., Lisio C. de, Leo A., Grimaldi G., Pace S., Vecchione A., Nigro A. Transport and optical properties of epitaxial  $\text{Nd}_{1.83}\text{Ce}_{0.17}\text{CuO}_{4-\delta}$  thin films // *J. Phys. Conf. Ser.* 2014. V. 507. P. 012018.
- Guarino A., Martucciello N., Romano P., Leo A., D'Agostino D., Caputo M., Avitabile F., Ubaldini A., Grimaldi G., Vecchione A., Bobba F., Attanasio C., Nigro A.  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$  Ultrathin Films Crystalline Properties // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2018. V. 28. P. 1–4.
- Guarino A., Leo A., Avella A., Avitabile F., Martucciello N., Grimaldi G., Romano A., Pace S., Romano P., Nigro A. Electrical transport properties of sputtered  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$  thin films // *Phys. B Condens. Matter.* 2018. V. 536. P. 742–746.
- Galluzzi A., Nigro A., Fittipaldi R., Guarino A., Pace S., Polichetti M. DC magnetic characterization and pinning analysis on  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$  cuprate superconductor // *J. Magn. Magn. Mater.* 2019. V. 475. P. 125–129.
- Klepikova A.S., Charikova T.B., Попов М.Р., Ринкевич А.Б., Перов Д.В., Кузнецов, Е.А. Анизотропия магнитных свойств и диэлектрическая проницаемость монокристалла  $\text{Nd}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4+\delta}$  // *ФММ.* 2021. Т. 122. P. 520–526
- Takagi H., Uchida S., Tokura Y. Superconductivity produced by electron doping in  $\text{CuO}_2$ -layered compounds // *Phys. Rev. Lett.* 1989. V. 62. P. 1197–1200.
- Wang E., Tarascon J.-M., Greene L.H., Hull G.W., McKinnon W.R. Cationic substitution and role of oxygen in the n-type superconducting T' system  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_z$  // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 41. P. 6582–6590.
- Fortune N.A., Murata K., Ishibashi M., Yokoyama Y., Nishihara Y. Systematic variation of transport and thermodynamic properties with degree of reduction in  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$  // *Phys. Rev. B.* 1991. V. 43. P. 12930–12934.
- Schultz A.J., Jorgensen J.D., Peng J.L., Greene R.L. Single-crystal neutron-diffraction structures of reduced and oxygenated  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$  // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 53. P. 5157–5159.
- Charikova T.B., Shelushinina N.G., Harus G.I., Petukhov D.S., Korolev A.V., Neverov V.N., Ivanov A.A. Doping effect on the anomalous behavior of the Hall effect in electron-doped superconductor  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  // *Phys. C Supercond.* 2012. V. 483. P. 113–118.
- Matsui H., Takahashi T., Sato T., Terashima K., Ding H., Uefuji T., Yamada K. Evolution of the pseudogap across the magnet-superconductor phase boundary of  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  // 2007. *Phys. Rev. B.* V. 75. P. 224514.
- He J., Rotundu C.R., Scheurer M.S., He Y., Hashimoto M., Xu K.-J., Wang Y., Huang E.W., Jia T., Chen S., Moritz B., Lu D., Lee Y.S., Devereaux T.P., Shen Z. Fermi surface reconstruction in electron-doped cuprates without antiferromagnetic long-range order // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2019. V. 116. P. 3449–3453.
- Lambacher M. Crystal growth and normal state transport of electron doped high temperature superconductors // 2008.
- Ivanov A.A., Galkin S.G., Kuznetsov A.V., Menushenkov A.P. Smooth homogeneous HTSC thin films produced by laser deposition with flux separation // *Phys. C Supercond.* 1991. V. 180. P. 69–72
- Ципенюк Ю.М. Физические основы сверхпроводимости: учебное пособие // МФТИ, Москва. 2003.
- Klepikova A.S., Попов М.Р., Иванов А.А., Медведев М.В., Чарикова Т.Б. Анизотропия плотности критического тока в слоистом электронно-легированном сверхпроводнике  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  // *Физика низких температур* 2019. Т. 45. P. 245–250.
- Anderson P.W., Zou Z. “Normal” Tunneling and “Normal” Transport: Diagnostics for the Resonating-Valence-Bond State // *Phys. Rev. Lett.* 1988. V. 60. P. 132–135.
- Kotliar G., Abrahams E., Ruckenstein A.E., Varma C.M., Littlewood P.B., Schmitt-Rink S. Long-Wavelength Behavior, Impurity Scattering and Magnetic Excitations in a Marginal Fermi Liquid // *Europhys. Lett.* 1991. V. 15. P. 655–660.

24. Ito T., Takagi H., Ishibashi S., Ido T., Uchida S. Normal-state conductivity between CuO<sub>2</sub> planes in copper oxide superconductors // *Nature*. 1991. V. 350. P. 596–598.
25. Чарикова Т.Б., Пономарев А.И., Харус Г.И., Шелушинина Н.Г., Таильков А.О., Ткач А.В. Квазидвумерные транспортные свойства в слоистом сверхпроводнике Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4+δ</sub> // *Журн. экспериментальной и теоретической физики*. 2007. Т. 132. С. 712–723.
26. Wang Z.Z., Chien T.R., Ong N.P., Tarascon J.M., Wang E. Positive Hall coefficient observed in single-crystal Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4-δ</sub> at low temperatures // *Phys. Rev. B*. 1991. V. 4. P. 3020–3025.
27. Charikova T., Ignatenkov A., Ponomarev A., Ivanov A., Klimczuk T., Sadowski W. In-plane and out-of-plane temperature dependencies of the resistivity in single crystals and films of Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> // *Phys. C Supercond.* 2003. V. 388–389. P. 323–324.
28. Charikova T.B., Shelushinina N.G., Harus G.I., Petukhov D.S., Neverov V.N., Ivanov A.A. Upper critical field in electron-doped cuprate superconductor Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4+δ</sub>: Two-gap model // *Phys. C Supercond.* 2013. V. 488. P. 25–29.
29. Пономарев А.И., Чарикова Т.Б., Харус Г.И., Шелушинина Н.Г., Таильков А.О., Ткач А.В., Иванов А.А. Анизотропия транспортных свойств слоистых сверхпроводников Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4+δ</sub> и Ca<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>RuO<sub>4</sub> // *Физика металлов и металловедение*. 2007. Т. 104. С. 72–85.
30. Ashcroft N.W., Mermin N.D. *Solid State Physics*. Harcourt College Publishers // Orlando, FL. 1976.
31. Ziman J.M. *Principles of the Theory of Solids* // Cambridge. 1989.
32. Kontani H., Kanki K., Ueda K. Hall effect and resistivity in high-Tc superconductors: The conserving approximation // *Phys. Rev. B*. 1999. V. 59. 14723–14739.
33. Dahm T., Tewordt L. Physical quantities in nearly antiferromagnetic and superconducting states of the two-dimensional Hubbard model and comparison with cuprate superconductors // *Phys. Rev. B*. 1995. V. 52. P. 1297–1308.
34. Seng P., Diehl J., Klimm S., Horn S., Tidecks R., Samwer K., Hänsel H., Gross R. Hall effect and magnetoresistance in Nd<sub>1.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>CuO<sub>4-δ</sub> films // *Phys. Rev. B*. 1995. V. 52. P. 3071–3074.
35. Kaveh M., Wiser N. Electron-electron scattering in conducting materials // *Adv. Phys.* 1984. V. 33. P. 257–372.
36. Tsuei C.C., Gupta A., Koren G. Quadratic temperature dependence of the in-plane resistivity in superconducting Nd<sub>1.85</sub>CuO<sub>4-δ</sub> Evidence for Fermi-liquid normal state // *Phys. C Supercond.* 1989. V. 161. P. 415–422.
37. Cassam-Chenai A., Maily D. Transport in quasi-two-dimensional systems under a weak magnetic field // *Phys. Rev. B*. 1995. V. 52. P. 1984–1995.
38. McKenzie R.H., Moses P. Incoherent Interlayer Transport and Angular-Dependent Magnetoresistance Oscillations in Layered Metals // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 81. P. 4492–4495.
39. Kumar N., Jayannavar A.M. Temperature dependence of the c-axis resistivity of high-Tc layered oxides // *Phys. Rev. B*. 1992. V. 45. P. 5001–5004.
40. Giura M., Fastampa R., Sarti S., Silva E. Normal-state c-axis transport in Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+δ</sub>: Interlayer tunneling and thermally activated dissipation // *Phys. Rev. B*. 2003. V. 68. P. 134505.
41. Караев V.V., Кораев Y.V. High-temperature superconductors as heterostructures // *J. Exp. Theor. Phys. Lett.* 1998. V. 68. P. 223–229.
42. Ландсберг П. Задачи по термодинамике и статистической физике. М. 1974.
43. Giura M., Fastampa R., Sarti S., Pompeo N., Silva E. Tunnel and thermal c-axis transport in BSCCO in the normal and pseudogap states // *Supercond. Sci. Technol.* 2007. V. 20. P. S54–S59.
44. Giura M., Fastampa R., Sarti S., Pompeo N., Silva E. Interlayer tunnel and thermal activation in c-axis transport in Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+δ</sub> // *Phys. C Supercond.* 2007. V. 460–462. P. 831–832.
45. Giura M., Fastampa R., Sarti S., Silva E. c-axis transport and phenomenology of the pseudogap state in Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+δ</sub> // *Phys. Rev. B*. 2004. V. 70. P. 214530.
46. Popov M.R., Klepikova A.S., Charikova T.B., Talantsev E.F., Shelushinina N.G., Ivanov A.A. Normal state interlayer conductivity in epitaxial Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> films deposited on SrTiO<sub>3</sub> (110) single crystal substrates // *Mater. Res. Express*. 2019. V. 6. P. 096005.
47. Klepikova A.S., Charikova T.B., Shelushinina N.G., Popov M.R., Ivanov A.A. Anisotropic temperature dependence of normal state resistivity in underdoped region of a layered electron-doped superconductor Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> // *Low Temp. Phys.* 2019. V. 45. P. 217–223.
48. Izrailev F.M., Ruffo S., Tessieri L. Classical representation of the one-dimensional Anderson model // *J. Phys. A. Math. Gen.* 1998. V. 31. P. 5263–5270.
49. Shklovskii B.I., Efros A.L. *Electronic Properties of Doped Semiconductors* // Springer Berlin Heidelberg. 1984.
50. Leggett A.J., Chakravarty S., Dorsey A.T., Fisher M.P.A., Garg A., Zwirger W. Dynamics of the dissipative two-state system // *Rev. Mod. Phys.* 1987. V. 59. P. 1–85.
51. Клепикова А.С., Чарикова Т.Б., Шелушинина Н.Г., Петухов Д.С., Иванов А.А. Анизотропия эффекта Холла в квазидвумерном электронно-легированном сверхпроводнике Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4+δ</sub> // *ФММ*. 2018. Т. 60. С. 2121.
52. Popov M.R., Klepikova A.S., Shelushinina N.G., Ivanov A.A., Charikova T.B. Interlayer Hall Effect in n-type doped high temperature superconductor Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4+δ</sub> // *Phys. C Supercond. its Appl.* 2019. V. 566. P. 1353515.
53. Чарикова Т.Б., Шелушинина Н.Г., Петухов Д.С., Харус Г.И., Петухова О.Е., Иванов А.А. Соотношение сопротивления Холла и магнитосопротивления в смешанной области электронного сверхпроводника Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4+δ</sub> // *ФММ*. 2017. Т. 118. С. 1257–1265.
54. Blatter G., Feigel'man M. V., Geshkenbein V.B., Larkin A.I., Vinokur V.M. Vortices in high-temperature superconductors // *Rev. Mod. Phys.* 1994. V. 66. P. 1125–1388.
55. Martin S., Fiory A.T., Fleming R.M., Espinosa G.P., Cooper A.S. Vortex-Pair Excitation near the Superconducting Transition of Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> Crystals // *Phys. Rev. Lett.* 1989. V. 62. P. 677–680.

56. *Ivlev B.I., Ovchinnikov Y.N., Thompson R.S.* Quantum flux creep in layered high- $T_c$  superconductors // *Phys. Rev. B.* 1991. V. 44. P. 7023–7027.
57. *Kopnin N.B.* Hall effect in moderately clean superconductors and the transverse force on a moving vortex // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 54. P. 9475–9483.
58. *Brandt E.H.* The flux-line lattice in superconductors // *Rep. Prog. Phys.* 1995. V. 58. P. 1465–1594.
59. *Kopnin N.B.* Theory of Nonequilibrium Superconductivity // 2009.
60. *Тункхам М.* Введение в сверхпроводимость // М. 1980.
61. *Kwok W.K., Welp U., Vinokur V.M., Fleshler S., Downey J., Crabtree G.W.* Direct observation of intrinsic pinning by layered structure in single-crystal  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  // *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 67. P. 390–393.
62. *Kleiner R., Steinmeyer F., Kunkel G., Müller P.* Intrinsic Josephson effects in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  single crystals // *Phys. Rev. Lett.* 1992. V. 68. P. 2394–2397.
63. *Rapp M., Murk A., Semerad R., Prusseit W.*  $c$ -Axis Conductivity and Intrinsic Josephson Effects in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 928–931.
64. *Koshelev A.E.* Role of in-plane dissipation in dynamics of a Josephson vortex lattice in high-temperature superconductors // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 62. P. R3616–R3619.
65. *Ivlev B.I., Kopnin N.B.* Flux creep and flux pinning in layered high-temperature superconductors // *Phys. Rev. Lett.* 1990. V. 64. P. 1828–1830.
66. *Blatter G., Ivlev B.I., Rhyner J.* Kosterlitz-Thouless transition in the smectic vortex state of a layered superconductor // *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 66. P. 2392–2395.
67. *Lebwohl P., Stephen M.J.* Properties of Vortex Lines in Superconducting Barriers // *Phys. Rev.* 1967. V. 163. P. 376–379.
68. *Bulaevskii L.N., Maley M., Safar H., Domínguez D.* Angular dependence of  $c$ -axis plasma frequency and critical current in Josephson-coupled superconductors at high fields // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 53. P. 6634–6637.
69. *Pruyboom A., Kes P.H., van der Drift E., Radelaar S.* Flux-line shear through narrow constraints in superconducting films // *Phys. Rev. Lett.* 1988. V. 60. P. 1430–1433.
70. *Anders S., Smith A.W., Besseling R., Kes P.H., Jaeger H.M.* Static and dynamic shear response in ultrathin layers of vortex matter // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 62. P. 15195–15199.
71. *Kes P.H., Aarts J., Vinokur V.M., van der Beek C.J.* Dissipation in highly anisotropic superconductors // *Phys. Rev. Lett.* 1990. V. 64. P. 1063–1066.
72. *Besseling R., Niggebrugge R., Kes P.H.* Transport Properties of Vortices in Easy Flow Channels: A Frenkel-Kontorova Study // *Phys. Rev. Lett.* 1999. V. 82. P. 3144–3147.
73. *Harris J.M., Ong N.P., Yan Y.F.* Hall effect of vortices parallel to  $\text{CuO}_2$  layers and the origin of the negative Hall anomaly in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  // *Phys. Rev. Lett.* 1993. V. 71. P. 1455–1458.
74. *Bardeen J., Stephen M.J.* Theory of the Motion of Vortices in Superconductors // *Phys. Rev.* 1965. V. 140. P. A1197–A1207.
75. *Shelushinina N.G., Harus G.I., Charikova T.B., Petukhov D.S., Petukhova O.E., Ivanov A.A.* The mixed-state Hall conductivity of single-crystal films  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  ( $x = 0.14$ ) // *Low Temp. Phys.* 2017. V. 43. P. 475–477.
76. *Khomskii D.I., Freimuth A.* Charged Vortices in High Temperature Superconductors // *Phys. Rev. Lett.* 1995. V. 75. P. 1384–1386.
77. *Feigel'man M.V., Geshkenbein V.B., Vinokur A.I., Larkin M.V.* Sign Change of the Flux Flow Hall Effect in HTSC // *JETP Lett.* 1995. V. 62. P. 834–840.
78. *van Otterlo A., Feigel'man M., Geshkenbein V., Blatter G.* Vortex Dynamics and the Hall Anomaly: A Microscopic Analysis // *Phys. Rev. Lett.* 1995. V. 75. P. 3736–3739.
79. *Xing X., Li Z., Yi X., Feng J., Xu C., Zhou N., Meng Y., Zhang Y., Pan Y., Qin L., Zhou W., Zhao H., Shi Z.* Thermally activated flux flow, vortex-glass phase transition and the mixed-state Hall effect in 112-type iron pnictide superconductors // *Sci. China Physics, Mech. Astron.* 2018. V. 61. P. 127406.
80. *Carter F.W., Khaire T., Chang C., Novosad V.* Low-loss single-photon NbN microwave resonators on Si // *Appl. Phys. Lett.* 2019. V. 115. P. 092602.
81. *Kopnin N.B., Ivlev B.I., Kalatsky V.A.* The flux-flow hall effect in type II superconductors. An explanation of the sign reversal // *J. Low Temp. Phys.* 1993. V. 90. P. 1–13.
82. *Aronov A.G., Hikami S., Larkin A.I.* Gauge invariance and transport properties in superconductors above  $T_c$  // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 51. P. 3880–3885.
83. *Genkin V.M., Melnikov A.S.* Motion of Abrikosov vortices in anisotropic superconductors // *JETP.* 1989. V. 95. P. 2170–2174.
84. *Gor'kov L.P., Kopnin N.B.* Vortex motion and resistivity of type-II superconductors in a magnetic field // *Sov. Phys. Uspekhi.* 1975. V. 18. P. 496–513.
85. *Kohnno W., Ueki H., Kita T.* Hall Effect in the Abrikosov Lattice of Type-II Superconductors // *J. Phys. Soc. Japan.* 2016. V. 85. P. 083705.
86. *Woo K.C., Gray K.E., Kampwirth R.T., Kang J.H., Stein S.J., East R., McKay D.M.* Lorentz-force independence of resistance tails for high-temperature superconductors in magnetic fields near  $T_c$  // *Phys. Rev. Lett.* 1989. V. 63. P. 1877–1879.
87. *Gorlova I.G., Latishev Y.I.* The equivalence of the influence of a weak magnetic field and current on the resistance of single crystals  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  is lower than the Berezinskii–Kosterlitz–Thouless transition temperature // *JETP Lett.* 1990. V. 51. P. 224–227.
88. *Venditti G., Biscaras J., Hurand S., Bergeal N., Lesueur J., Dogra A., Budhani R.C., Mondal M., Jesudasan J., Raychaudhuri P., Caprara S., Benfatto L.* Nonlinear  $I$ – $V$  characteristics of two-dimensional superconductors: Berezinskii–Kosterlitz–Thouless physics versus inhomogeneity // *Phys. Rev. B.* 2019. V. 100. P. 064506.
89. *Petukhova O.E., Popov M.R., Klepikova A.S., Shelushinina N.G., Ivanov A.A., Charikova T.B.* Lateral vortex motion in highly layered electron-doped superconductor  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  // *Phys. C Supercond. its Appl.* 2020. V. 578. P. 1353738.

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.216.2:537.635;537.876.4

### ДИНАМИЧЕСКАЯ МАГНИТНАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ КОМПОЗИТНЫХ СРЕД С НЕСФЕРИЧЕСКИМИ ФЕРРОМАГНИТНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

© 2022 г. Д. В. Перов<sup>а</sup>, А. Б. Ринкевич<sup>а, \*</sup>

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

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

Поступила в редакцию 07.06.2021 г.

После доработки 24.10.2021 г.

Принята к публикации 26.10.2021 г.

Предложен метод расчета микроволновой магнитной проницаемости намагниченного композита с частицами в форме эллипсоида. Оси эллипсоидов различным образом ориентированы относительно осей координат. Определена зависимость компонент тензора проницаемости и эффективной магнитной проницаемости от магнитного поля и частоты. Проведен расчет полевой зависимости эффективной магнитной проницаемости для композитов с частицами в форме, близкой к сфере, а также чешуек и иголок.

*Ключевые слова:* композиты, магнитные частицы, тензор магнитной проницаемости, комплексная эффективная магнитная проницаемость, ферромагнитный резонанс

**DOI:** 10.31857/S0015323022020097

#### ВВЕДЕНИЕ

Подробный обзор теоретических моделей, используемых для описания магнитных свойств композитных материалов различных классов с помощью введения эффективной магнитной проницаемости, приведен в монографии [1]. Частотная дисперсия магнитной проницаемости в композитах на высоких частотах была рассмотрена в [2, 3]. Методы прохождения и отражения электромагнитных волн в широком частотном диапазоне были использованы для исследования магнитной проницаемости гранулярных систем [4]. Композиты, содержащие ферромагнитные металлические частицы, часто применяют в качестве радиопоглощающих материалов. В качестве материала частиц выбирают металлы и сплавы с высокой проницаемостью. Высокая эффективность электромагнитного экранирования получена для композитов, состоящих из частиц в форме чешуек в полимерной матрице [5]. Хорошие результаты экранирования в интервале частот 2–18 ГГц показал композит с частицами из сплава  $\text{Fe}_{16}\text{Ni}_{82}\text{Mo}_2$  [6].

Как правило, в литературе рассматривается случай, когда формулы для эффективной высокочастотной магнитной проницаемости композита выводятся и применяются при отсутствии внешнего магнитного поля. Однако в ферромагнитной среде, помещенной в магнитное поле, на микро-

волновых частотах могут наблюдаться резонансные явления, такие как ферромагнитный резонанс (ФМР) и антирезонанс [7]. Как отмечается в [3], формулы для эффективной магнитной проницаемости, учитывающие только проницаемости и объемные доли компонентов, оказываются не в состоянии правильно описать изменения проницаемости, происходящие в области резонансов. Необходимо учитывать ориентацию векторов магнитного поля волны и внешнего поля, форму и пространственную ориентацию частиц композита. Сплавы типа “файнмет” считаются подходящими для создания композитов благодаря высокой магнитной проницаемости [8]. Наблюдалось сильное изменение микроволновых коэффициентов прохождения и отражения для композита, содержащего чешуйки из сплава типа файнмет [9]. Этот композит без внешнего магнитного поля имеет свойства диэлектрика с потерями. Оценки показателя рефракции показали, что в области ФМР действительная и мнимая части этого коэффициента одного порядка, что характерно для проводящих сред. Для выполнения более точных расчетов требуется расчет микроволновой магнитной проницаемости композита, учитывающий форму и пространственную ориентацию частиц.

Проблемы расчета динамической магнитной проницаемости композитов рассмотрены в рабо-

тах [10–12]. В работе [12] сделана попытка ввести эффективный размагничивающий фактор для совокупности частиц. Концепция эффективного размагничивающего фактора позволила правильно описать спектры ФМР для композита с частицами сферической формы [13]. Однако для композитов, содержащих частицы другой, отличной от сферической формы, требуется иная методика расчета. В этой работе предложена методика расчета эффективной магнитной проницаемости поперечно намагниченных композитных материалов, содержащих ферромагнитные частицы в форме эллипсоида с произвольно ориентированными осями. Она дает возможность описания магнитных резонансов в композитах. Некоторые предварительные результаты, полученные по предлагаемой методике, представлены в [14]. В этой работе выполнен расчет зависимостей микроволновой магнитной проницаемости от напряженности магнитного поля для трех типов частиц: в форме, близкой к сферической, в форме чешуйки и в форме цилиндра при случайной пространственной ориентации частиц.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИТНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ КОМПОЗИТНОЙ СРЕДЫ

Линеаризованное уравнение Ландау–Лифшица для одной частицы из ферромагнитного материала в виде эллипсоида вращения, может быть записано, как [15]

$$i\omega\mathbf{m} + \gamma\mathbf{m} \times (\mathbf{H} - \tilde{\mathbf{N}}\mathbf{M}) + \gamma(\tilde{\mathbf{N}}\mathbf{m}) \times \mathbf{M} + \frac{i\alpha\omega}{M_s}\mathbf{m} \times \mathbf{M} = -\gamma\mathbf{M} \times \mathbf{h}, \quad (1)$$

где  $\omega = 2\pi f$  – круговая частота,  $\alpha$  – параметр диссипации,  $\tilde{\mathbf{N}}$  – тензор размагничивания частицы,  $N_{11} + N_{22} + N_{33} = 4\pi$ ,  $\mathbf{m}$  и  $\mathbf{M}$  – векторы, соответственно, переменной и постоянной (равновесной) намагниченности,  $M_s$  – намагниченность насыщения ферромагнетика,  $\gamma$  – гиромагнитная постоянная. В (1) не учитывается магнитная анизотропия. Заметим, что  $|\mathbf{M}| = M_s$ . Будем полагать, что вектор поля намагничивания направлен параллельно оси  $z$ , т.е.  $\mathbf{H} = (00H_z)$ . Если поле намагничивания достаточно велико –  $H_z \geq 4\pi M_s$ , то для проекций вектора  $\mathbf{M}$  на оси координат будут выполняться соотношения  $M_x \ll M_z$  и  $M_y \ll M_z$ . В таком случае, можно полагать, что  $\mathbf{M} = (00M_z)$ , т.е. практически  $\mathbf{M} \parallel \mathbf{H}$ . Тогда тензор магнитной восприимчивости для ферромагнитной частицы будет иметь вид:

$$\tilde{\chi} = \begin{pmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} & 0 \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

а его компоненты –

$$\chi_{xx} = \frac{M_z \left[ H_z + \frac{i\omega\alpha}{\gamma} - (N_{33} - N_{22}) M_z \right]}{D},$$

$$\chi_{xy} = \frac{M_z \left[ \frac{i\omega}{\gamma} - N_{12} M_z \right]}{D},$$

$$\chi_{yx} = -\frac{M_z \left[ \frac{i\omega}{\gamma} + N_{12} M_z \right]}{D},$$

$$\chi_{yy} = \frac{M_z \left[ \gamma H_z + \frac{i\omega\alpha}{\gamma} - \gamma(N_{33} - N_{11}) M_z \right]}{D},$$

где

$$D = \left[ H_z + \frac{i\omega\alpha}{\gamma} - (N_{33} - N_{11}) M_z \right] \times \\ \times \left[ H_z + \frac{i\omega\alpha}{\gamma} - (N_{33} - N_{22}) M_z \right] - \\ - (N_{12} M_z)^2 - \left( \frac{\omega}{\gamma} \right)^2.$$

Соответствующий тензор динамической магнитной проницаемости  $\tilde{\mu} = \tilde{\mathbf{I}} + 4\pi\tilde{\chi}$  имеет вид [7]:

$$\tilde{\mu} = \begin{pmatrix} \mu_{xx} & \mu_{xy} & 0 \\ \mu_{yx} & \mu_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Его компоненты определяются следующими формулами:

$$\mu_{xx} = 1 + \frac{\omega_M [\omega_H + i\omega\alpha - (\tilde{N}_{33} - \tilde{N}_{22}) \omega_M]}{\tilde{D}},$$

$$\mu_{xy} = \frac{\omega_M [i\omega - \tilde{N}_{12} \omega_M]}{\tilde{D}},$$

$$\mu_{yx} = -\frac{\omega_M [i\omega + \tilde{N}_{12} \omega_M]}{\tilde{D}},$$

$$\mu_{yy} = 1 + \frac{\omega_M [\omega_H + i\omega\alpha - (\tilde{N}_{33} - \tilde{N}_{11}) \omega_M]}{\tilde{D}},$$

$$\tilde{D} = [\omega_H + i\omega\alpha - (\tilde{N}_{33} - \tilde{N}_{11}) \omega_M] \times \\ \times [\omega_H + i\omega\alpha - (\tilde{N}_{33} - \tilde{N}_{22}) \omega_M] - \\ - (\tilde{N}_{12} \omega_M)^2 - \omega^2. \quad (2)$$

В формулах (2) использованы обозначения:  $\omega_M = \gamma H_z$ ,  $\omega_M = 4\pi\gamma M_z$ , приведенный тензор размагничивающих факторов  $\tilde{\mathbf{N}} = \frac{1}{4\pi} \cdot \tilde{\mathbf{N}}$ ,  $\tilde{N}_{11} + \tilde{N}_{22} + \tilde{N}_{33} = 1$ .

Далее перейдем к описанию композитной среды, образованной одинаковыми ферромагнитными частицами, которые помещены в матрицу из немагнитного материала. Магнитные свойства любого элементарного объема такой среды считаем одинаковыми. Размеры этого объема много меньше длины распространяющейся в среде электромагнитной волны, но много больше размеров любой магнитной частицы.

Для расчета тензора магнитной проницаемости композитной среды необходимо, во-первых, задать модель смещения, определяющую вклад различных компонент такой среды в эффективную магнитную проницаемость, и, во-вторых, учесть взаимное влияние магнитных частиц друг на друга.

Пусть  $\mathbf{H}_i$  и  $\mathbf{H}$  – это, соответственно, напряженности постоянного магнитного поля внутри отдельной ферромагнитной частицы и во внешней по отношению к ней среде. Связь между этими полями задается соотношением [7, 15]

$$\mathbf{H}_i = \mathbf{H} - 4\pi\tilde{\mathbf{N}}\mathbf{M}. \quad (3)$$

Магнитное поле в элементарном объеме однородной композитной среды фактически является результатом усреднения полей внутри и вне множества магнитных частиц, располагающихся в этом объеме. Количество магнитного вещества в композите определяется его объемной долей  $\theta_v$ . Если  $\theta_v \ll 1$ , то среднее поле мало отличается от поля в немагнитной среде. Однако, по мере увеличения  $\theta_v$  отличие этих полей становится все больше.

Как показано в [13, 16], изменения полей могут учитываться посредством замены тензора размагничивания для единственной частицы  $\tilde{\mathbf{N}}$  в тех формулах, где он используется, эффективным тензором размагничивания  $\tilde{\mathbf{L}}$ , который зависит от  $\theta_v$  следующим образом. При  $\theta_v \rightarrow 0$ , должно быть  $\tilde{\mathbf{L}} \approx \tilde{\mathbf{N}}$ , где  $\tilde{\mathbf{N}}$  – тензор размагничивания для единственной частицы заданной формы, он, в частности, используется при вычислении компонент тензора  $\tilde{\mathbf{\mu}}$  в соответствие с формулами (2). В то время, как при  $\theta_v \rightarrow 1$  эффективный тензор размагничивания становится нулевым, что соответствует неограниченной магнитной среде.

Согласно [13, 16], удовлетворяющий указанным условиям эффективный тензор размагничивания может быть определен, как

$$\tilde{\mathbf{L}} = (\tilde{\mathbf{\mu}} - \tilde{\mathbf{\mu}}^m) \cdot (\tilde{\mathbf{\mu}}^m \cdot (\tilde{\mathbf{\mu}} - \tilde{\mathbf{I}}))^{-1} \cdot \tilde{\mathbf{N}}, \quad (4)$$

где  $\tilde{\mathbf{\mu}}^m$  – эффективный тензор магнитной проницаемости композитной среды.

Формула для определения тензора  $\tilde{\mathbf{\mu}}^m$  для среды, содержащей равномерно распределенные в

немагнитной матрице одинаковые ферромагнитные частицы, может быть определена на основе линейного закона смещения или формулы Зильберштейна [1, 10]

$$\tilde{\mathbf{\mu}}^m = (1 - \theta_v) \cdot \tilde{\mathbf{I}} + \theta_v \cdot \tilde{\mathbf{\mu}}. \quad (5)$$

Подставляя формулу (5) в выражение (4), получаем, что

$$\tilde{\mathbf{L}} = (1 - \theta_v) \cdot (\tilde{\mathbf{I}} + \theta_v \cdot (\tilde{\mathbf{\mu}} - \tilde{\mathbf{I}}))^{-1} \cdot \tilde{\mathbf{N}}. \quad (6)$$

Заметим, что, как уже было отмечено ранее, в формулах (4)–(6) при использовании тензора  $\tilde{\mathbf{\mu}}$  подразумевается, что в формулах (2) компоненты тензора  $\tilde{\mathbf{N}}$  необходимо заменить соответствующими компонентами тензора  $\tilde{\mathbf{L}}$  в соответствии с (4).

Таким образом, формулы (5) и (6) показывают, что поскольку тензоры  $\tilde{\mathbf{\mu}}$  и  $\tilde{\mathbf{L}}$  зависят друг от друга, то задача нахождения  $\tilde{\mathbf{L}}$  и  $\tilde{\mathbf{\mu}}^m$  является, вообще говоря, самосогласованной. Однако, в первом приближении, при малых концентрациях  $\theta_v$ , такой зависимостью между  $\tilde{\mathbf{\mu}}$  и  $\tilde{\mathbf{L}}$  можно пренебречь. В этом случае формулу (6) можно переписать в виде  $\tilde{\mathbf{L}} \approx (1 - \theta_v) \cdot \tilde{\mathbf{N}}$ . Тогда, используя формулу (5), можно записать:

$$\tilde{\mathbf{\mu}}^m = (1 - \theta_v) \cdot \tilde{\mathbf{I}} + \theta_v \cdot \tilde{\mathbf{\mu}} = \begin{pmatrix} \mu_{xx}^m & \mu_{xy}^m & 0 \\ \mu_{yx}^m & \mu_{yy}^m & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \mu_{xx}^m &= 1 + \theta_v \frac{\omega_M [\omega_H + i\omega\alpha - (\tilde{N}_{33} - \tilde{N}_{22})(1 - \theta_v)\omega_M]}{\hat{D}}, \\ \mu_{xy}^m &= \frac{\theta_v \omega_M [i\omega - \tilde{N}_{12}(1 - \theta_v)\omega_M]}{\hat{D}}, \\ \mu_{yx}^m &= -\frac{\theta_v \omega_M [i\omega + \tilde{N}_{12}(1 - \theta_v)\omega_M]}{\hat{D}}, \\ \mu_{yy}^m &= 1 + \theta_v \frac{\omega_M [\omega_H + i\omega\alpha - (\tilde{N}_{33} - \tilde{N}_{11})(1 - \theta_v)\omega_M]}{\hat{D}}, \\ \hat{D} &= [\omega_H + i\omega\alpha - (\tilde{N}_{33} - \tilde{N}_{11})(1 - \theta_v)\omega_M] \times \\ &\times [\omega_H + i\omega\alpha - (\tilde{N}_{33} - \tilde{N}_{22})(1 - \theta_v)\omega_M]^2 - \\ &- (\tilde{N}_{12}(1 - \theta_v)\omega_M)^2 - \omega^2. \end{aligned} \quad (8)$$

Ранее мы полагали, что магнитные частицы в среде одинаковы, то есть являются эллипсоидами вращения с одними и теми же отношениями размеров в полусосей, которые одинаково ориентированы в пространстве. Теперь рассмотрим применение формул (7) и (8) для композитной среды, содержащей ансамбль таких же частиц, каждая из которых, однако, ориентирована в пространстве

случайным образом. В этом случае для получения усредненного эффективного тензора магнитной проницаемости композитной среды  $\langle \tilde{\mu}^m \rangle$  необхо-

димо провести статистическое усреднение элементов тензора  $\tilde{\mu}^m$  с учетом различной пространственной ориентации магнитных частиц:

$$\langle \tilde{\mu}^m \rangle = (1 - \theta_v) \cdot \tilde{\mathbf{I}} + \theta_v \cdot \langle \tilde{\mu} \rangle = \left\langle \begin{pmatrix} \mu_{xx}^m(\Theta) & \mu_{xy}^m(\Theta) & 0 \\ \mu_{yx}^m(\Theta) & \mu_{yy}^m(\Theta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \right\rangle, \quad (9)$$

$$\mu_{xx}^m(\Theta) = 1 + \frac{\theta_v \omega_M(\Theta) [\omega_H + i\omega\alpha - (\tilde{N}_{33}(\Theta) - \tilde{N}_{22}(\Theta))(1 - \theta_v) \omega_M(\Theta)]}{\hat{D}(\Theta)},$$

$$\mu_{xy}^m(\Theta) = \frac{\theta_v \omega_M(\Theta) [i\omega - \tilde{N}_{12}(\Theta)(1 - \theta_v) \omega_M(\Theta)]}{\hat{D}(\Theta)},$$

$$\mu_{yx}^m(\Theta) = -\frac{\theta_v \omega_M(\Theta) [i\omega + \tilde{N}_{12}(\Theta)(1 - \theta_v) \omega_M(\Theta)]}{\hat{D}(\Theta)},$$

$$\mu_{yy}^m(\Theta) = 1 + \frac{\theta_v \omega_M(\Theta) [\omega_H + i\omega\alpha - (\tilde{N}_{33}(\Theta) - \tilde{N}_{11}(\Theta))(1 - \theta_v) \omega_M(\Theta)]}{\hat{D}(\Theta)}, \quad (10)$$

где

$$\hat{D}(\Theta) = [\omega_H + i\omega\alpha - (\tilde{N}_{33}(\Theta) - \tilde{N}_{11}(\Theta))(1 - \theta_v) \omega_M(\Theta)] \times \\ \times [\omega_H + i\omega\alpha - (\tilde{N}_{33}(\Theta) - \tilde{N}_{22}(\Theta))(1 - \theta_v) \omega_M(\Theta)] - (\tilde{N}_{12}(\Theta)(1 - \theta_v) \omega_M(\Theta))^2 - \omega^2,$$

$$\tilde{\mathbf{N}}(\Theta) = \begin{pmatrix} \tilde{N}_{11}(\Theta) & \tilde{N}_{12}(\Theta) & \tilde{N}_{13}(\Theta) \\ \tilde{N}_{21}(\Theta) & \tilde{N}_{22}(\Theta) & \tilde{N}_{23}(\Theta) \\ \tilde{N}_{31}(\Theta) & \tilde{N}_{32}(\Theta) & \tilde{N}_{33}(\Theta) \end{pmatrix},$$

$$\omega_M(\Theta) = 4\pi\gamma M_z(\Theta).$$

В (9) и (10) введен вектор  $\Theta = (\alpha\beta\gamma)$ , определяющий вращение магнитной частицы относительно осей координат  $x, y, z$  на углы  $\alpha, \beta, \gamma$  соответственно. Поясним выбор направления осей системы координат в данном случае. Рассмотрим исходную ориентацию магнитной частицы в виде эллипсоида вращения, главные оси которого направлены вдоль осей  $x, y, z$ , причем ось  $z$ , как это и предполагалось ранее, располагается по направлению вектора поля намагничивания. Все другие случайные ориентации частиц задаются относительно исходной посредством вектора  $\Theta$ . Он обуславливает, во-первых, изменение тензора размагничивания частицы  $\tilde{\mathbf{N}}\Theta$ , во-вторых, изменение величины  $M_z$ , а, следовательно, и  $\omega_M\Theta$ , при таком изменении. При выполнении статистического усреднения по формулам (9) и (10) предполагается, что каждый из углов  $\alpha, \beta, \gamma$  — элементов вектора  $\Theta$ , является независимой случайной величиной, равномерно распределенной в интервале  $[-\pi; \pi]$ .

Если предположить, что волновой вектор электромагнитной волны, распространяющейся в композитной среде, направлен вдоль оси  $y$ , а поле намагничивания — вдоль оси  $z$ , то элементы тензора магнитной проницаемости вида (7) или (9) будут входить в волновое число в виде определенной комбинации — скалярной величины, называемой эффективной магнитной проницаемостью  $\mu_{\text{eff}}$ .

Можно показать, что эффективная магнитная проницаемость, соответствующая тензору (7), выражается формулой:

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_{xx}^m - \frac{\mu_{xy}^m \mu_{yx}^m}{\mu_{yy}^m}. \quad (11)$$

Аналог данной формулы для случая неограниченной однородной ферромагнитной среды, когда тензор магнитной проницаемости имеет вид (2) при условии, что  $\tilde{\mathbf{N}} = \mathbf{0}$ , приведен в [7, 15].

Значение усредненной эффективной магнитной проницаемости для ансамбля случайно ориентированных частиц определяется по аналогии с формулой (11) с использованием тензора (9), как

$$\langle \mu_{\text{eff}} \rangle = \langle \mu_{\text{eff}}(\Theta) \rangle = \\ = \left\langle \mu_{xx}^m(\Theta) - \frac{\mu_{xy}^m(\Theta) \cdot \mu_{yx}^m(\Theta)}{\mu_{yy}^m(\Theta)} \right\rangle. \quad (12)$$

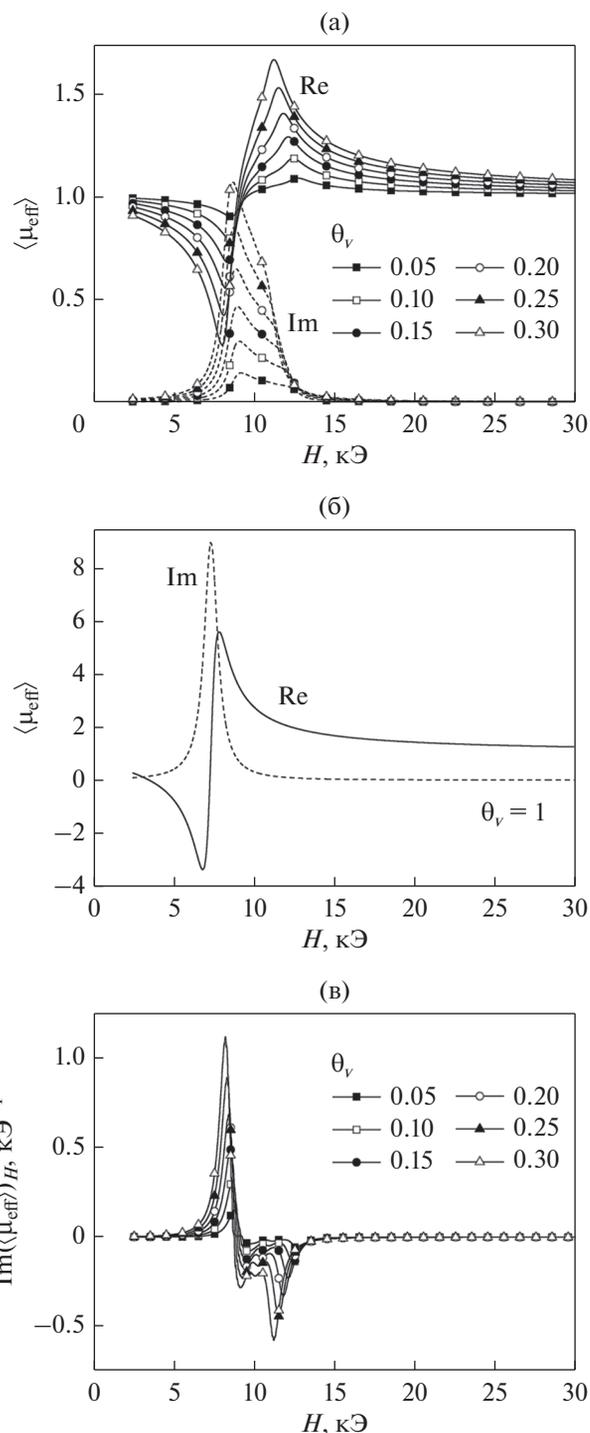
Формулы (10), (12) будут использованы для выполнения расчетов резонансных изменений эффективной магнитной проницаемости намагниченной композитной среды. В этой статье предполагается, что частицы имеют форму эллипсоида вращения, что обеспечивает однородность постоянного магнитного поля внутри них. Изменение соотношений между полуосями эллипсоидов позволяет моделировать различные виды композитов. Например, если длина всех полуосей одного порядка, то моделируются частицы в форме эллипсоида, близкого к сфере. Если длина двух полуосей значительно больше третьей, то моделируются частицы типа чешуек. Наконец, если длина одной полуоси много больше двух других, то моделируются частицы, похожие на иголки.

### ПРИМЕРЫ РАСЧЕТА МАГНИТНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ КОМПОЗИТНОЙ СРЕДЫ

Для расчетов примем следующие параметры: намагниченность насыщения материала частиц  $M_s = 560$  Гс, соответствующая сплаву “файнмет” [8]; постоянная затухания в магнитной системе  $\alpha = 0.05$ ; частота микроволн  $f = 30$  ГГц. Предполагается также, что ориентация магнитных частиц случайна. Интервал напряженности магнитного поля при расчетах выбран в диапазоне до 30 кЭ. Это сделано с целью получения общего представления о характере рассчитанных полевых зависимостей эффективных магнитных проницаемостей композитной среды несмотря на то, что, как это было отмечено ранее, используемая модель применима, строго говоря, при выполнении условия  $H_c \geq 4\pi M_s$ . Аналогичными соображениями обусловлен выбор используемых при расчетах значений параметра  $\theta_v$ , которые в некоторых случаях несколько выходят за рамки сделанного ранее предположения о том, что  $\theta_v \ll 1$ .

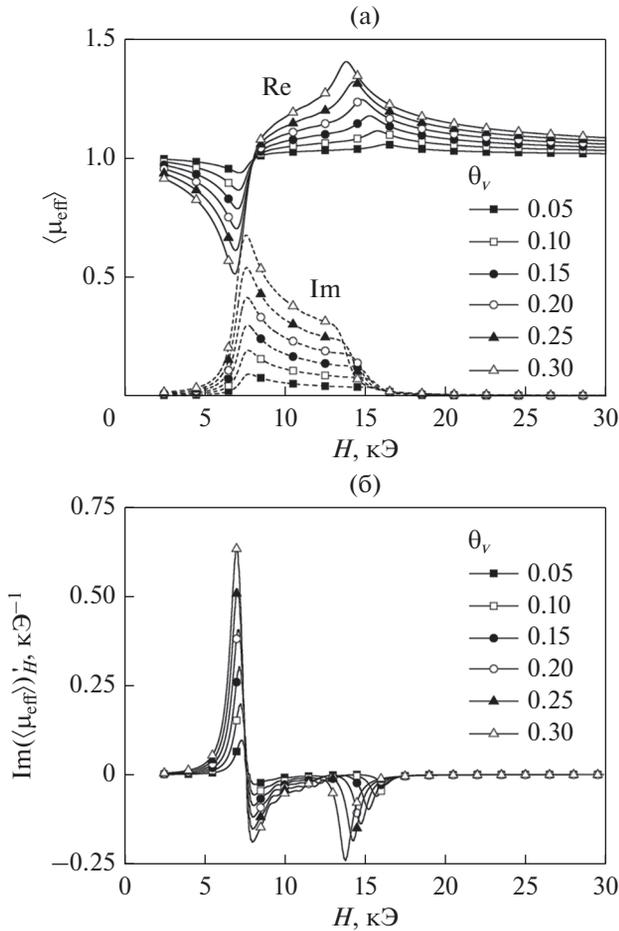
Рассмотрим сначала случай, когда частицы имеют следующие размеры полуосей:  $a = b = 25$  мкм,  $c = 10$  мкм. Это композит с частицами типа “сплюснутый сфероид”. Расчет ведется по ансамблю из 10000 частиц. Результаты расчета полевой зависимости эффективной магнитной проницаемости показаны на рис. 1.

На рис. 1а показаны зависимости, рассчитанные для нескольких значений объемной доли частиц в композите  $\theta_v$ . С ростом концентрации частиц величина резонансных изменений, разумеется, возрастает, но тип зависимостей сохраняется. Отметим, что резонансные изменения в неоднородной в магнитном отношении среде занимают широкую область полей от  $\sim 5$  до  $\sim 12$  кЭ, несмотря на малую величину постоянной  $\alpha = 0.05$ . Для сравнения на рис. 1б приведены аналогичные зависимости для материала частиц. На рис. 1в пока-

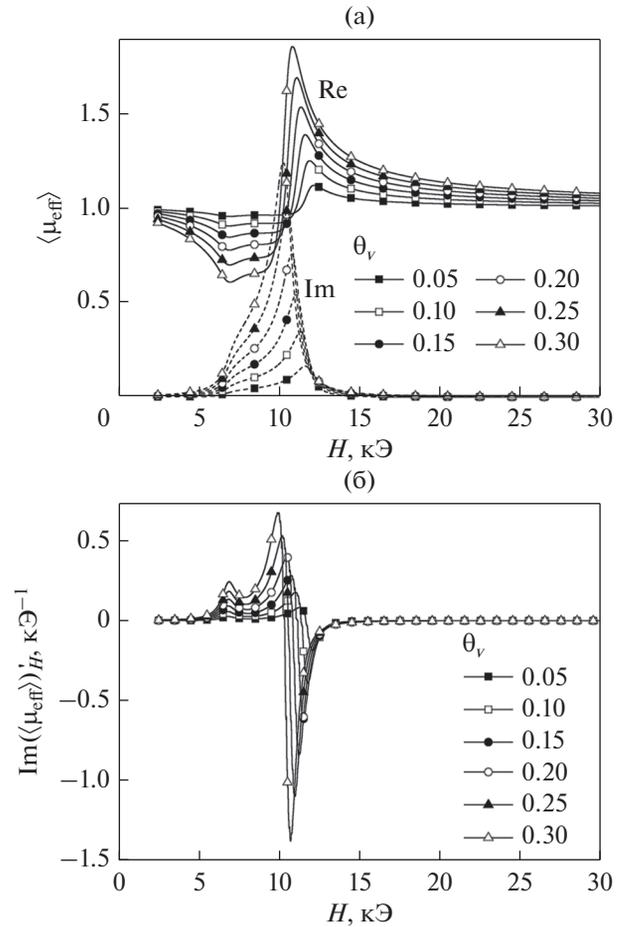


**Рис. 1.** Зависимости от магнитного поля действительной и мнимой частей эффективной магнитной проницаемости: композита с частицами сфероидальной формы с полуосями  $a = b = 25$  мкм,  $c = 10$  мкм (а) и материала частиц (б). Зависимости производной по магнитному полю мнимой части эффективной магнитной проницаемости композита (в). Частота 30 ГГц.

заны полевые зависимости производной мнимой части эффективной магнитной проницаемости композита по магнитному полю. Подобным об-



**Рис. 2.** Зависимости от магнитного поля действительной и мнимой частей эффективной магнитной проницаемости композита с частицами типа чешуек с полуосями  $a = b = 25$  мкм,  $c = 1$  мкм (а). Зависимости производной по магнитному полю мнимой части эффективной магнитной проницаемости композита (б). Частота 30 ГГц.



**Рис. 3.** Зависимости от магнитного поля действительной и мнимой частей эффективной магнитной проницаемости композита с частицами типа иголок с полуосями  $a = 25$  мкм,  $b = c = 1$  мкм (а). Зависимости производной по магнитному полю мнимой части эффективной магнитной проницаемости композита (б). Частота 30 ГГц.

разом будет выглядеть линия резонанса, зарегистрированная в спектрометре с модуляцией магнитного поля.

Рассмотрим теперь полевую зависимость эффективной магнитной проницаемости композита с частицами в форме чешуек. Частицы имеют следующие размеры полуосей:  $a = b = 25$  мкм,  $c = 1$  мкм. Расчет ведется по ансамблю из 10000 частиц. Результаты расчета полевой зависимости эффективной магнитной проницаемости для нескольких значений объемной доли частиц в композите  $\theta_v$  показаны на рис. 2. С ростом концентрации частиц величина резонансных изменений, как и в предыдущем случае, возрастает. По-прежнему, тип зависимостей при увеличении концентрации сохраняется: резонансные изменения занимают широкую область полей от  $\sim 6$  до  $\sim 14$  кЭ, при малой величине постоянной  $\alpha = 0.05$ .

На рис. 2б показаны полевые зависимости производной мнимой части эффективной магнитной проницаемости композита по магнитному полю. В этом случае композита с частицами типа чешуек мы видим особенности отрицательных значений производной проницаемости: производные от низко- и высоко-полевой частей резонанса четко разделены по магнитному полю.

Вместо одного минимума для одной линии получилось два. Эту особенность следует учитывать при анализе экспериментальных данных ФМР в сильно неоднородных композитных материалах.

Теперь рассмотрим полевую зависимость эффективной магнитной проницаемости композита с частицами в форме иголок. Частицы имеют следующие размеры полуосей:  $a = 25$  мкм,  $b = c = 1$  мкм. Расчет ведется по ансамблю из 10000 частиц. Результаты расчета полевой зависимости эффективной магнитной проницаемости показаны на рис. 3.

На рис. 3а показаны зависимости, рассчитанные для нескольких значений объемной доли частиц в композите  $\theta_v$ . С ростом концентрации частиц величина резонансных изменений возрастает. По-прежнему, тип зависимостей при увеличении концентрации сохраняется, и резонансные изменения занимают широкую область полей. На рис. 3б показаны полевые зависимости производной мнимой части эффективной магнитной проницаемости композита по магнитному полю. В этом случае композита с частицами типа иголок отмечены следующие особенности: в полевой зависимости мнимой части проницаемости высокополевое крыло значительно уже, чем низкополевое. В результате на зависимости производной проницаемости максимумов получилось два, а минимум один. Абсолютная величина минимума в зависимости производной значительно больше, чем величина максимумов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе разработана методика расчета динамической магнитной проницаемости намагниченного макроскопически однородного композита с ферромагнитными частицами, имеющими форму эллипсоида. Метод пригоден при изменении осей эллипсоида в широких пределах, что дает возможность моделировать композиты с частицами сферической и близкой к сферической форме, с частицами в форме чешуек и в форме иголок. Метод позволяет выполнить расчет эффективной магнитной проницаемости намагниченного композита с частицами как ориентированными одинаково, так и для случайно ориентированного ансамбля частиц.

Выполнен расчет зависимости эффективной магнитной проницаемости композита от магнитного поля при нескольких значениях концентрации ферромагнитных частиц для трех типов частиц: сплюснутого сфероида, чешуек, иголок. Показано, что резонансная особенность занимает широкую область полей, несмотря на малую величину постоянной затухания в магнитной системе. Показано, что форма резонансной зависимости в случае частиц в форме иголок значительно отличается от двух других случаев. Сопоставление экспериментальных данных и результатов расчетов коэффициентов прохождения и отражения микроволн для композита с частицами в форме чешуек, для которых использован рассмотренный в данной статье метод расчета магнитной проницаемости, показало разумное согласие [14].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-02-00135.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sihvola A.* Electromagnetic mixing formulas and applications. London: The Institution of Electrical Engineers, 1999. 284 p.
2. *Lagarkov A.N., Rozanov K.N.* High-frequency behavior of magnetic composites // JMMM. 2009. V. 321. P. 2082–2092.
3. *Старостенко С.Н., Розанов К.Н., Лагарьков А.Н.* Электрические и магнитные свойства “модели смешения бинарных гетерогенных систем” // ФММ. 2021. Т. 122. № 4. С. 347–369.
4. *Brosseau C., Talbot P.* Effective magnetic permeability of Ni and Co micro- and nanoparticles embedded in a ZnO matrix // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. № 10. P. 104325.
5. *Lan M., Cai J., Zhang D., Yuan L., Xu Y.* Electromagnetic shielding effectiveness and mechanical property of polymer–matrix composites containing metallized conductive porous flake-shaped diatomite // Composites: Part B. 2014. V. 67. P. 132–137.
6. *Yang R.B., Liang W.F.* Microwave absorbing characteristics of flake-shaped FeNiMo/epoxy composites // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. P. 17A315.
7. *Гуревич А.Г.* Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках. М.: Наука, 1973. 591 с.
8. *Степанова Е.А., Волчков С.О., Лушкина В.А., Шишкин Д.А., Худякова Д.М., Larrañaga A., Курляндская Г.В.* Структура, магнитные свойства и магнитный импеданс быстрозакаленных лент сплавов на основе finemet в исходном состоянии и после термической обработки // ФММ. 2020. Т. 121. № 10. С. 1052–1058.
9. *Ринкевич А.Б., Рябков Ю.И., Перов Д.В., Пахомов Я.А., Кузнецов Е.А.* Прохождение микроволн через композитный материал с частицами из сплава Fe–Si–Nb–Cu–B // ФММ. 2021. Т. 122. № 4. С. 377–383.
10. *Ramprasad R., Zurcher P., Petras M., Miller M.* Magnetic properties of metallic ferromagnetic nanoparticle composites // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. P. 519–529.
11. *Rinkevich A.B., Korolev A.V., Samoylovich M.I., Klesheva S.M., Perov D.V.* Magnetic properties of nanocomposites based on opal matrices with embedded ferrite-spinel nanoparticles // JMMM. 2016. V. 399. P. 216–220.
12. *Skomski R., Hadjipanayis G.C., Sellmyer D.J.* Effective demagnetizing factors of complicated particle mixtures // IEEE Trans. Magn. 2007. V. 43. № 6. P. 2956–2958.
13. *Chevalier A., Mattei J.-L., Le Floc’h M.* Ferromagnetic resonance of isotropic heterogeneous magnetic materials: theory and experiments // JMMM. 2000 V. 215–216. P. 66–68.
14. *Ринкевич А.Б., Перов Д.В.* Определение эффективной магнитной проницаемости нанокомпозитных сред // Докл. Рос. акад. наук. Физ., техн. науки. 2021. Т. 499. С. 22–24.
15. *Гуревич А.Г., Мелков Г.А.* Магнитные колебания и волны. М.: Наука, 1994. 464 с.
16. *Mattei J.-L., Le Floc’h M.* A numerical approach of the inner demagnetizing effects in soft magnetic composites // JMMM. 2000. V. 215–216. P. 589–591.

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 669.857'1'781:537.622.4

### МАГНИТНЫЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА И МИКРОСТРУКТУРА ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНЫХ МАГНИТОВ (Nd,Dy)–Fe–В С КОНЦЕНТРАЦИЕЙ Dy ДО 10 ВЕС. % И НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ КИСЛОРОДА

© 2022 г. Д. Ю. Василенко<sup>а</sup>, А. В. Шитов<sup>а, б, \*</sup>, А. Г. Попов<sup>б, с</sup>, В. С. Гавико<sup>б, с</sup>, Д. Ю. Братушев<sup>а</sup>,  
К. И. Подкорытов<sup>а</sup>, О. А. Головня<sup>б, с, \*\*</sup>

<sup>а</sup>АО “УЭМЗ”, ул. Студенческая, 9, Екатеринбург, 620137 Россия

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

<sup>с</sup>Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

\*e-mail: shitov@uemz.ru

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

Поступила в редакцию 26.07.2021 г.

После доработки 29.09.2021 г.

Принята к публикации 01.10.2021 г.

Исследованы магнитные свойства и микроструктура магнитов (Nd,Dy)–Fe–В, в которых содержание Dy изменяется от 0 до 10.3 вес. %, а концентрация кислорода в магнитах не превышает 0.26 вес. %. Высококоэрцитивные магниты с содержанием Dy 8 вес. % имеют максимальное энергетическое произведение  $(BH)_{\max} \geq 35$  МГсЭ и коэрцитивную силу по намагниченности  $M H_c \geq 30$  кЭ; они могут эксплуатироваться при рабочей температуре, достигающей 180°C. Фазовый состав и структуру магнитов (Nd,Dy)–Fe–В исследовали методами рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии. Кроме основной фазы (Nd,Dy)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>В и оксида (Nd,Dy)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в области тройных стыков зерен были обнаружены две фазы (Nd,Dy,Fe,*M*)O<sub>x</sub>, с ГЦК-структурой (группа симметрии 225,  $Fm\bar{3}m$ ), но с различным содержанием O, Fe и легирующих элементов *M* (*M* – Co, Cu, Ga). Показано, что суммарное содержание оксидов (Nd,Dy,Fe,*M*)O<sub>x</sub> тем больше, чем выше интегральная концентрация кислорода в магнитах, которая, в свою очередь, возрастает с увеличением содержания Dy.

**Ключевые слова:** (Nd,Dy)–Fe–В, постоянный магнит, микроструктура, фазовый состав

**DOI:** 10.31857/S0015323022020103

#### ВВЕДЕНИЕ

Высокоэнергоемкие спеченные магниты Nd–Fe–В с максимальным энергетическим произведением  $(BH)_{\max} \geq 50$  МГс Э имеют относительно низкую коэрцитивную силу по намагниченности  $M H_c \sim 12$  кЭ, что составляет всего 15% от значения поля анизотропии (75 кЭ) фазы Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>В. Интенсивно нарастающее производство генераторов на постоянных магнитах для крупномасштабных ветряных турбин и гибридных автомобилей, в которых рабочая температура магнитов приближается к 200°C, требует потребления высококоэрцитивных магнитов с  $M H_c \approx 30$  кЭ при комнатной температуре [1–4]. Такое повышение коэрцитивной силы спеченных магнитов Nd–Fe–В достигается за счет замещения примерно одной трети атомов Nd атомами тяжелых редкоземельных

элементов (ТРЗМ – Dy, Tb), чтобы использовать более высокое поле магнитокристаллической анизотропии фазы (Nd,ТРЗМ)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>В [5]. Поскольку магнитные моменты атомов ТРЗМ и Fe упорядочиваются антиферромагнитно, то это приводит к неизбежному снижению как остаточной индукции  $B_r$ , так и  $(BH)_{\max}$  примерно до 30 МГсЭ. В современных условиях дефицита и повышения цен на Nd и, особенно, на Dy и Tb возникла острая необходимость в экономии этих критических элементов, основывающейся на совершенствовании технологии производства спеченных магнитов системы (Nd,ТРЗМ)–Fe–В. Разработано несколько подходов для замещения атомов Nd атомами ТРЗМ в высококоэрцитивных магнитах (Nd,ТРЗМ)–Fe–В: (1) введение ТРЗМ в исходные сплавы непосредственно при индукционной выплавке [6–12], а также использование смесей прес-

**Таблица 1.** Химический состав сплавов, использованных для приготовления магнитов (колонки – вес. %; строки – ат. %)

Содержание элементов, вес. %								
№	Nd	Dy	Fe	Co	Cu	Ga	B	O
Сплавы для высококоэрцитивных магнитов								
1	29.4	–	67.584 Nd <sub>13.28</sub> Fe <sub>79.99</sub> Co <sub>1.11</sub> Cu <sub>0.10</sub> Ga <sub>0.09</sub> B <sub>5.43</sub> O <sub>0.07</sub>	1.0	0.1	0.1	0.9	0.016
2	29.2	1.0	67.66 Nd <sub>13.28</sub> Dy <sub>0.40</sub> Fe <sub>79.56</sub> Co <sub>1.00</sub> Cu <sub>0.10</sub> Ga <sub>0.10</sub> B <sub>5.46</sub>	1.0	0.10	0.10	0.90	*
3	26.0	4.2	67.6 Nd <sub>11.79</sub> Dy <sub>1.69</sub> Fe <sub>79.17</sub> Co <sub>1.11</sub> Cu <sub>0.10</sub> Ga <sub>0.09</sub> B <sub>6.05</sub>	1.0	0.10	0.1	1.0	*
4	25.1	5.9	66.8 Nd <sub>11.51</sub> Dy <sub>2.40</sub> Fe <sub>79.27</sub> Co <sub>1.12</sub> Cu <sub>0.10</sub> Ga <sub>0.09</sub> B <sub>5.51</sub>	1.0	0.10	0.1	0.9	*
5	22.7	8.4	66.7 Nd <sub>10.42</sub> Dy <sub>3.42</sub> Fe <sub>79.34</sub> Co <sub>1.12</sub> Cu <sub>0.10</sub> Ga <sub>0.09</sub> B <sub>5.51</sub>	1.0	0.10	0.1	0.9	*
6	20.7	10.3	66.8 Nd <sub>9.52</sub> Dy <sub>4.20</sub> Fe <sub>79.43</sub> Co <sub>1.13</sub> Cu <sub>0.10</sub> Ga <sub>0.10</sub> B <sub>5.52</sub>	1.0	0.10	0.1	0.9	*

\* Содержание кислорода в сплавах № 2–6 не определяли.

сованных порошков сплавов (Nd, ТРЗМ)–Fe–В с различной концентрацией ТРЗМ и последующее их спекание [13, 14]; (2) применение смеси пресованных порошков сплавов Nd–Fe–В и ТРЗМ–Х (Х – Н, О, F) [15–17] или ТРЗМ–М, где в качестве М используют Cu, Al, Co, Ga и др. [18–21]; (3) введение ТРЗМ на границы зерен спеченных магнитов посредством процесса диффузии по границам зерен при температурах 700–900°С [22–32]. Последний метод рассматривается как наиболее перспективный, поскольку он при использовании небольшого количества ТРЗМ позволяет эффективно повышать коэрцитивную силу магнитов Nd–Fe–В при минимальном снижении (BH)<sub>max</sub>. К сожалению, эффективность применения этого метода ограничена толщиной магнитов 3–5 мм [23]. Снижение концентрации кислорода [4, 6, 8, 11, 13, 14, 16, 33] и оптимизация микроструктуры [2, 4, 6–11, 13–33] являются ключевыми подходами в направлении повышения уровня магнитных гистерезисных свойств спеченных магнитов (Nd, ТРЗМ)–Fe–В при любом методе введения ТРЗМ.

В настоящее время отечественные разработчики и изготовители промышленных магнитных систем применяют постоянные магниты, преимущественно закупленные в Китае, что препятствует созданию условий для устойчивого и экономически эффективного развития полного цикла производства постоянных магнитов системы неодим–железо–бор на территории Российской Федерации. Вместе с тем, например, разрабатываемая инновационная программа АО “Новавинд” по производству генераторов ветроэнергетических установок “Lagerwey” требует потребления не ме-

нее 500 тонн в год магнитов системы Nd–Fe–В, изготавливаемых отечественными предприятиями, со свойствами мирового уровня (остаточная индукция  $B_r \geq 13.2$  кГс;  $M H_c \geq 17$  кЭ;  $(BH)_{max} \geq 42$  МГс Э).

В статье изложены результаты исследования магнитных свойств и микроструктуры высококоэрцитивных магнитов (Nd,Dy)–Fe–В, изготавливаемых по низкокислородной технологии на Уральском электромеханическом заводе (АО “УЭМЗ”) небольшими партиями. Гистерезисные свойства этих магнитов в полной мере удовлетворяют требованиям для разработки ветрогенераторов. Представленные результаты могут быть полезны специалистам, которым предстоит становление широкомасштабного отечественного производства высококачественных магнитов на основе системы Nd–Fe–В.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методы изготовления высококоэрцитивных спеченных магнитов системы (Nd,Dy)–Fe–В и последующей их аттестации подобны методам, применяемым при разработке высокоэнергоемких магнитов [33]. Составы сплавов типа strip casting, использованные для изготовления высококоэрцитивных спеченных магнитов, приведены в табл. 1. В этих сплавах содержание Dy, замещающего Nd, постепенно увеличивали от 0 до 10.3 вес. %, при этом также повышали суммарное количество редкоземельных металлов от 29.4 до 31 вес. %. Из каждого сплава были изготовлены магниты по низкокислородной технологии. Пластинки сплавов для охрупчивания предварительно обрабатывали в водороде. Полученные крупно-

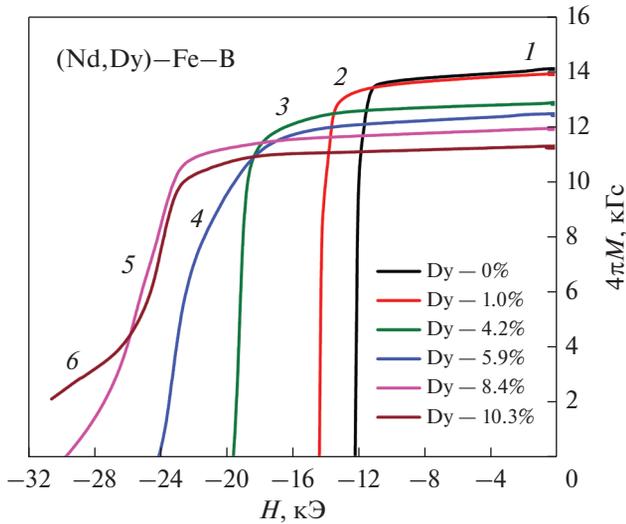


Рис. 1. Кривые размагничивания магнитов с содержанием Dy от 0 до 10 вес. %.

зернистые порошки измельчали в струйной мельнице, используя азот в качестве рабочего газа. Средний размер частиц порошков  $D_{ср}$ , определяемый по методу Фишера, составлял 2.7–3.2 мкм. Межоперационную транспортировку порошка, начиная со струйного измельчения и заканчивая спеканием, производили в стальном герметичном контейнере с инертной атмосферой при содержании кислорода не более 0.001 вес. % (10 ppm). Текстурирование и прессование порошков осуществляли в прессе, совмещенном с электромагнитом и размещенном в перчаточном боксе с атмосферой чистого азота. Напряженность постоянного намагничивающего поля составляла 16 кЭ. Усилие прессования было приложено перпендикулярно направлению текстурирующего магнитного поля. В результате получали заготовки размером  $22 \times 27 \times 60$  мм<sup>3</sup> с направлением оси текстуры вдоль размера 22 мм. Пресс-заготовки спекали в вакууме при температурах 1040–1055°C в течение 2 ч с последующей закалкой в аргоне до комнатной температуры. Плотность спеченных заготовок составляла 7.57–7.62 г/см<sup>3</sup>. Для повышения  $H_c$  спеченные магниты подвергали двухступенчатой термообработке при температурах  $T_1 = 880^\circ\text{C}$ , 1 ч и  $T_2 = 480\text{--}550^\circ\text{C}$ , 1–2 ч.

Измерение магнитных гистерезисных свойств термообработанных образцов выполняли на установке "Permagraph L". Кривые размагничивания при повышенных температурах измеряли после стабилизации температуры с точностью 2°C. Содержание кислорода в спеченных магнитах определяли восстановительным методом, используя газоанализатор Leco OНН-836. Наблюдение микроструктуры и определение концентрации элементов на шлифах магнитов было выполнено с

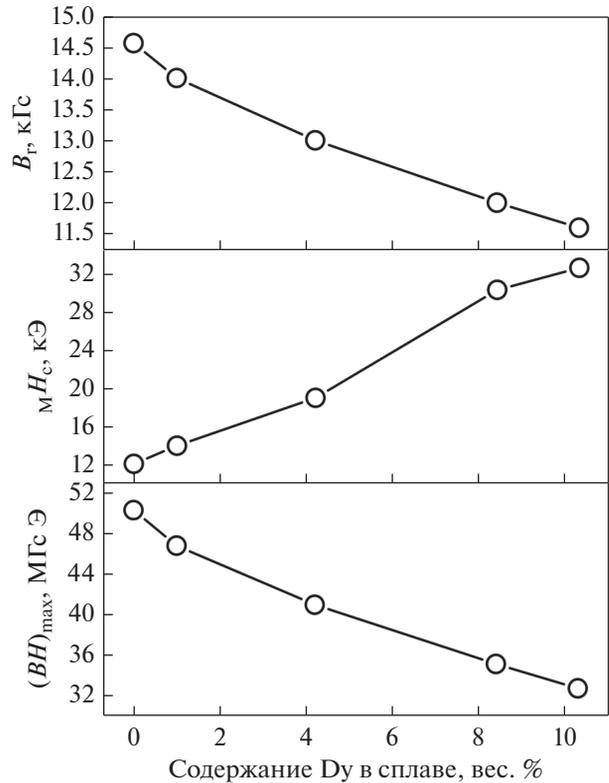


Рис. 2. Зависимость гистерезисных свойств магнитов (Nd,Dy)–Fe–В после оптимальной термообработки от содержания Dy в сплавах.

применением сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA3. Перед микроанализом на шлифы наносили тонкий слой углерода с помощью напылительной установки Quorum Q150R. Данные рентгеновской дифракции получены на рентгеновском дифрактометре Empyrean (PANalytical) в  $\text{Cu } K\alpha$ -излучении.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 1. Влияние концентрации Dy на свойства магнитов

На рис. 1 приведены кривые размагничивания спеченных магнитов с различным содержанием Dy после их дополнительного отжига при температурах  $T_1 = 880^\circ\text{C}$ , 1 ч и  $T_2 = 480\text{--}550^\circ\text{C}$ . В процессе оптимизации дополнительного отжига было установлено, что максимумы  $MH_c$  достигаются при значениях температуры  $T_2$ , которые повышаются от 510 до 550°C с увеличением концентрации Dy в магнитах до 10.3 вес. %. На рис. 2 показана зависимость магнитных гистерезисных свойств магнитов (Nd,Dy)–Fe–В от содержания Dy. Значения  $B_r$  и  $(BH)_{\text{max}}$  практически линейно снижаются при замещении Nd на Dy. Коэрцитивная сила, напротив, линейно возрастает от 12 до

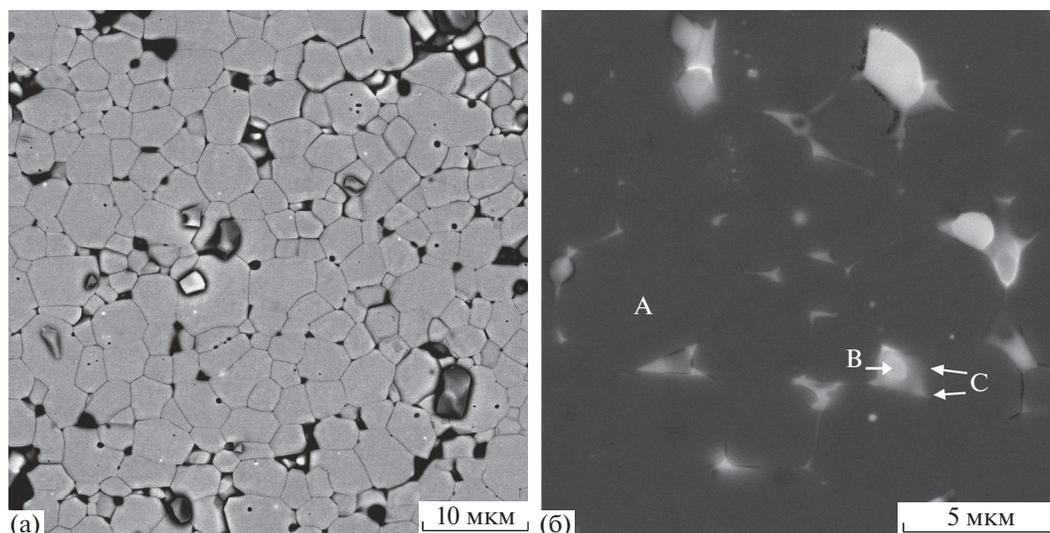


Рис. 3. Микроструктура спеченных магнитов с содержанием Dy 8.4 вес. %: (а) травленный шлиф; (б) нетравленный шлиф.

30 кЭ при увеличении содержания Dy до 8 вес. %, однако при последующем повышении концентрации Dy до 10.3 вес. % прирост  $M_{H_c}$  существенно замедляется, несмотря на то что поле анизотропии  $H_A$  соединений  $(Nd_{1-x}Dy_x)_2Fe_{14}B$  при этой концентрации проявляет тенденцию линейного увеличения [5]. Кроме того, рис. 1 демонстрирует ухудшение прямоугловности кривых размагничивания магнитов с содержанием Dy 5.9–10.3 вес. %. По мере повышения концентрации Dy увеличивается неоднородность распределения областей по коэрцитивной силе в объеме образцов, и на кривой размагничивания магнита с 10.3 вес. % Dy отчетливо выявляется перегиб, указывающий на присутствие областей с двумя различными значениями  $M_{H_c}$ . Чтобы установить причины ухудшения прямоугловности кривых размагничивания, был проведен анализ фазового состава и микроструктуры магнитов  $(Nd,Dy)-Fe-B$ .

## 2. Микроструктура и фазовый состав магнитов $(Nd,Dy)-Fe-B$

На рис. 3 в качестве примера приведены электронно-микроскопические изображения шлифов магнита из сплава 5 (8.4 вес. % Dy) после травления и без травления. Средний размер зерен  $D_{cp}$  фазы  $(Nd,Dy)_2Fe_{14}B$ , рассчитанный при обработке изображений микроструктур травленных шлифов магнитов с повышенным содержанием Dy (рис. 3а), составляет от 3.8 до 4.2 мкм и несколько увеличивается по сравнению с  $D_{cp}$  высокоэнергетических магнитов [33]. Вид микроструктуры нетравленного шлифа (рис. 3б) качественно воспроизводит морфологию фаз высокоэнергетических

магнитов [2, 33–35]. Также выявляются 4 области фаз различного контраста. Зерна (А) основной фазы  $(Nd,Dy)_2Fe_{14}B$  имеют однородный темно-серый контраст; ярко-светлые включения (В) оксидов  $(Nd,Dy)O_x$  локализуются преимущественно в центре тройных стыков зерен; сопряженные с фазой (В) светло-серые области фазы (С) клиновидной формы своими острыми краями соединяются с межзеренными границами (МЖГ). На отдельных микроснимках также удавалось наблюдать округлые включения оксидов (D) —  $(Nd,Dy)_2O_3$  (отсутствуют на рис. 3б). Следует, однако, отметить два отличия микроструктур высокоэнергетических и высококоэрцитивных магнитов. У высококоэрцитивных магнитов (рис. 3б), во-первых, выше объемная доля фазы (С) и, во-вторых, практически не выявляются тонкие ламели фазы в межзеренных границах.

В табл. 2 приведены результаты микроанализа фаз магнитов, изготовленных из сплавов 1 (без Dy), 3 (4.2 вес. % Dy), 5 (8.4 вес. % Dy) и 6 (10.3 вес. % Dy). Расчет формулы состава фаз выполнен по той же методике, которая была использована в [33], т.е. за вычетом концентрации кислорода, которая определяется в составе зерна фазы  $(Nd,Dy)_2Fe_{14}B$  из-за окисления поверхности шлифа. С увеличением концентрации Dy в магнитах, с одной стороны, происходит последовательное повышение его содержания в зернах основной фазы (А), что является основной причиной увеличения коэрцитивной силы, как показано на рис. 1 и 2; с другой стороны, увеличение концентрации Dy сопровождается повышением содержания кислорода в магнитах. Это связано с тем, что Dy имеет более сильное сродство к кислороду по сравнению с Nd [13]. Последнее обстоя-

Таблица 2. Результаты микроанализа магнитов (Nd,Dy)–Fe–B

Фаза	Содержание элементов, вес. %							Формула состава
	Nd	Dy	Fe	Co	Cu	Ga	O	
Магнит без Dy, содержание O – 0.13 вес. %								
Фаза (A)	27.66	–	70.01	1.27	0.13	0.00	0.77	$\text{Nd}_{2.11}(\text{Fe}_{0.98}\text{M}_{0.02})_{14}\text{B}_1$
Фаза (B)	80.68	–	9.57	0.19	0.37	0.00	9.06	$(\text{Nd}_{0.74}\text{Fe}_{0.25}\text{M}_{0.01})\text{O}_{0.69}$
Фаза (C)	54.05	–	39.21	3.60	1.77	0.00	1.37	$(\text{Nd}_{0.32}\text{Fe}_{0.61}\text{M}_{0.06})\text{O}_{0.03}$
Магнит Dy–4.2%, содержание O – 0.25 вес. %								
Фаза (A)	24.08	4.18	69.49	1.15	0.13	0	0.97	$(\text{Nd}_{0.87}\text{Dy}_{0.13})_{2.13}(\text{Fe}_{0.98}\text{M}_{0.02})_{14}\text{B}_1$
Фаза (B)	74.87	9.33	7.35	0	0	0.07	8.38	$(\text{Nd}_{0.73}\text{Dy}_{0.08}\text{Fe}_{0.19})\text{O}_{0.62}$
Фаза (C)	69.96	4.22	22.13	0.2	0.57	0.45	2.47	$(\text{Nd}_{0.52}\text{Dy}_{0.03}\text{Fe}_{0.43}\text{M}_{0.02})\text{O}_{0.11}$
Магнит Dy–8.4%, содержание O – 0.26 вес. %								
Фаза (A)	20.22	7.45	70.01	1.43	0	0	0.89	$(\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25})_{2.04}(\text{Fe}_{0.98}\text{M}_{0.02})_{14}\text{B}_1$
Фаза (B)	66.5	20.92	3.96	0	0.02	0.35	8.24	$(\text{Nd}_{0.69}\text{Dy}_{0.19}\text{Fe}_{0.11}\text{M}_{0.01})\text{O}_{0.64}$
Фаза (C)	48.23	6.85	40.14	0.92	0.39	0.4	3.07	$(\text{Nd}_{0.30}\text{Dy}_{0.04}\text{Fe}_{0.64}\text{M}_{0.03})\text{O}_{0.12}$
Фаза (D)	43.24	14.47	21.07	0.23	0	0	20.99	$(\text{Nd}_{0.39}\text{Dy}_{0.12}\text{Fe}_{0.49}\text{M}_{0.01})\text{O}_{1.31}$
Магнит Dy–10.3%, содержание O – 0.28 вес. %								
Фаза (A)	18.84	8.86	69.77	1.37	0.04	0.18	0.95	$(\text{Nd}_{0.71}\text{Dy}_{0.29})_{2.03}(\text{Fe}_{0.98}\text{M}_{0.02})_{14}\text{B}_1$
Фаза (B)	60.47	22.49	8.83	0.08	0.01	0.08	8.04	$(\text{Nd}_{0.58}\text{Dy}_{0.19}\text{Fe}_{0.22})\text{O}_{0.58}$
Фаза (C1)	46.31	5.36	39.14	1.35	2.65	2.11	3.07	$(\text{Nd}_{0.28}\text{Dy}_{0.03}\text{Fe}_{0.60}\text{M}_{0.09})\text{O}_{0.12}$
Фаза (C2)	60.34	5.16	25.61	1.07	1.94	2.77	3.11	$(\text{Nd}_{0.42}\text{Dy}_{0.03}\text{Fe}_{0.46}\text{M}_{0.09})\text{O}_{0.14}$
Фаза (D)	60.62	21.65	5.84	0.08	0.09	0.04	11.68	$(\text{Nd}_{0.64}\text{Dy}_{0.2}\text{Fe}_{0.16})\text{O}_{0.91}$

ательство наиболее сильно отражается на изменении состава фазы (C). Как показано в табл. 2, именно в этой фазе последовательно увеличивается содержание кислорода, на что указывает повышение коэффициента  $x = \text{O}/(\text{Nd}, \text{Dy}, \text{Fe}, \text{M})$  в формуле состава. Кроме того, в этой же фазе наблюдается повышение концентрации Cu и Ga. В некоторых областях фазы (C) магнита с 10.3 вес. % Dy содержание как Cu, так и Ga превышает 2 вес. %, т.е. оказывается более чем в 20 раз больше по сравнению с концентрацией этих элементов в исходном сплаве. Фаза (C) также становится неоднородной по соотношению  $r = \text{Fe}/(\text{Nd} + \text{Dy})$ , поэтому в таблице для магнита с 10.3 вес. % Dy представлено два варианта состава этой фазы (C1) и (C2).

Поскольку клиновидные участки фазы (C) непосредственно соединены с МЖГ и являются донорами и акцепторами атомов Fe и M – (Cu, Ga, Co) при формировании состава границ в процессе отжига спеченных магнитов Nd–Fe–B–M при 520–600°C, то избыток или недостаток этих элементов в области острых углов тройных стыков зерен приводит к их дефициту в МЖГ или, напротив, к избытку. Наиболее вероятная причина возникновения колебания состава фазы (C) заключается в том, что из-за увеличения концентрации кислорода в некоторых участках магнитов повы-

шается температура плавления фазы (C) и вязкость межзеренной жидкости, вследствие чего ухудшается процесс смачивания поверхности зерен  $(\text{Nd}, \text{Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  и возникает избыток Fe и недостаток Cu и Ga в МЖГ. Значительное уменьшение величины  $r$  от 1.95 до 1.02 в фазе (C) магнита с 10.3 вес. % Dy приводит к ухудшению магнитной изоляции тех зерен, МЖГ которых находятся в контакте с фазой (C2). На таких МЖГ облегчается зарождение обратной магнитной фазы, и перемагничивание зерен  $(\text{Nd}, \text{Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , окруженных этими МЖГ, происходит при пониженных значениях магнитного поля. В итоге неоднородное перемагничивание становится причиной существенного ухудшения прямоуглольности кривой размагничивания этого магнита.

Согласно литературным данным, светло-серой фазе (C), локализуемой в острых углах тройных стыков зерен, наиболее часто соотносят структуру металлического Nd с двойной плотноупакованной гексагональной решеткой (ДвГПУ–Nd) [13, 34, 36]. Тем не менее наши результаты рентгеноструктурного исследования образцов высокоэнергетических магнитов [33] не выявили рефлексов фазы ДвГПУ–Nd, и только линии дополнительных фаз ГЦК–NdO<sub>x</sub> и ГПУ–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были зарегистрированы. На рис.4 показаны фрагменты порошковых дифрактограмм магнитов, приго-

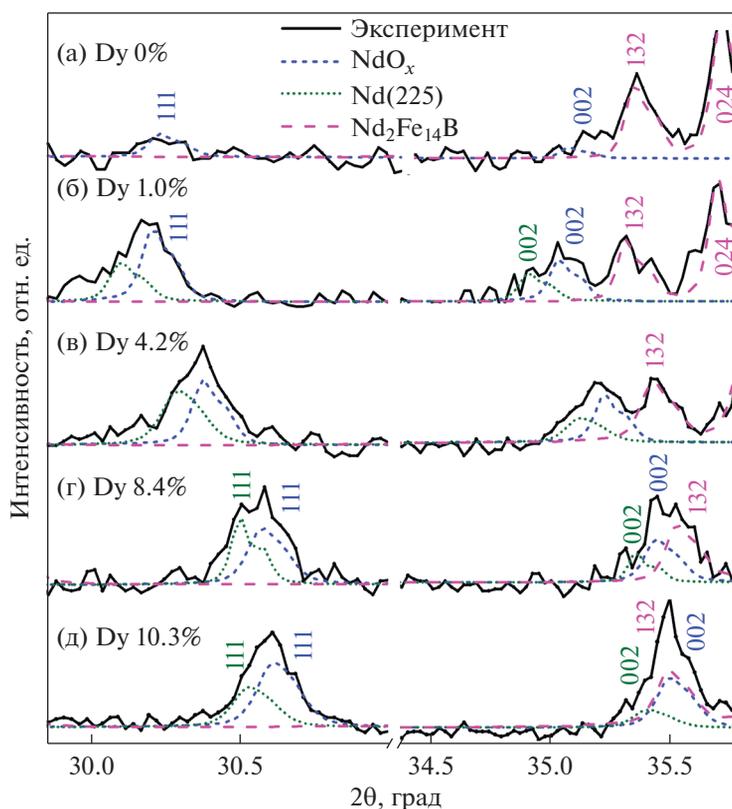


Рис. 4. Рентгеновские порошковые дифрактограммы магнитов с разным содержанием диспрозия в диапазоне углов  $30^\circ$ – $36^\circ$ .

товленных из сплавов, в которых содержание Dy увеличивается от 0 до 10.3 вес. %. В узких интервалах углов  $2\theta$ , соответствующих  $30^\circ$ – $31^\circ$  и  $35^\circ$ – $36^\circ$ , локализируются дифракционные линии (111) и (002), которые в [33] были отнесены к фазе ГЦК  $\text{NdO}_x$ . Однако, как видно из рис. 4б–4г, эти линии имеют либо два максимума, либо ассиметричный профиль. Это обстоятельство свидетельствует о том, что рассматриваемые линии являются суперпозицией отражений от двух фаз разного химического состава, но одинаковой пространственной группы симметрии ( $Fm\bar{3}m$ , группа 225), которые, согласно результатам микроанализа (табл. 2), следует сопоставить фазе (B) – оксиду неодима  $(\text{Nd,Dy})\text{O}_x$  с ГЦК-структурой типа  $\text{NaCl}$  и фазе (C) – раствору металлического неодима Nd (225) с ГЦК-структурой типа  $\text{CaF}_2$  [37] соответственно. Фазовый состав магнитов с учетом присутствия фазы ГЦК-Nd приведен в табл. 3. Содержание оксида  $(\text{Nd,Dy})\text{O}_x$  тем больше, чем выше интегральная концентрация кислорода в магнитах, которая, в свою очередь, возрастает с увеличением содержания Dy. С увеличением концентрации Dy уменьшается параметр  $a$  решеток фаз ГЦК- $(\text{Nd,Dy})\text{O}_x$  и ГЦК-Nd вследствие замещения атомов Nd на Dy, а также на Fe и M, что согласуется с данными микроанализа. Таким образом, более детальный анализ дифрактограмм магнитов с повышенным содержанием Dy позволил нам наряду

с оксидом  $(\text{Nd,Dy})\text{O}_x$  также выявить присутствие фазы ГЦК-Nd с такой же кристаллической структурой, но состав которой, судя по изменению параметров кристаллической решетки, соответствует фазе (C).

Отсутствие в наших образцах фазы ДвГПУ–Nd может быть связано с растворением в металлическом неодиме большого количества железа. Еще на стадии жидкофазного спекания магнитов в жидкости, обогащенной РЗМ, растворено большое количество железа, элементов M, а также и кислорода [38–40]. При охлаждении магнитов от температуры спекания в межзеренном пространстве в первую очередь кристаллизуется тугоплавкий оксид  $(\text{Nd,Dy})\text{O}_x$  с ГЦК-структурой, забирающий из жидкости основную массу РЗМ и O. Остатки жидкости, обогащенные Fe и M, отесняются в острые углы стыка зерен  $(\text{Nd,Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Кристаллизация оставшейся жидкости, соответствующей составу фазы (C), может происходить по схеме превращений, которая отличается от последовательности фазовых переходов, присущих чистому неодиму: (Ж → ОЦК → ДвГПУ) при атмосферном давлении [41, 42], а завершаться на стадии ГЦК-структуры с кристаллической решеткой типа  $\text{CaF}_2$  [37]. Это может происходить потому, что фаза (C), располагающаяся в острых углах стыка зерен, испытывает немалое давление со стороны зерен  $(\text{Nd,Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , которые претер-

**Таблица 3.** Результаты рентгеновского фазового анализа магнитов (Nd,Dy)–Fe–B с учетом присутствия фазы Nd (225)

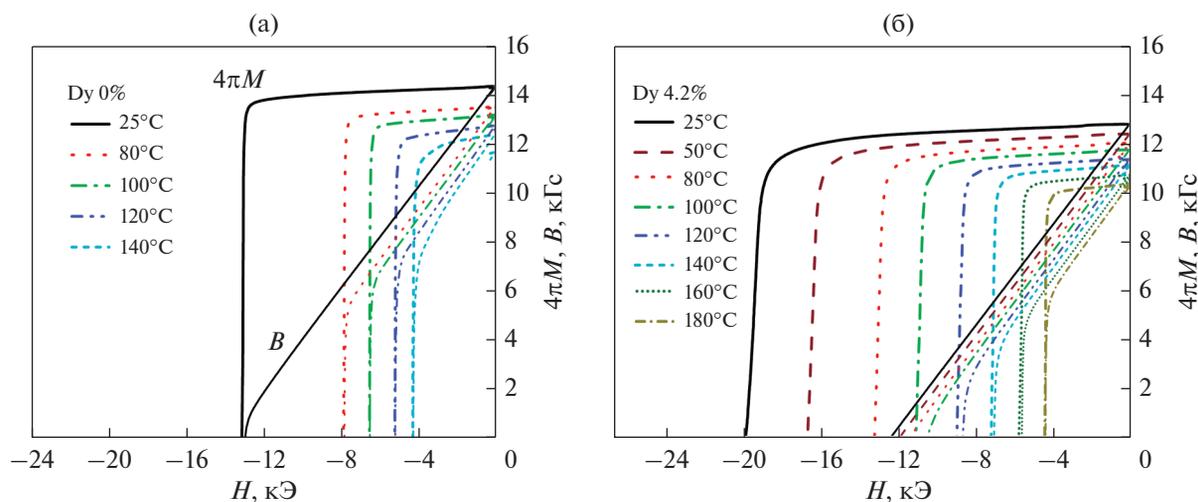
№ сплава	Dy вес. %	O вес. %	Фаза (пространственная группа)	$a$ , Å	$c$ , Å	Весовая доля, %
1	0	0.13	Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B (136)	8.802	12.196	99.5
			NdO <sub>x</sub> (225)	5.098	–	0.5
2	1.0	0.20	(Nd,Dy) <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B (136)	8.807	12.199	97.6
			(Nd,Dy)O <sub>x</sub> (225)	5.105	–	1.3
			Nd (225)	5.123	–	1.1
3	4.2	0.25	(Nd,Dy) <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B (136)	8.794	12.172	97.4
			(Nd,Dy)O <sub>x</sub> (225)	5.086	–	1.5
			Nd (225)	5.101	–	1.1
5	8.4	0.26	(Nd,Dy) <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B (136)	8.786	12.150	97.4
			(Nd,Dy)O <sub>x</sub> (225)	5.066	–	1.7
			Nd (225)	5.077	–	0.9
6	10.3	0.28	(Nd,Dy) <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B (136)	8.782	12.133	97.0
			(Nd,Dy)O <sub>x</sub> (225)	5.050	–	2.1
			Nd (225)	5.063	–	0.9

певают анизотропную дилатацию при переходе через точку Кюри. Как известно [43], под воздействием внешнего давления в металлическом неодиме происходит структурный переход ДвГПУ → ГЦК. Таким образом, возникает вероятность появления фазы (С) с ГЦК-структурой и составом, отличным от оксида (Nd,Dy)O<sub>x</sub>. Такую обогащенную неодимом ГЦК-фазу, сосуществующую с оксидом NdO<sub>x</sub> и другой кубической фазой неодима (Ia-3), обнаружили ранее Sasaki с соавторами [35]. О существовании комбинации фаз ГЦК-Nd, ДвГПУ-Nd и ГЦК оксида NdO<sub>x</sub> также сообщили Tsuji с соавторами по результатам исследования фазового состава спеченных магнитов Nd–Fe–

Сi–В методом высокотемпературного синхротронного излучения [44].

### 3. Свойства магнитов (Nd,Dy)–Fe–В при повышенных температурах

Для аттестации температурной стабильности магнитных гистерезисных свойств магнитов (Nd,Dy)–Fe–В измеряли кривые размагничивания в интервале температур от 23 до 200°C. Примеры набора кривых размагничивания для магнитов с содержанием Dy 0 и 4.2 вес. % приведены на рис. 5. Из такого набора кривых размагничивания для магнитов с содержанием Dy 0, 4.2, 5.9, 8.4 и 10.3 вес. % были определены температурные за-

**Рис. 5.** Кривые размагничивания  $4\pi M(H)$  и  $B(H)$  магнитов с 0 и 4.2 вес. % Dy при различных температурах.

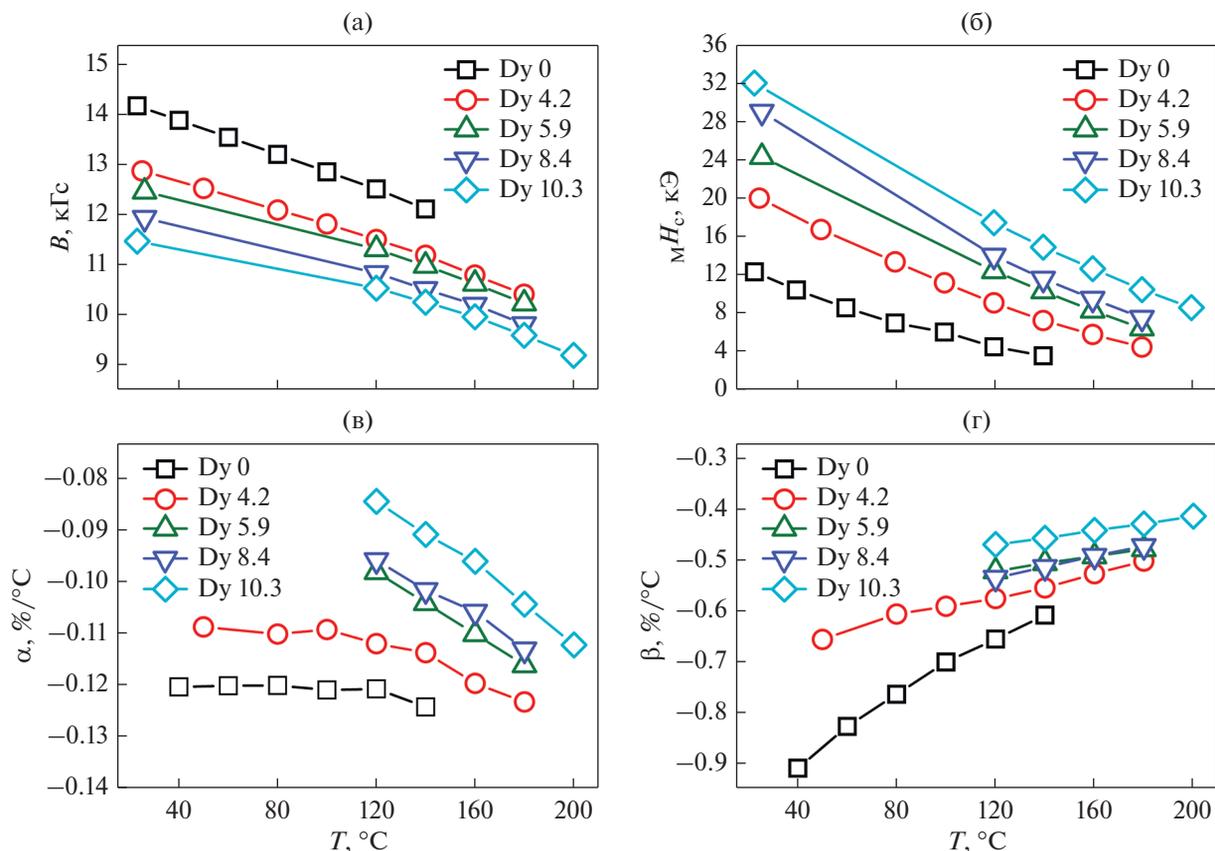


Рис. 6. Температурные зависимости: (а) остаточной индукции  $B_r(T)$ ; (б) коэрцитивной силы  $MH_c(T)$ ; (в) температурного коэффициента остаточной индукции  $\alpha(T)$ ; (г) температурного коэффициента коэрцитивной силы  $\beta(T)$ .

висимости  $B_r(T)$  и  $MH_c(T)$ , представленные на рис. 6а и 6б, соответственно. Температурные коэффициенты остаточной индукции  $\alpha$  и коэрцитивной силы по намагниченности  $\beta$  для различных интервалов температур от 23°C до  $T$  рассчитаны по следующим формулам:

$$\alpha = \frac{B_r(T) - B_r(23)}{T - 23} \times 100\%, \quad (1)$$

$$\beta = \frac{H_c(T) - H_c(23)}{T - 23} \times 100\%. \quad (2)$$

Зависимости коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$  от максимальной температуры интервала  $T$  приведены на рис. 6в и 6г соответственно. Коэффициенты  $\alpha$  и  $\beta$  уменьшаются по модулю с увеличением концентрации диспрозия в магнитах, однако проявляют противоположную тенденцию при увеличении температуры, что определяется различным видом температурной зависимости намагниченности насыщения и поля анизотропии соединений  $(Nd,Dy)_2Fe_{14}B$  [5]. Магниты с содержанием Dy 8.4 и 10.3 вес. % имеют прямолинейные участки кривых размагничивания по индукции  $B(H)$  во втором квадранте при температурах 180 и 200°C соот-

ветственно и поэтому могут успешно эксплуатироваться при этих температурах.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На Уральском электромеханическом заводе внедрена устойчивая низкоокислородная технология производства высококачественных спеченных магнитов на основе сплавов Nd–Fe–B. На рис. 7 для сравнения приведены соотношения коэрцитивной силы и максимального энергетического произведения магнитов (Nd,Dy)–Fe–B, изготавливаемых на АО “УЭМЗ”, магнитов серии TDK 50, поставляемых на мировой рынок одной из ведущих фирм Японии, в сопоставлении с характеристиками, предъявляемыми ГОСТ Р 52956–2008 [45]. Свойства магнитов АО “УЭМЗ” соответствуют верхнему пределу требований ГОСТ и незначительно уступают промышленным японским образцам.

На основании структурных исследований установлено, что микроструктура магнитов (Nd,Dy)–Fe–B помимо зерен основной фазы  $(Nd,Dy)_2Fe_{14}B$  и включений оксидов  $(Nd,Dy)O_x$  и  $(Nd,Dy)_2O_3$  содержит фазу (С), обогащенную Nd и имеющую

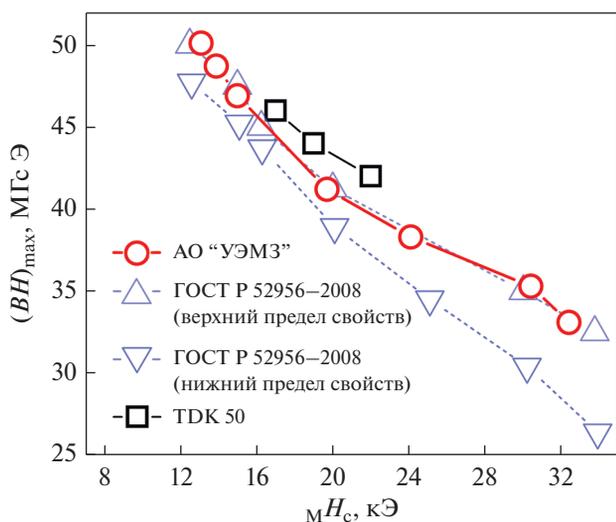


Рис. 7. Соотношение коэрцитивной силы и максимального энергетического произведения магнитов (Nd,Dy)–Fe–B, изготавливаемых на АО “УЭМЗ”, в сопоставлении с характеристиками ГОСТ и магнитами серии TDK 50, производимых в Японии.

ГЦК-структуру. Эта фаза локализуется в острых углах тройных стыков зерен и непосредственно контактирует с фазой по границам зерен, регулируя ее состав. С повышением концентрации Dy увеличивается содержание кислорода в магнитах, причем как увеличивается объемная доля оксида (Nd,Dy)O<sub>x</sub> (фаза В), так и возрастает локализация кислорода в фазе (С). В связи с этим повышаются требования по контролю остаточного кислорода на всех технологических стадиях изготовления высококоэрцитивных магнитов (Nd,Dy)–Fe–B.

Высококоэрцитивные магниты (Nd,Dy)–Fe–B АО УЭМЗ с содержанием Dy около 8 вес. % имеют значения  $(BH)_{max} \geq 35$  МГсЭ и  $MH_c \geq 30$  кЭ. Такие магниты могут эксплуатироваться при рабочей температуре, достигающей 180°C. Суммарное содержание РЗМ (Nd + Dy) и кислорода в магнитах не превышает 31 и 0,26 вес. % соответственно. Размер зерен основной фазы (Nd,Dy)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B составляет около 3,5 мкм, а количество дополнительных фаз, обогащенных РЗМ, в соответствии с данными рентгеноструктурного анализа, не превышает 3%.

Магнитные и рентгеноструктурные измерения выполнены с использованием оборудования ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УРО РАН.

Исследование магнитных свойств выполнено в рамках государственного задания МИНОБР-НАУКИ РФ тема “Магнит” № АААА-А18-118020290129-5. О.А. Головня благодарит проект РФФ 21-72-10104 за поддержку исследований микроструктуры и фазового состава образцов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sugimoto S. Current status and recent topics of rare-earth permanent magnets // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. V. 44. № 6.
2. Hono K., Sepehri-Amin H. Strategy for high-coercivity Nd–Fe–B magnets // Scripta Mater. 2012. V. 67. № 6. P. 530–535.
3. Nakamura H. The current and future status of rare earth permanent magnets // Scripta Mater. 2018. V. 154. P. 273–276.
4. Hu B.P., Niu E., Zhao Y.G., Chen G.A., Chen Z.A., Jin G.S., Zhang J., Rao X.L., Wang Z.X. Study of sintered Nd–Fe–B magnet with high performance of H<sub>cj</sub> (kOe) (BH)<sub>max</sub> (MGoe) > 75 // AIP Advances. 2013. V. 3. № 4. P. 1–17.
5. Sagawa M., Hirosawa S., Tokuhara K., Yamamoto H., Fujimura S., Tsubokawa Y., Shimizu R. Dependence of coercivity on the anisotropy field in the Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B-type sintered magnets // J. Appl. Phys. 1987. V. 61. № 8. P. 3559–3561.
6. Sagawa M., Fujimura S., Yamamoto H., Matsuura Y., Hiraga K. Permanent magnet materials based on the rare earth-iron-boron tetragonal compounds // IEEE Trans. Magn. 1984. V. MAG-20. № 5. P. 1584–1589.
7. Tokunaga M., Tobise M., Meguro N., Harada H. Microstructure of R–Fe–B sintered magnet // IEEE Trans. Magn. 1986. V. MAG-22. № 5. P. 904–909.
8. Kim A.S., Camp F.E. High performance NdFeB magnets (invited) // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. № 8 PART 2A. P. 5035–5039.
9. Yan G.H., Chen R.J., Ding Y., Guo S., Lee D., Yan A.R. The preparation of sintered NdFeB magnet with high-coercivity and high temperature-stability // J. Phys. Conference Series. 2011. V. 266. № 1.
10. Wang J., Feng H., Li A., Li Y., Zhu M., Li W. Oxide evolution in NdD–Fe–B magnet during aging process // J. Rare Earths. 2012. V. 30. № 10. P. 1020–1023.
11. Василенко Д.Ю., Штуов А.В., Власюга А.В., Попов А.Г., Кудреватых Н.В., Печищева Н.В. Микроструктура и свойства сплавов Nd–Fe–B, полученных методом “strip casting”, и изготовленных из них постоянных магнитов // Металловедение и термич. обр. металлов. 2014. Т. 613. № 11. С. 10–16.
12. Zhou Q., Li W., Hong Y., Zhao L., Zhong X., Yu H., Huang L., Liu Z. Microstructure improvement related coercivity enhancement for sintered NdFeB magnets after optimized additional heat treatment // J. Rare Earths. 2018. V. 36. № 4. P. 379–384.
13. Li W.F., Sepehri-Amin H., Ohkubo T., Hase N., Hono K. Distribution of Dy in high-coercivity (Nd,Dy)–Fe–B sintered magnet // Acta Mater. 2011. V. 59. № 8. P. 3061–3069.
14. Hu Z., Qu H., Ma D., Luo C., Wang H. Influence of dysprosium substitution on magnetic and mechanical properties of high intrinsic coercivity Nd–Fe–B magnets prepared by double-alloy powder mixed method // J. of Rare Earths. 2016. V. 34. № 7. P. 689–694.

15. Лукин А.А., Кольчугина Н.Б., Бурханов Г.С., Ключева Н.Е., Скотничева К. Роль добавок гидрида тербия в формировании микроструктуры и магнитных свойств спеченных магнитов системы Nd–Pr–Dy–Fe–B // Физика и химия обр. материалов. 2012. № 1. С. 70–73.
16. Yang F., Guo L., Li P., Zhao X., Sui Y., Guo Z., Gao X. Boundary structure modification and magnetic properties of Nd–Fe–B sintered magnets by co-doping with Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/S powders // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 429. P. 117–123.
17. Burkhanov G.S., Kolchugina N.B., Lukin A.A., Koshkidko Y.S., Cwik J., Skotnicova K., Sitnov V. Structure and Magnetic Properties of Nd–Fe–B Magnets Prepared from DyH<sub>2</sub>-Containing Powder Mixtures // Inorganic Materials: Applied Research. 2018. V. 9. № 3. P. 509–516.
18. Liang L., Ma T., Zhang P., Jin J., Yan M. Coercivity enhancement of NdFeB sintered magnets by low melting point Dy<sub>32.5</sub>Fe<sub>62</sub>Cu<sub>5.5</sub> alloy modification // J. Magn. Magn. Mater. 2014. V. 355. P. 131–135.
19. Zhang X., Guo S., Yan C., Cai L., Chen R., Lee D., Yan A. Improvement of the thermal stability of sintered Nd–Fe–B magnets by intergranular addition of Dy<sub>82.3</sub>Co<sub>17.7</sub> // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. № 17. P. 3–6.
20. Li X., Liu S., Cao X., Zhou B., Chen L., Yan A., Yan G. Coercivity and thermal stability improvement in sintered Nd–Fe–B permanent magnets by intergranular addition of Dy–Mn alloy // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 407. P. 247–251.
21. Zhou B., Li X., Liang X., Yan G., Chen K., Yan A. Improvement of the magnetic property, thermal stability and corrosion resistance of the sintered Nd–Fe–B magnets with Dy<sub>80</sub>Al<sub>20</sub> addition // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 429. P. 257–262.
22. Hirota K., Nakamura H., Minowa T., Honshima M. Coercivity enhancement by the grain boundary diffusion process to Nd–Fe–B sintered magnets // IEEE Trans Magn. 2006. V. 42. № 10. P. 2909–2911.
23. Oono N., Sagawa M., Kasada R., Matsui H., Kimura A. Production of thick high-performance sintered neodymium magnets by grain boundary diffusion treatment with dysprosium–nickel–aluminum alloy // J. Magn. Magn. Mater. 2011. V. 323. № 3–4. P. 297–300.
24. Попов А.Г., Василенко Д.Ю., Пузанова Т.З., Шитов А.В., Власюга А.В. Влияние диффузионного отжига на гистерезисные свойства спеченных магнитов Nd–Fe–B // ФММ. Металловедение. 2011. V. 111. № 5. С. 493–501.
25. Cao X.J., Chen L., Guo S., Li X.B., Yi P.P., Yan A.R., Yan G.L. Coercivity enhancement of sintered Nd–Fe–B magnets by efficiently diffusing DyF<sub>3</sub> based on electrophoretic deposition // J. Alloys and Compounds. 2015. V. 631. P. 315–320.
26. Löewe K., Brombacher C., Katter M., Gutfleisch O. Temperature-dependent Dy diffusion processes in Nd–Fe–B permanent magnets // Acta Mater. 2015. V. 83. P. 248–255.
27. Cao X., Chen L., Guo S., Fan F., Chen R., Yan A. Effect of rare earth content on TbF<sub>3</sub> diffusion in sintered Nd–Fe–B magnets by electrophoretic deposition // Scripta Mater. 2017. V. 131. P. 24–28.
28. Hu S., Peng K., Chen H. Influence of annealing temperature on the Dy diffusion process in NdFeB magnets // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 426. P. 340–346.
29. Di J., Ding G., Tang X., Yang X., Guo S., Chen R., Yan A. Highly efficient Tb-utilization in sintered Nd–Fe–B magnets by Al aided TbH<sub>2</sub> grain boundary diffusion // Scripta Mater. 2018. V. 155. P. 50–53.
30. Kim T.H., Sasaki T.T., Ohkubo T., Takada Y., Kato A., Kaneko Y., Hono K. Microstructure and coercivity of grain boundary diffusion processed Dy-free and Dy-containing Nd–Fe–B sintered magnets // Acta Mater. 2019. V. 172. P. 139–149.
31. Kim S., Ko D.S., Lee H.S., Kim D., Roh J.W., Lee W. Enhancing the coercivity of Nd–Fe–B sintered magnets by consecutive heat treatment–induced formation of Tb-diffused microstructures // J. Alloys and Compounds. 2019. V. 780. P. 574–580.
32. Zhu W., Luo Y., Wang Z., Bai X., Peng H., Yu D. Magnetic properties and microstructures of terbium coated and grain boundary diffusion treated sintered Nd–Fe–B magnets by magnetron sputtering // J. Rare Earths. 2021. V. 39. № 2. P. 167–173.
33. Василенко Д.Ю., Шитов А.В., Братушев Д.Ю., Подкорытов К.И., Гавико В.С., Головня О.А., Попов А.Г. Магнитные гистерезисные свойства и микроструктура высокоэнергоемких магнитов (Nd,Dy)–Fe–B с низким содержанием кислорода // ФММ. 2021. Т. 122. № 12. С. 1261–1270.
34. Sepehri-Amin H., Ohkubo T., Shima T., Hono K. Grain boundary and interface chemistry of an Nd–Fe–B-based sintered magnet // Acta Mater. 2012. V. 60. № 3. P. 819–830.
35. Sasaki T.T., Ohkubo T., Hono K. Structure and chemical compositions of the grain boundary phase in Nd–Fe–B sintered magnets // Acta Mater. 2016. V. 115. P. 269–277.
36. Mo W., Zhang L., Liu Q., Shan A., Wu J., Komuro M. Dependence of the crystal structure of the Nd-rich phase on oxygen content in an Nd–Fe–B sintered magnet // Scripta Mater. 2008. V. 59. № 2. P. 179–182.
37. Sasaki T.T., Ohkubo T., Hono K. Microstructure of Nd–Fe–B sintered magnets-structure of grain boundaries and interface // Nippon Kinzoku Gakkaishi / J. Japan Institute of Metals. 2017. V. 81. № 1. P. 2–10.
38. Ragg O.M., Harris I.R. A study of the effects of heat treatment on the microstructures and magnetic properties of Cu-added NdFeB type sintered magnets // J. Alloys and Compounds. 1994. V. 209. № 1–2. P. 125–133.
39. Davies B.E., Mottram R.S., Harris I.R. Recent developments in the sintering of NdFeB // Mater. Chem. Phys. 2001. V. 67. № 1–3. P. 272–281.
40. Davies B.E., Williams A.J., Harris I.R. The use of contact dilatometry to assess the effect to rare-earth content

- on the sintering characteristics of NdFeB magnets // Proceedings of the 18th International Workshop on High Performance Magnets and their Applications. 2004. P. 103–105.
41. *Jayaraman A.* Solid-liquid and solid-solid transformations in rare-earth metals at high pressures // Physical Review. 1965. V. 139. № 3A. P. A690–A696.
42. *Nakaue A.* Studies of the pressure-temperature phase diagram of Nd, Sm, Gd and Dy // J. The Less-Common Metals. 1978. V. 60. P. 47–58.
43. *Murakami Y., Sasaki T.T., Ohkubo T., Hono K.* Strain measurements from Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B grains in sintered magnets using artificial moiré fringes // Acta Mater. 2015. V. 101. P. 101–106.
44. *Tsuji N., Okazaki H., Ueno W., Kotani Y., Billington D., Yasui A., Kawaguchi S., Sugimoto K., Toyoki K., Fukagawa T., Nishiuchi T., Gohda Y., Hirosawa S., Hono K., Nakamura T.* Temperature dependence of the crystal structures and phase fractions of secondary phases in a Nd–Fe–B sintered magnet // Acta Mater. 2018. V. 154. P. 25–32.
45. ГОСТ Р 52956–2008 Материалы магнитотвердые спеченные на основе сплава неодим–железо–бор. Классификация. Основные параметры. 2009. С. 1–8.

**СТРУКТУРА,  
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ**

УДК 621.762

**МЕХАНОСИНТЕЗИРОВАННЫЙ КОМПОЗИТ  $Ti_5Si_3C_x/Ti_2AlC$ :  
ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ, МИКРОСТРУКТУРА, СВОЙСТВА**

© 2022 г. М. А. Еремина<sup>а</sup>, \*, С. Ф. Ломаева<sup>а</sup>, В. В. Тарасов<sup>а</sup>

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

\*e-mail: mrere@mail.ru

Поступила в редакцию 16.08.2021 г.

После доработки 01.10.2021 г.

Принята к публикации 05.10.2021 г.

Исследованы композиты на основе  $Ti_5Si_3C_x$  с 10 об. %  $Ti_2AlC$ , полученные механическим сплавлением порошков Ti, Si, Al в жидком углеводороде и последующей термической обработкой. Установлено, что фаза карбосилицида формируется на базе силицида уже на стадии механического сплавления, а  $Ti_2AlC$  – при последующей термообработке. Показано, что при температуре 1300°C происходит спекание образца с формированием пористого (~13%) композита с плотностью  $3.75 \pm 0.01$  г/см<sup>3</sup> и твердостью  $10 \pm 1$  ГПа. Коэффициент сухого трения композита при фрикционных испытаниях с контртелом из сплава WC/6Co составляет около 0.55.

*Ключевые слова:* карбосилицид титана, МАХ фаза, композит, механическое сплавление, жидкий углеводород

DOI: 10.31857/S0015323022020036

**ВВЕДЕНИЕ**

Силициды и карбосилициды титана вызывают интерес исследователей благодаря их уникальным физическим и химическим свойствам – низкой плотности, высокой температуре плавления, высокой стойкости к окислению и коррозионной стойкости, хорошей термостойкости [1–4]. Твердые монофазные образцы  $Ti_5Si_3$  и  $Ti_5Si_3C_x$  (твердый раствор углерода в  $Ti_5Si_3$ ) характеризуются высокой хрупкостью и невысокой прочностью при комнатной температуре. Для повышения прочности вводят различные добавки металлов (Nb, Cr, Cu, Al) или получают композиты, например, с интерметаллидами Ti–Al и фазой  $Ti_2AlC$  [5–9].

Добавка алюминия в богатую кремнием систему Ti–Si–C дает возможность получить композиты на основе  $Ti_5Si_3C_x$  как с интерметаллидами TiAl и  $Ti_3Al$ , так и с МАХ фазой на основе  $Ti_3SiC_2$  [5–7, 10–13]. Синтезу и исследованию свойств композитов на основе  $Ti_5Si_3C_x/Ti_3SiC_2$  посвящены работы [1, 11–15]. Введение алюминия способствует более эффективному и быстрому формированию МАХ фазы в системе Ti–Si–C за счет замещения кремния на алюминий [12, 15–19]. Формирование  $Ti_3SiC_2$  и  $Ti_3AlC_2$  термодинамически выгоднее, чем формирование  $Ti_2AlC$  [19, 20]. Вместе с этим формирование последнего происходит при более низких температурах.

В литературе мало данных по получению и исследованию свойств композитов системы  $Ti_5Si_3C_x/Ti_2AlC$ , что может объясняться особенностями их синтеза. В [21] композит  $Ti_5Si_3C_x/Ti_2AlC$  получен при спекании смеси порошков  $(3Ti-Al)/15\% SiC$ . Образование  $Ti_5Si_3C_x$  происходит при температурах выше 1100°C, а окончательный двухфазный композит формируется при температуре 1400°C (1 ч). Появление  $Ti_2AlC$  обусловлено взаимодействием интерметаллида  $Ti_3Al$  с углеродом, высвободившимся на предыдущих стадиях синтеза. Поскольку МАХ-фазы имеют очень узкие области гомогенности по содержанию углерода, то, вероятно, для получения двухкомпонентной системы  $Ti_5Si_3C_x/Ti_2AlC$  необходимо достаточно точно попасть в область концентраций по углероду, так, чтобы последнего было недостаточно для формирования карбида титана и  $Ti_3(Si,Al)C_2$ , и достаточно для образования  $Ti_2AlC$ .

Наиболее простым вариантом получения композитов на основе  $Ti_5Si_3$  является механическое сплавление (МС) – фаза силицида может быть получена МС порошков титана и кремния [22].  $Ti_5Si_3C_x$  можно синтезировать при МС порошков титана и кремния в присутствии графита, активированного угля, сажи,  $Ti_5Si_3H_x$  и  $Ti_5Si_3N_x$  – в присутствии водород- или азотсодержащих соединений или газов [23–25].

Проведенные в [26] исследования показывают, что  $Ti_5Si_3C_x$  может быть достаточно легко получен при МС порошков титана и кремния в среде жидкого углеводорода. В этом случае в первую очередь формируются водородсодержащие фазы (гидриды, карбогидриды), концентрация углерода в порошке увеличивается постепенно, в отличие от МС в среде инертного газа с использованием твердого источника углерода. В [27] показано, что МС порошков титана и алюминия в присутствии жидкого углеводорода с последующим отжигом при  $900^\circ C$  также позволяет получить МАХ-фазу, то есть углерода, поступающего из среды измельчения, достаточно для синтеза  $Ti_2AlC$ .

При МС  $Ti_5Si_3C_x$  и МАХ-фаз, как правило, формируется некоторая доля карбида титана [26]. Известно, что добавка алюминия помимо легирования фазы  $Ti_3SiC_2$  позволяет снизить долю карбида титана, являющегося нежелательной примесью. На основании литературных данных и полученных ранее результатов можно с достаточной уверенностью предполагать, что в условиях, реализованных в работе [26], в тройной системе  $Ti-Si-Al$  при МС в углеводороде будет формироваться фаза  $Ti_5Si_3$ , а аккумулированный системой углерод при термической обработке будет преимущественно расходоваться на формирование карбидов системы  $Ti-Al$  ( $Ti_2AlC$ ,  $Ti_3AlC$ ).

Целью работы является исследование фазового состава, микроструктуры и свойств композитов  $Ti_5Si_3C_x/Ti_2AlC$ , полученных методом механического сплавления порошков титана, кремния и алюминия в жидкой углеводородной среде и последующего спекания при термической обработке.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Механическое сплавление порошков проводили в шаровой планетарной мельнице “Fritsch P-7” при скорости вращения  $\sim 700$  об./мин в течение 3.5 ч. Измельчающие контейнеры объемом  $45\text{ см}^3$  и 20 шаров диаметром 8 мм изготовлены из закаленной стали (С–1 мас. %, Сг–1.5 мас. %). Использовали порошки титана (99.02 мас. %), алюминия (99.0 мас. %) и кремния (98.8 мас. %), взятые в атомной пропорции  $Ti : Si : Al = 60 : 30 : 10$ . Контейнеры заполняли петролейным эфиром (ч. д. а.).

Термический и термогравиметрический анализ проводили на анализаторе STA 8000 в атмосфере проточного аргона при скорости нагревания  $20^\circ C/\text{мин}$ . Отжиги порошков проводили в атмосфере аргона, выбор режимов определялся следующим: при  $900^\circ C$  (1 ч) формируется  $Ti_5Si_3C_x$  [26], при  $1000^\circ C$  (4 ч) наиболее полно образуется  $Ti_2AlC$  [28], при  $1300^\circ C$  порошки спекаются [29],

небольшое время последнего отжига (5 мин) выбрано, чтобы исключить возможный распад  $Ti_2AlC$ .

Анализ фазового состава композита проводили с использованием рентгеновского дифрактометра MiniFlex (Rigaku) в  $CoK_\alpha$ -излучении в интервале углов от  $5^\circ$  до  $140^\circ$ . Микроструктурное состояние и химический состав композита анализировали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Thermo Fisher Scientific (FEI) Quattro S с приставкой для энергодисперсионного анализа. Содержание углерода в порошках оценивали на анализаторе Метавак-CS. Анализ химического состава поверхности проводили с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре ЭС-2401 в  $AlK_\alpha$ -излучении. Спектры калибровали по пику  $Au\ 4f_{7/2}$  с энергией связи  $84.0$  эВ. Точность определения положения пиков –  $0.2$  эВ.

Плотность определяли гидростатическим взвешиванием с помощью весов CE 224-C (Сартогосм) с приставкой YDK03 (Sartorius). Твердость по Виккерсу оценивали на PMT-3 при нагрузке  $0.98\text{ Н}$  по 10 измерениям, каждое в течение 10 с. Фрикционные характеристики фиксировали на вибрационном модуле машины трения Optimol SRV III Test System. Схема испытаний: возвратно-поступательное движение шарика диаметром  $9.6\text{ мм}$  (сплав WC/6 мас. % Со) по плоской поверхности композита в режиме сухого трения. Рабочая нагрузка –  $10\text{ Н}$ , амплитуда колебаний шарика –  $3\text{ мм}$ , частота –  $10\text{ Гц}$  ( $0.02\text{ м/с}$ ), время испытаний –  $10\text{ мин}$ . Температура окружающей среды – комнатная.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана дифрактограмма МС-порошка, на которой присутствуют широкие пики, характерные для фазы твердого раствора углерода и водорода в титане  $Ti(C, H)$  и фазы гидрида  $TiH_2$ . Сохраняются линии Al и Si, что обусловлено относительно небольшим временем МС. По виду дифрактограммы можно говорить о формировании разупорядоченной фазы  $Ti_5Si_3$ . Это вполне объяснимо с точки зрения термодинамики. В системе  $Ti-Si-Al-C$  наименьшую энтальпию образования имеет фаза  $Ti_5Si_3C_x$  (твердого раствора внедрения углерода в силициде  $Ti_5Si_3$ ) – от  $-510$  до  $-579\text{ кДж/моль}$  в зависимости от содержания углерода [5, 30, 31]. Наиболее близка к ней энтальпия формирования  $Ti_3SiC_2$ . Для фаз  $Ti_3AlC_2$ ,  $Ti_2AlC$ ,  $Ti_3AlC$ ,  $TiC$  энтальпии формирования находятся в интервале от  $-427$  до  $-209\text{ кДж/моль}$  [5, 20, 32, 33]. Кроме того, формирование  $Ti_5Si_3C_x$  не требует присутствия большой доли углерода на начальных этапах сплавления, поскольку это твердый раствор углерода в  $Ti_5Si_3$ . Для формиро-

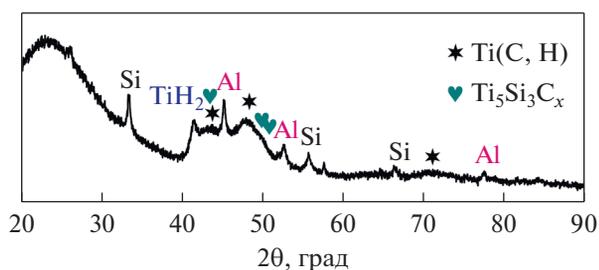


Рис. 1. Дифрактограмма МС-порошка.

вания 100%  $Ti_5Si_3C_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) требуется от 0 до 4 мас. % С,  $Ti_3SiC_2$  и  $Ti_3AlC_2$  – около 12 мас. % С,  $Ti_2AlC$  – до 9 мас. % С. По результатам анализа в составе полученного порошка содержится  $1.9 \pm \pm 0.1$  мас. % углерода.

Результаты дифференциального термического и термогравиметрического анализа (ДТА и ТГА соответственно) показаны на рис. 2. Небольшие эндотермические эффекты на кривой ДТА в интервале 400–850°C обусловлены выходом водорода и распадом водородсодержащих фаз. Твердый раствор водорода и углерода в титане (метастабильный карбогидрид титана)  $Ti(C, H)$  и гидрид титана  $TiH_2$  теряют большую часть водорода в интервале температур от 400 до 900°C [34]. Также при температурах выше 635°C может протекать экзотермический процесс формирования интерметаллидов  $Ti-Al$  и МАХ-фазы. Других выраженных фазовых превращений в исследованном интервале температур не наблюдается, что обусловлено появлением термически стабильных зародышей основной фазы  $Ti_5Si_3C_x$  еще в процессе МС. При температуре около 550°C начинается окисление порошка в ячейке ДТА – наблюдается увеличение массы с ростом температуры.

Данные рентгеновской дифракции (рис. 3) свидетельствуют о том, что в процессе отжига порошка в аргоне при 900–1300°C образуются  $Ti_5Si_3C_x$  и 8–10 об. % МАХ-фазы  $Ti_2AlC$ . После отжига при 900 и 1000°C образцы остаются в виде порошка, а отжиг при 1300°C приводит к спеканию порошка и формированию объемного композита.

Доля алюминия, заложенная изначально, должна обеспечить формирование до 35 об. %  $Ti_2AlC$ , но образуется только 10 об. % (табл. 1). Очевидно, что это можно объяснить только замещением части кремния на алюминий в фазе карбосилицида и формированием фазы  $Ti_5(Si, Al)_3C_x$ , поскольку параметры решетки  $Ti_2AlC$  соответствуют данным, приведенным в литературе [33]. Замещение кремния на алюминий в фазе  $Ti_5Si_3$  изучено в работах [5, 6]. Предельное растворение алюминия в фазе  $Ti_5(Si, Al)_3$  достигается для состава  $Ti_5Si_{1.8}Al_{1.2}$  [5]. При легировании алюминием параметры ре-

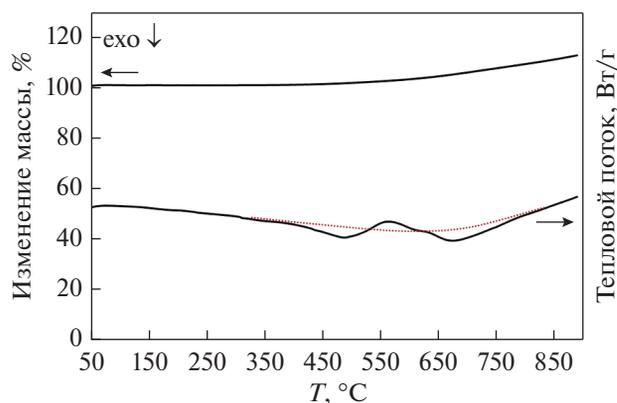


Рис. 2. ДТА и ТГА кривые МС-порошка.

шетки  $Ti_5Si_3$  одновременно увеличиваются до предельных значений  $a = 7.515$  и  $c = 5.205$  Å [5]. С учетом исходного элементного состава и вклада 10 об. % МАХ-фазы, расчет дает следующий приблизительный состав полученного карбосилицида –  $Ti_5Si_{2.8}Al_{0.6}C_x$ . Если бы речь шла о силициде титана  $Ti_5(Si, Al)_3$ , то для такой пропорции кремния и алюминия в решетке параметры  $a$  и  $c$  должны были быть близки 7.47 и 5.17 Å [5] соответственно.

Полученные в данной работе параметры после отжига при 1300°C равны 7.450 и 5.161 Å, то есть несколько меньше предполагаемых, что обусловлено присутствием в решетке фазы углерода и, возможно, азота [23, 31].

Азот, как и кислород, легко адсорбируется дисперсными титановыми порошками из окружающей атмосферы и не полностью удаляется при ва-

Таблица 1. Фазовый состав композита после отжигов

Фаза	Доля фазы, ±3 об. %/мас. %	Параметры решеток, ±0.001 Å	
		<i>a</i>	<i>c</i>
900°C, 1 ч			
$Ti_5Si_3C_x$	87/88	7.433	5.162
$Ti_2AlC$	10/9	3.052	13.559
$Al_2Ti^*$	3/3	–	–
1000°C, 4 ч			
$Ti_5Si_3C_x$	92/92	7.455	5.164
$Ti_2AlC$	8/8	3.060	13.655
1300°C, 5 мин			
$Ti_5Si_3C_x$	90/90	7.450	5.161
$Ti_2AlC$	10/10	3.047	13.661

\* Количество фазы недостаточно для корректного определения параметров решетки.

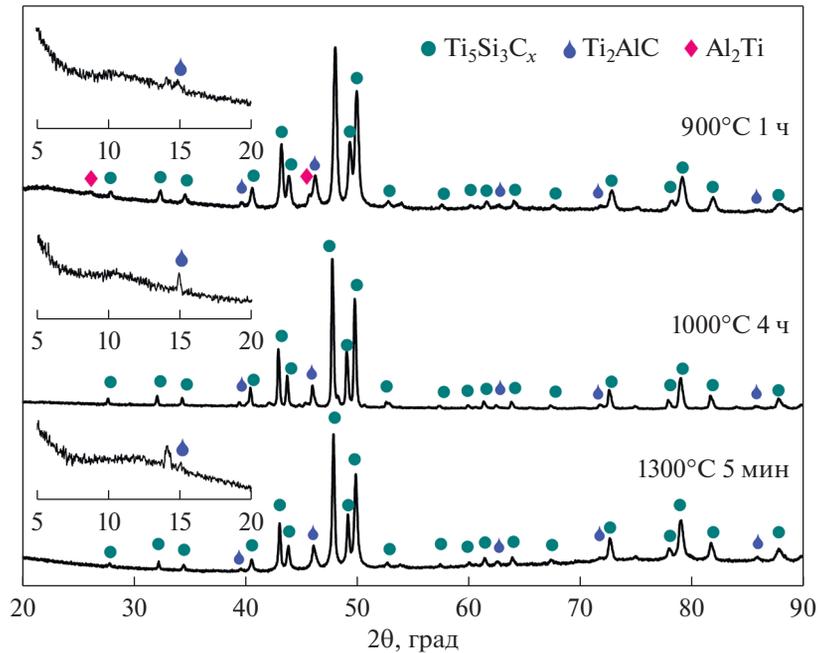


Рис. 3. Дифрактограммы композита после отжига.

кумировании перед отжигом. Энтальпия формирования нитридов титана ниже, чем карбидов, т.е. образование карбонитридов и нитридов термодинамически более выгодно.

Присутствие азота на поверхности частиц подтверждается методом РФЭС. На рис. 4 приведены  $C1s$ ,  $N1s$ ,  $O1s$ ,  $Ti2p$ ,  $Si2p$  и  $Al2p$  спектры спеченного композита.

Таким образом, МС-порошков титана, кремния и углерода в жидком углеводороде и последующие отжиги при 900 и 1000°C позволили получить порошковый композит, а отжиг при 1300°C – объемный композит  $Ti_5Si_3C_x/Ti_2AlC$ . По данным рентгеноструктурного анализа ~18% атомов кремния в решетке карбосилицида замещено алюминием.

Керметы системы  $Ti_5Si_3C_x/Ti_2AlC$  малоисследованны и анализ свойств полученного объемного композита представляет интерес. Были измерены плотность, твердость и фрикционные характеристики. Твердость композита –  $10 \pm 1$  ГПа. Формирования трещин в области отпечатков индентора не наблюдается. Фаза  $Ti_5Si_3$  по данным [35] имеет твердость до 12 ГПа. Плотность композита равна  $3.75 \pm 0.01$  г/см<sup>3</sup>. Если взять значения плотностей для  $Ti_5Si_3$  (4.32 г/см<sup>3</sup>) и  $Ti_2AlC$  (3.99 г/см<sup>3</sup>), то теоретическая величина плотности такого композита должна составлять 4.29 г/см<sup>3</sup>, т.е. пористость близка к 13%.

На рис. 5а показаны результаты фрикционных испытаний. Начальный коэффициент трения ( $k_{тр}$ ) – 0.15, после 5-минутной приработки поверхностей стабилизируется на уровне около

0.55. По данным [36] коэффициент трения  $Ti_2AlC$  в паре с контртелом из  $Al_2O_3$  равен 0.62. Близкое значение коэффициента трения (до 0.6) получено для композита  $TiAl/Ti_2AlC$  в паре со стальным контртелом [37] при схемах и режимах испытаний, аналогичных нашим.

На оптических изображениях видно, что в процессе приработки происходит изнашивание поверхностей композита и твердосплавного шарика (рис. 5б, 5в). Высота изношенного сегмента шарика – 2–4 мкм, расчет проведен по формуле  $h = R - (R^2 - r^2)^{1/2}$ , где  $h$  – высота сегмента шарика,  $R$  – радиус шарика,  $r$  – радиус пятна износа.

СЭМ-изображения структуры композита показаны на рис. 6 и 7. На поверхности присутствуют поры (наиболее темные области). Размер отдельных пор достигает 40 мкм. На рис. 6а, 6б приведены изображения скола композита, которые показывают, что основной размер микроструктурных элементов – около 1–2 мкм, присутствуют включения размером несколько десятков нанометров. Химический состав матрицы композита соответствует карбосилициду титана  $Ti_5Si_{2.5}Al_{0.4}C_x$  (точка 2 на рис. 7а, табл. 2). Полученные атомные пропорции соответствуют замещению ~14% кремния в решетке карбосилицида на алюминий, что близко к данным рентгеноструктурного анализа. Некоторые области имеют слоистую структуру и обогащены алюминием (зона 1 на рис. 6б и табл. 2) и, скорее всего, соответствуют МАХ фазе. Присутствие небольшого количества железа (точки 2–5

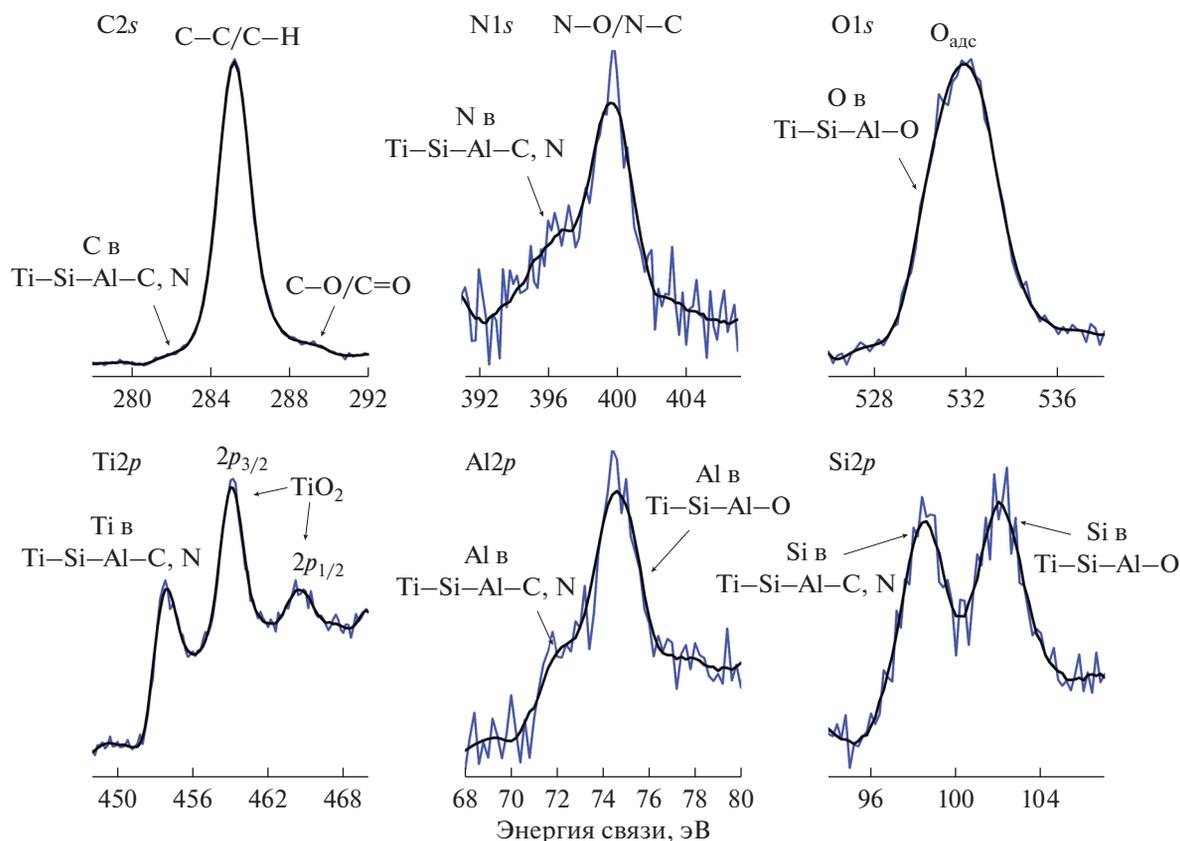


Рис. 4. РФЭ-спектры спеченного композита.

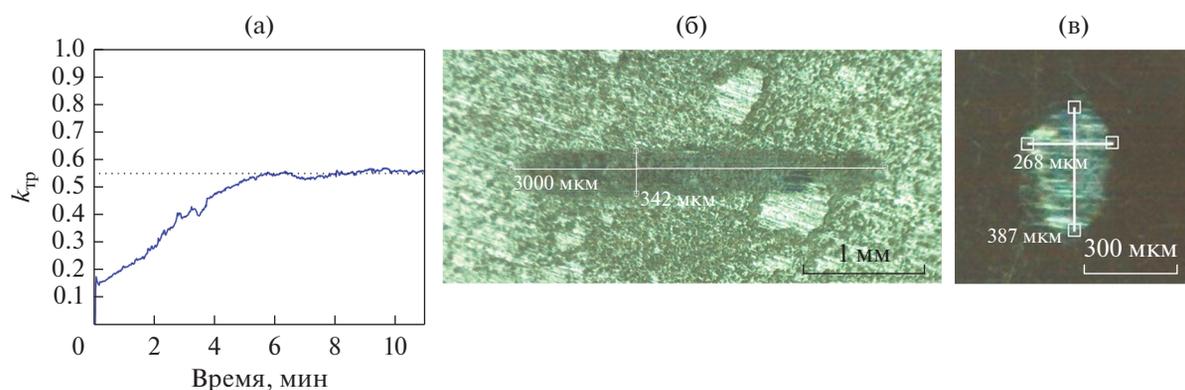


Рис. 5. Коэффициент трения в трибопаре композит/шарик из WC/6Co (а) и изображения контактных зон композита (б) и шарика после изнашивания (в).

на рис. 7, табл. 2) обусловлено загрязнением порошка в процессе МС.

На рис. 7а–7в приведены изображения структуры композита с дорожкой износа. На изношенной поверхности (рис. 7а, 7б) помимо титана, кремния и алюминия присутствуют вольфрам и кислород (зона 3 и точка 4, табл. 2). Поры в контактной зоне заполнены продуктами изнашивания, состоящими из частиц размером от 50 до

300 нм (рис. 7в, 7г). Продукты изнашивания по составу соответствуют материалам композита и контртела (рис. 7б, точка 4, табл. 2). Высокое содержание кислорода означает, что титан, кремний, алюминий, вольфрам и железо присутствуют в виде оксидов.

Участки поверхности между порами (точка 5) содержат значительно меньшее количество кислорода, для них характерно отсутствие вольфрама

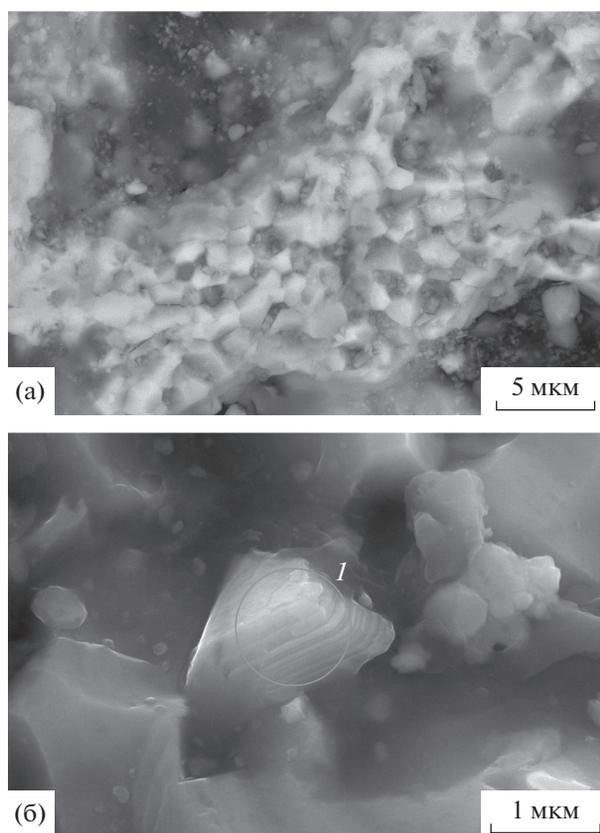


Рис. 6. СЭМ-изображения скола композита.

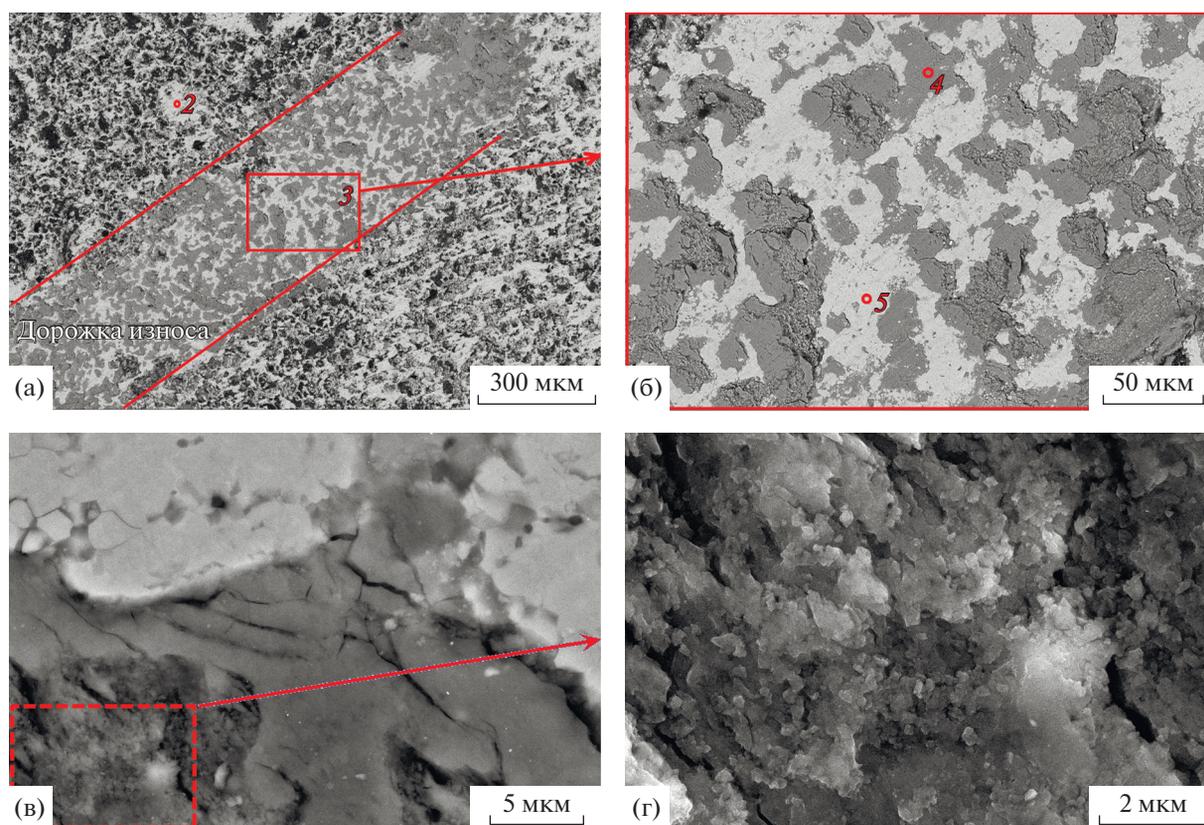


Рис. 7. СЭМ-изображения структуры композита после фрикционных испытаний: а – поверхность с дорожкой износа; б–г – дорожка износа при разных увеличениях.

**Таблица 2.** Результаты микроанализа поверхности композита (см. рис. 6 и 7)

Область анализа	Состав, $\pm 1$ ат.%	Атомные пропорции Ti : Si : Al*
1	$Ti_{20}Si_6Al_9C_{45}O_{20}$	56 : 18 : 26
2	$Ti_{56}Si_{29}Al_4C_{11}Fe_1$	63 : 32 : 5
3	$Ti_{25}Si_{10}Al_5C_7Fe_1O_{52}$	63 : 25 : 12
4	$Ti_{17}Si_7Al_3C_2Fe_1O_{69}W_1$	64 : 26 : 10
5	$Ti_{43}Si_{18}Al_{13}C_7Fe_5O_{14}$	58 : 24 : 18

\* Исходное соотношение 60 : 30 : 10.

и повышенное содержание алюминия и железа. На этих участках в процессе трения формируется оксидный слой, а обогащение алюминием и углеродом указывает на присутствие фазы  $Ti_2AlC$  и ее участие в формировании оксидного слоя.

Очевидно, что при заданных условиях испытаний начальное взаимодействие поверхностей носит характер абразивного изнашивания частицами пористого композита и контртела из карбида вольфрама. При возвратно-поступательном движении контртела по поверхности композита происходит трибоокисление, окисленные продукты изнашивания распределяются по порам композита и заполняют их практически полностью, снижая шероховатость. Формирование слоя из смеси оксидов Ti, Si, Al, Fe обеспечивает коэффициент трения  $\sim 0.55$ , что согласуется с данными [36–38]. Поверхность между порами содержит MAX фазу, которая склонна к расслаиванию и формированию скользящего слоя, подобно графиту [39], и также обеспечивает поверхности антифрикционные свойства [36, 37].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом, включающим механическое сплавление порошков Ti, Si и Al в жидком углеводороде и последующую термическую обработку, получен композит  $Ti_5Si_3C_x/Ti_2AlC$ .

Стабильные зародыши фазы  $Ti_5Si_3C_x$  появляются еще в процессе механосплавления, а  $Ti_2AlC$  формируется при последующей термообработке. Около 14% кремния в карбосилициде замещено на алюминий.

Композит, содержащий  $\sim 10$  об. %  $Ti_2AlC$ , имеет плотность  $3.75 \pm 0.01$  г/см<sup>3</sup>, твердость  $10 \pm 1$  ГПа и пористость  $\sim 13\%$ . При фрикционных испытаниях в условиях сухого трения с шариком из сплава WC/6Co в стабильном режиме скольжения коэффициент трения составил около 0.55.

Предложенный метод синтеза композитов  $Ti_5Si_3C_x/Ti_2AlC$  может быть использован для по-

лучения объемных образцов и покрытий с повышенными прочностными характеристиками, что требует дополнительных исследований.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования РФ (№ темы 121030100003-7). При выполнении исследований использовалось оборудование ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий” УдмФИЦ УрО РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang L., Jiang W., Chen L., Bai G. Microstructure of  $Ti_5Si_3-TiC-Ti_3SiC_2$  and  $Ti_5Si_3-TiC$  nanocomposites in situ synthesized by spark plasma sintering // J. Mater. Res. 2004. V. 19. № 10. P. 3004–3008.
2. Kasraee K., Yousefpour M., Tayebifard S.A., Salahi E. Microstructure and mechanical properties of an ultrafine grained  $Ti_5Si_3-TiC$  composite fabricated by spark plasma sintering // Adv. Powd. Technol. 2019. V. 30. P. 992–998.
3. Barsoum M.W. MAX phases: properties of machinable ternary carbides and nitrides, John Wiley & Sons, 2013. 436 p.
4. Gonzales-Julian J. Processing of MAX phases: From synthesis to applications // J. Amer. Ceram. Soc. 2020. V. 104. № 2. P. 659–690.
5. Kasraee K., Tayebifard A., Salahi E. Effect of substitution of Si by Al on microstructure and synthesis behavior of  $Ti_5Si_3$  based alloys fabricated by mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis // Adv. Powd. Technol. 2014. V. 25. P. 885–890.
6. Zha M., Wang H.Y., Li S.T., Li S.L., Guan Q.L., Jiang Q.C. Influence of Al addition on the products of self-propagating high-temperature synthesis of Al–Ti–Si system // Mater. Chem. Phys. 2009. V. 114. P. 709–715.
7. Yeh C.L., Sun W.E. Use of  $TiH_2$  as a reactant in combustion synthesis of porous  $Ti_5Si_3$  and  $Ti_5Si_3/TiAl$  intermetallics // J. Alloys Compd. 2016. V. 669. P. 66–71.
8. Knaislová A., Novák P., Cabibbo M., Jaworska L., Vojtěch D. Development of TiAl–Si Alloys—A Review // Materials. 2021. V. 14. P. 1030.
9. Chen R., Fang H., Chen X., Su Y., Ding H., Guo J., Fu H. Formation of  $TiC/Ti_2AlC$  and  $\alpha_2 + \gamma$  in *in-situ* TiAl composites with different solidification paths // Intermetallics. 2017. V. 81. P. 9–15.
10. Qin C., Wang L., Bai S., Jiang W., Chen L. Effect of  $Ti_3SiC_2$  content on mechanical properties of  $Ti_5Si_3-TiC-Ti_3SiC_2$  composites // Key Eng. Mater. 2007. V. 336–338. P. 1383–1385.
11. Rao K.P., Du Y.J. In situ formation of titanium silicides-reinforced TiAl-based composites // Mater. Sci. Eng. A. 2000. V. 277. P. 46–56.
12. Zhang F., Zhao L., Yan S., He J., Yin F. Microstructure and mechanical properties of plasma sprayed  $TiC/Ti_5Si_3/Ti_3SiC_2$  composite coatings with Al additions // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 16298–16309.
13. Liu Y., Chen J., Zhou Y. Effect of  $Ti_5Si_3$  on wear properties of  $Ti_3Si(Al)C_2$  // J. Europ. Ceram. Soc. 2009. V. 29. P. 3379–3385.

14. *Benamor A., Hadji Y., Chiker N., Haddad A., Guedouar B., Labaiz M., Hakem M., Tricoteaux A., Nivot C., Erauw J.P., Badji R., Hadji M.* Spark Plasma Sintering and tribological behavior of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ti}_5\text{Si}_3\text{-TiC}$  composites // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. P. 21781–21792.
15. *Li C., Zhang F., He J., Yin F.* Preparation and properties of reactive plasma sprayed  $\text{TiC-Ti}_5\text{Si}_3\text{-Ti}_3\text{SiC}_2/\text{Al}$  coatings from  $\text{Ti-Si-C-Al}$  mixed powders // *Mater. Chem. Phys.* 2021. V. 269. P. 124772.
16. *Zhao L., Zhang F., Wang L., Yan S., He J., Yin F.* Effects of post-annealing on microstructure and mechanical properties of plasma sprayed  $\text{Ti-Si-C}$  composite coatings with Al addition // *Surf. Coat. Technol.* 2021. V. 416. P. 127164.
17. *Wang Z., Zhang H., Liu X., Jiang Y., Gao H., He Y.* Reactive synthesis of porous nanolaminate  $\text{Ti}_3(\text{Si,Al})\text{C}_2$  intermetallic compound // *Mater. Chem. Phys.* 2018. V. 208. P. 85–90.
18. *Xu X., Ngai T.L., Li Y.* Synthesis and characterization of quaternary  $\text{Ti}_3\text{Si}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{C}_2$  MAX phase materials // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. P. 7626–7631.
19. *Zhang J., Liu W., Jin Y., Wu S., Hu T., Li Y., Xiao X.* Study of the interfacial reaction between  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  particles and Al matrix // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 738. P. 1–9.
20. *Witusiewicz V.T., Hallstedt B., Bondar A.A., Hecht U., Sleptsov S.V., Velikanova T.Ya.* Thermodynamic description of the  $\text{Al-C-Ti}$  system // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 623. P. 480–496.
21. *Астанов И.А., Власова Н.М., Ершова Т.Б., Кириченко Е.А.* Фазообразование при спекании композиционного материала системы  $\text{Ti-Al-SiC}$  // *Цветные металлы.* 2018. № 8. С. 75–79.
22. *Kasraee K., Yousefpour M., Tayebifard S.A.* Mechanical properties and microstructure of  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  based composites prepared by combination of MASHS and SPS in  $\text{Ti-Si-Ni}$  and  $\text{Ti-Si-Ni-C}$  systems // *Mater. Chem. Phys.* 2019. V. 222. P. 286–293.
23. *Thom A.J., Young V.G., Akinc M.* Lattice trends in  $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{Z}_x$  ( $Z = \text{B, C, N, O}$  and  $0 < x < 1$ ) // *J. Alloys Compd.* 2000. V. 296. P. 59–66.
24. *Lee Y.-S., Lee S.-M.* Phase formation during mechanical alloying in the  $\text{Ti-Si}$  system // *Mater. Sci. Eng. A.* 2007. V. 449–451. P. 1099–1101.
25. *Bhaskar U.K., Pradhan S.K.* Microstructure and optical characterization of mechanosynthesized nanostructured  $\text{TiSi}_x\text{N}_{(1-x)}$  cermets // *Bull. Mater. Sci.* 2020. V. 43. P. 34.
26. *Eryomina M.A., Lomayeva S.F., Demakov S.L.* Synthesis of titanium carbosilicides in  $\text{Ti-Si}$  and  $\text{Ti-Si-Cu}$  systems under mechanical alloying of elemental powders in liquid hydrocarbon // *J. Sol. St. Chem.* 2020. V. 290. P. 121575.
27. *Keskinen J., Pogany A., Rubin J., Ruuskanen P.* Carbide and hydride formation during mechanical alloying of titanium and aluminium with hexane // *Mater. Sci. Eng. A* 1995. V. 196. P. 205–211.
28. *Eryomina M.A., Lomayeva S.F., Demakov S.L.* Synthesis of composite based on  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  with added nanographite via wet ball milling followed by spark plasma sintering // *Mater. Chem. Phys.* 2021. V. 273. P. 125114.
29. *Badie S., Dash A., Sohn Y.J., Vaßen R., Guillon O., Gonzalez-Julian J.* Synthesis, sintering, and effect of surface roughness on oxidation of submicron  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  ceramics // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2021. V. 104. P. 1669–1688.
30. *Archer D.G.* Enthalpy increment measurements from 4.5 K to 350 K and the thermodynamic properties of the titanium silicide  $\text{Ti}_5\text{Si}_3(\text{cr})$  // *J. Chem. Eng. Data* 1996. V. 41. P. 571–575.
31. *Williams J.J.* Structure and high-temperature properties of  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  with interstitial additions. Retrospective Theses and Dissertations, 1999. 12494. 124 p. [https://lib.dr.iastate.edu/rtd/12494?utm\\_source=lib.dr.iastate.edu%2F12494&utm\\_medium=PDF&utm\\_campaign=PDFCoverPages](https://lib.dr.iastate.edu/rtd/12494?utm_source=lib.dr.iastate.edu%2F12494&utm_medium=PDF&utm_campaign=PDFCoverPages).
32. *Sharma G., Naguib M., Feng D., Gogotsi Y., Navrotsky A.* Calorimetric determination of thermodynamic stability of MAX and MXene phases // *J. Phys. Chem. C* 2016. V. 120. № 49. P. 28131–28137.
33. *Cabioc'h T., Eklund P., Mauchamp V., Jaouen M.* Structural investigation of substoichiometry and solid solution effects in  $\text{Ti}_2\text{Al}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})_y$  compounds // *J. Europ. Ceram. Soc.* 2012. V. 32. P. 1803–1811.
34. *Соколова Е.И., Мартиросян Н.А., Нерсесян М.Д.* Термическая устойчивость карбогидридов титана // *Журн. неорг. химии* 1981. Т. 26. № 7. С. 1949–1951.
35. *Sabooni S., Karimzadeh F., Abbasi M.H.* Thermodynamic aspects of nanostructured  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  formation during mechanical alloying and its characterization // *Bull. Mater. Sci.* 2012. V. 35. № 3. P. 439–447.
36. *Gupta S., Barsoum M.W.* On the tribology of the MAX phases and their composites during dry sliding: A review // *Wear.* 2011. V. 271. P. 1878–1894.
37. *Cheng F., Li F., Fu L., Qiao Z., Yang J., Liu W.* Dry-sliding tribological properties of  $\text{TiAl/Ti}_2\text{AlC}$  composites // *Tribol. Lett.* 2014. V. 53. P. 457–467.
38. *Korshunov L.G., Chernenko N.L.* Formation of a wear-resistant nanocrystalline layer strengthened by  $\text{TiO}_2$  (Rutile) particles on the surface of titanium // *Phys. Met. Metallogr.* 2013. V. 114(9). P. 789–797.
39. *El-Meniawia M.A.H., Gewfjel E.* Wear behavior of graphite nano plates/Al composites // *Phys. Met. Metal.* 2019. V. 120(1). P. 78–86.

**СТРУКТУРА,  
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ**

УДК 539.219.3

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АТОМОВ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ  
МЕЖДУ ЧАСТИЦАМИ  $\gamma$ - И  $\gamma'$ -ФАЗ  
В ЖАРОПРОЧНОМ НИКЕЛЕВОМ СПЛАВЕ**

© 2022 г. Л. Б. Бер<sup>a</sup>, С. В. Рогожкин<sup>b, c, \*, \*\*</sup>, А. А. Хомич<sup>b</sup>, А. Г. Залужный<sup>b, c</sup>

<sup>a</sup>ОАО “Всероссийский институт легких сплавов”, ул. Горбунова, 2, Москва, 121596 Россия

<sup>b</sup>Институт теоретической и экспериментальной физики им. А.И. Алиханова

Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”,

ул. Большая Черемушкинская, 25, Москва, 117218 Россия

<sup>c</sup>Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Каширское ш., 31, Москва, 115409 Россия

\*e-mail: Sergey.Rogozhkin@itep.ru

\*\*e-mail: SVRogozhkin@mephi.ru

Поступила в редакцию 28.09.2021 г.

После доработки 19.10.2021 г.

Принята к публикации 26.10.2021 г.

Проанализированы результаты определения химического состава контактирующих частиц  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз методами атомно-зондовой томографии в образцах из гранулируемого жаропрочного никелевого сплава (ЖНС) ВВ751П (Ni–15Co–12Cr–0.7V–0.3C–0.9W–2.7Mo–3.4Ti–2.0Nb–8.3Al–0.02Hf–0.008B). Рассмотрены экспериментальные и литературные данные о преимущественном расположении легирующих элементов в различных ЖНС: в частицах  $\gamma$ -фазы, либо в частицах  $\gamma'$ -фазы. Предложен критерий для характеристики каждого элемента на основе соотношения  $K = E_v/r^2$  ( $E_v$  – число валентных электронов,  $r$  – радиус атома элемента). Показано, что чем выше  $K$ , тем вероятнее обогащение этим элементом частиц  $\gamma$ -фазы, и тем больше степень такого обогащения. Чем ниже  $K$ , тем вероятнее обогащение этим элементом частиц  $\gamma'$ -фазы. Обсуждается влияние содержания в ЖНС  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -образующих элементов и других факторов на стабильность  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз, на механические характеристики дисковых ЖНС при комнатной температуре и на их длительную прочность при рабочих температурах.

**Ключевые слова:** жаропрочные никелевые сплавы, сплав ВВ751П, атомно-зондовая томография, стабильность  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз, частицы  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз, механические характеристики, длительная прочность

**DOI:** 10.31857/S0015323022020024

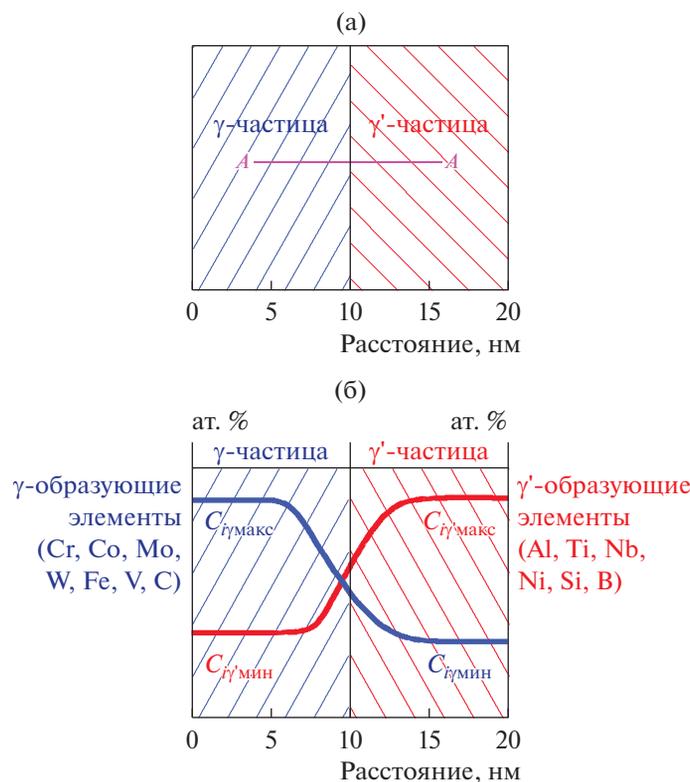
**ВВЕДЕНИЕ**

Диски авиационных газотурбинных двигателей (ГТД) являются деталями критического применения. Разрушение диска во время эксплуатации может привести к быстрому отказу двигателя, разгерметизации и авиационной катастрофе. По этой причине материал каждого диска подвергается испытаниям с определением комплекса характеристик методами разрушающего и неразрушающего контроля. Гранулируемый жаропрочный никелевый сплав (ЖНС) ВВ751П служит материалом для дисков, установленных в новом отечественном ГТД ПД-14. Требования к материалу дисков компрессора и турбины семейства новых двигателей достаточно высокие: при комнатной температуре предел прочности  $\sigma_B \geq 1550$  МПа, условный предел текучести  $\sigma_{0.2} \geq 1150$  МПа; сопротивление малоциклового усталости (МЦУ) при  $T = 650^\circ\text{C}$  и напряжении  $\sigma = 1098$  МПа более 20000 циклов; долговеч-

ность при испытаниях на длительную прочность при  $T = 650^\circ\text{C}$  и напряжении  $\sigma = 1078$  МПа гладких образцов и образцов с надрезом  $\geq 100$  ч [1–3].

Для улучшения комплекса свойств дисковых материалов необходимо выявить особенности их микроструктуры, в наибольшей мере определяющие указанные свойства. Экспериментальной основой для понимания закономерностей легирования ЖНС являются сведения о распределении атомов легирующих элементов между элементами структуры в пространственных масштабах, близких к межатомным расстояниям. В работе [4] методами атомно-зондовой томографии (АЗТ) в исследованных объемах заготовок дисков из сплава ВВ751П построены 3D-карты распределения атомов химических элементов в сечении контактирующих частиц  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз.

Целью настоящей работы является детальный анализ данных АЗТ применительно к проверке



**Рис. 1.** Схематическое изображение контакта  $\gamma$  и  $\gamma'$ -фаз (а). Изображение характерных профилей концентраций различных элементов в контактирующих частицах  $\gamma$  и  $\gamma'$ -фаз вдоль линии А–А (б).

известных закономерностей, описывающих влияние химического состава ЖНС на стабильность частиц  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз и на комплекс механических характеристик. Обсуждается, насколько справедливы эти концепции, предложено новое объяснение экспериментальных закономерностей, даны рекомендации по оптимизации химического состава дисковых ЖНС.

В настоящей статье основное внимание уделено влиянию на стабильность фазового состава и на свойства сплавов суммарного содержания  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -образующих легирующих элементов. Рассматривается специфика легирующих элементов с позиций их валентности и размера атомов.

### ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ КОНТАКТИРУЮЩИХ ЧАСТИЦ $\gamma$ - И $\gamma'$ -ФАЗ

В работе [4] для сплава ВВ751П построены 1D концентрационные профили различных элементов для пяти случаев контакта  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз в на-

правлении, перпендикулярном поверхности контакта фаз. Полученные результаты схематически представлены на рис. 1. В табл. 1 представлен химический состав сплава ВВ751П.

Для различных типов контактов по 1D-профилям были определены значения максимальной и минимальной концентрации каждого ( $i$ -го) элемента в контактирующих частицах  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз ( $C_{i\gamma\max}$ ,  $C_{i\gamma\min}$ ,  $C_{i\gamma'\max}$ ,  $C_{i\gamma'\min}$ , рис. 1б), а также отношения ( $C_{i\gamma\max}/C_{i\gamma\min}$ ), ( $C_{i\gamma'\max}/C_{i\gamma'\min}$ ), которые характеризуют степень обогащения указанных частиц каждым элементом. Обнаруженные контакты, расположенные в разных заготовках, отличаются размерами частиц и их взаимным расположением (рядом или одна внутри другой).

Пронумеруем различные контакты фаз в сплаве ВВ751П, исследованные в [4] (заготовки 1, 2, 3 имеют одинаковый химический состав и отличаются режимами термической обработки). Контакт 1 – частица  $\gamma$ -фазы толщиной 8–10 нм рас-

**Таблица 1.** Химический состав сплава ВВ751П

	Co	Cr	V	C	W	Ni	Mo	Ti	Nb	Al	Hf	B
Мас. %	15.30	11.0	0.6	0.055	3.0	55.49	4.5	2.8	3.3	3.9	0.05	0.002
Ат. %	14.95	12.19	0.67	0.26	0.94	54.48	2.7	3.38	2.04	8.32	0.016	0.008

**Таблица 2.** Отношения максимальных концентраций *i*-х элементов (ат. %) к их минимальным концентрациям в контактирующих частицах  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фазы и численные значения этих отношений в сплаве ВВ751П

№№ контактов	1	2	3	4	5
Элементы	Величины $C_{i\gamma'_{\max}}/C_{i\gamma'_{\min}}$				
Al	12.5/0.5 = 25	13/0.5 = 26	12.5/1 = 12.5	4.5/1 = 4.5	11/1 = 11
Ti	6/0.5 = 12	5.5/1 = 5.5	4.6/0.5 = 9.2	1.5/0.3 = 5	4.8/0.8 = 6
Nb	2.6/0.4 = 6.5	2.1/0.3 = 7	2.6/1.2 = 2.2	2.6/1.2 = 2.2	0.4/0.25=1.6
Ni	76/24 = 3.2	62,4/37.6 = 1.7	63.6/36.4 = 1.7	63.6/36.4 = 1.7	59.8/40.2=1.5
Si	0.125/0.0075 = 1.7	—	—	—	—
Элементы	Величины $C_{i\gamma_{\max}}/C_{i\gamma_{\min}}$				
Cr	36/3 = 12	30/2 = 15	30/1.5 = 20	30/1.5 = 20	27/2 = 13.5
Co	27.5/8 = 3.4	25.5/8.5 = 3	24/8 = 3	24/8 = 3	23/16 = 1.4
Mo	3.8/1.1 = 3.4	3.7/1.0 = 3.7	3.8/1.1 = 3.4	3/2.5 = 1.2	3.5/1.5 = 1.75
W	0.9/0.9 = 1	1.0/0.7 = 1.4	1/1 = 1	1.3/1.3 = 1	1.25/0.8 = 1.6
Fe	0.15/0.13 = 1.15	0.05/0.02 = 2.5	0.3/0.3 = 1	1.1/1.1 = 1	2.0/0.2 = 10
V	0.65/0.65 = 1	0.35/0.25 = 1.4	~1/~1 = 1	—	~1/~1 = 1
B	0.025/0.025 = 1	0.04/0.02 = 2	—	0.025/0.025 = 1	0.02/0.02 = 1
C	~0.001/0.001 = 1	—	—	0.035/0.035 = 1	0.08/0.04 = 2

положена внутри частицы  $\gamma'$ -фазы размером  $>30$  нм (рис. 3 [4], заготовка 1). Контакт 2 – частицы расположены рядом и имеют размеры  $>30$  нм (рис. 6 [4], заготовка 2). Контакт 3 – частица  $\gamma'$ -фазы толщиной 8 нм расположена внутри частицы  $\gamma$ -фазы размером  $>30$  нм (рис. 8 [4], заготовка 2). Контакт 4 – частица  $\gamma'$ -фазы толщиной 5.5 нм расположена внутри частицы  $\gamma$ -фазы размером  $>10$  нм (рис. 12 [4], заготовка 3). Контакт 5 – частицы расположены рядом и имеют размеры  $>30$  нм (рис. 13 [4], заготовка 3). Результаты анализа 1D-профилей для рассмотренных контактов представлены в табл. 2. В левом столбце показаны легирующие элементы. Правее последовательно расположены пять столбцов, соответствующих контактам №№ 1–5. Для каждого легирующего элемента представлены отношения  $C_{i\gamma'_{\max}}/C_{i\gamma'_{\min}}$  или  $C_{i\gamma_{\max}}/C_{i\gamma_{\min}}$  в контактирующих частицах, а также численные значения этих отношений. В верхней части табл. 2 в порядке убывания степени обогащения расположены сведения о распределении элементов, содержание которых в частицах  $\gamma'$ -фазы в 26–1.5 раза выше, чем в частицах  $\gamma$ -фазы (Al, Ti, Nb, Ni, Si). Ниже расположены сведения о распределении элементов, концентрация которых в частицах  $\gamma'$ -фазы в 20–1.2 раза больше, чем в частицах  $\gamma$ -фазы (Cr, Co, Mo). Еще ниже представлены данные о распределении W, Fe и V. Содержание этих элементов в частицах  $\gamma$ -фазы, как правило, несколько выше, чем в контактирующих с ними частицах  $\gamma'$ -фазы, но величина указанных отношений либо невелика ( $\leq 1.6$ ), либо (как для Fe) значения этих отношений имеют большой разброс. В нижних двух строчках показаны результа-

ты определения содержания в соседних частицах  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз атомов В и С. Их концентрация очень мала (находится на пределе чувствительности используемой методики АЗТ) и в частицах обеих фаз почти одинакова. Следует учитывать, что основная часть атомов В и С, имеющих в сплаве, локализована в частицах карбидов, боридов и карбоборидов, отсутствующих в анализируемых объемах.

Для разных контактов численные значения отношений  $C_{i\gamma'_{\max}}/C_{i\gamma'_{\min}}$  и  $C_{i\gamma_{\max}}/C_{i\gamma_{\min}}$  *i*-го элемента сильно различаются. Разброс, по-видимому, связан с тем, насколько равновесными являются концентрации *i*-элементов в каждой из частиц.

Указанные концентрации в материале термически обработанных заготовок дисков устанавливаются в ходе многостадийного технологического процесса их изготовления. Основные изменения химического состава частиц происходят во время вязкопластического течения материала при горячем изостатическом прессовании (ГИП) и последующей термической обработке (обработке на твердый раствор и многоступенчатом старении). Как правило, при температуре обработки на  $\gamma$ -твердый раствор частиц  $\gamma'$ -фазы практически нет.

Равновесная объемная доля частиц  $\gamma'$ -фазы в высоколегированных ЖНС составляет 50–70%. В результате закалочного охлаждения неизбежно выделяются частицы  $\gamma'$ -фазы с объемной долей  $f = 20–45\%$  и размерами от нескольких нанометров до нескольких микрон. Чем выше скорость закалочного охлаждения  $V_{\text{охл}}$ , тем меньше  $f$ . Более крупные частицы  $\gamma'$ -фазы выделяются в высоко-

**Таблица 3.** Обогащение частиц  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фазы различных ЖНС атомами  $i$ -х легирующих элементов и характеристики этих атомов

Элемент	Фаза, обогащенная атомами $i$ -го элемента	Отношение $C_{\gamma'_{\max}}/C_{\gamma'_{\min}}$ или $C_{\gamma_{\max}}/C_{\gamma_{\min}}$ в данной частице	Число валентных электронов, ( $E_{vi}$ )	Атомный радиус по Гольдшмидту, $r_{ати}$ , нм [9]	$K_i$ , нм <sup>-2</sup>
B	$\gamma'$	$C_{\gamma'_{\max}}/C_{\gamma'_{\min}} = 1, 2, 1, 1$	$2s^2 3p^1$ , (3)	0.097	319
C	$\gamma$	$C_{\gamma_{\max}}/C_{\gamma_{\min}} = 1, 1, 2$	$2s^2 2p^2$ , (4)	0.077	675
Al	$\gamma'$	$C_{\gamma'_{\max}}/C_{\gamma'_{\min}} = 25, 26, 12.5, 4.5, 11$	$3s^2, 3p^1$ , (3)	0.143	147
Si	$\gamma'$	$C_{\gamma'_{\max}}/C_{\gamma'_{\min}} = 1.7$	$3s^2, 3p^2$ , (4)	0.117	222
Ti	$\gamma'$	$C_{\gamma'_{\max}}/C_{\gamma'_{\min}} = 12, 5.5, 9.2, 5, 6$	$3d^2, 4s^2$ , (4)	0.147	185
V	$\gamma$	$C_{\gamma_{\max}}/C_{\gamma_{\min}} = 1, 1, 1.4, 1$	$3d^3, 4s^2$ , (5)	0.136	270
Cr	$\gamma$	$C_{\gamma_{\max}}/C_{\gamma_{\min}} = 12, 15, 20, 20, 13.5$	$3d^5, 4s^1$ , (6)	0.128	366
Fe	$\gamma$	$C_{\gamma_{\max}}/C_{\gamma_{\min}} = 1, 2.5, 1, 1, 10$	$3d^6, 4s^2$ , (8)	0.128	488
Co	$\gamma$	$C_{\gamma_{\max}}/C_{\gamma_{\min}} = 3.4, 3, 3, 3, 1.4$	$3d^7, 4s^2$ , (9)	0.125	576
Ni	$\gamma'$	$C_{\gamma'_{\max}}/C_{\gamma'_{\min}} = 3.2, 1.7, 1.7, 1.7, 1.5$	$3d^8, 4s^2$ , (10)	0.125	640
Nb	$\gamma'$	$C_{\gamma'_{\max}}/C_{\gamma'_{\min}} = 6.5, 7, 2.2, 2.2, 1.6$	$4d^4, 5s^1$ , (5)	0.147	231
Mo	$\gamma$	$C_{\gamma_{\max}}/C_{\gamma_{\min}} = 3.4, 3.7, 3.4, 1.2, 1.7$	$4d^5, 5s^2$ , (7)	0.140	357
Ru	$\gamma$	$C_{\gamma_{\max}}/C_{\gamma_{\min}} = 6.5$ [5]	$4d^7, 5s^1$ , (8)	0.134	446
Hf	$\gamma'$	$C_{\gamma'_{\max}}/C_{\gamma'_{\min}} = 21$ [6]	$5d^2, 6s^2$ , (4)	0.159	158
Ta	$\gamma'$	$C_{\gamma'_{\max}}/C_{\gamma'_{\min}} = 8$ [7]	$5d^3, 6s^2$ , (5)	0.147	231
W	$\gamma$	$C_{\gamma_{\max}}/C_{\gamma_{\min}} = 1, 1.4, 1, 1, 1.6$	$5d^4, 6s^2$ , (6)	0.141	302
Re	$\gamma$	$C_{\gamma_{\max}}/C_{\gamma_{\min}} = 3.6$ [8]	$5d^5, 6s^2$ , (7)	0.138	368

температурном интервале закалочного охлаждения ( $\geq 950^\circ\text{C}$ ), самые мелкие частицы – при температурах  $\leq 650^\circ\text{C}$ . Повышение  $V_{\text{охл}}$ , сдвигает кривую распределения частиц  $\gamma'$ -фазы по размерам в закаленном материале в сторону более мелких частиц. В процессе старения частицы  $\gamma'$ -фазы, образовавшиеся при закалочном охлаждении, укрупняются. Появляются новые, более мелкие частицы  $\gamma'$ -фазы с размером, характерным для старения при заданной температуре.

Чаще всего после финишной термической обработки близкие к равновесным значения  $C_{\gamma'}$  и  $C_{\gamma}$  в контактирующих частицах  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фазы достигаются в крупных частицах. Но возможен и противоположный случай, когда размер частицы, образовавшейся в результате закалочного охлаждения, при нагреве до температуры первой высокотемпературной ступени старения оказывается меньше критического размера, устойчивого при этой температуре. Такая частица продолжает растворяться. В этом случае контактирующие частицы  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз меньшего размера могут иметь более равновесную концентрацию легирующих элементов, чем окружающие их частицы, выделяющиеся на данной ступени старения. Анализ экспериментальных данных работы [4] выявил и те, и другие случаи.

Классифицируем атомы  $i$ -элементов из табл. 2 с позиций их расположения в периодической системе элементов и типа химической связи:

- переходные металлы Ni, Cr, Co, Ti, V, Fe (4 период,  $3d$ -элементы); Mo, Nb (5 период,  $4d$ -элементы); W, Hf (6 период,  $5d$ -элементы);
- металл Al, необходимый для образования  $\gamma'$ -фазы (3 период);
- неметаллы B и C (2 период);
- диэлектрик Si (3 период).

Рассмотрим зависимость обогащения атомами различных легирующих элементов частиц  $\gamma'$ -, либо  $\gamma$ -фазы от характеристик атомов этих элементов. В первом столбце табл. 3 в порядке возрастания атомного номера  $Z$  перечислены легирующие элементы. Во втором столбце отражены экспериментальные данные о том, в каких частицах ( $\gamma'$ - или  $\gamma$ -фазы) сосредоточена большая часть атомов рассматриваемого элемента. В третьем столбце представлены экспериментальные величины отношений  $C_{\gamma'_{\max}}/C_{\gamma'_{\min}}$  или  $C_{\gamma_{\max}}/C_{\gamma_{\min}}$ , отражающие степень обогащения  $i$ -элементом данной частицы. Наряду с результатами [4], во втором и третьем столбцах показаны полученные методом АЗТ данные для атомов Ru, Hf, Ta и Re, взятые из

литературы. Эти элементы (кроме Hf) отсутствуют в сплаве ВВ751П, но входят в состав многих лопаточных и некоторых дисковых ЖНС. В большинстве работ, в которых разными методами экспериментально исследовали распределение легирующих элементов между частицами  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз, получены результаты, сходные с приведенными в табл. 3. Будем называть атомы Al, Si, Ti, Nb, Hf, Ta, С, В, концентрация которых в частицах  $\gamma'$ -фазы больше, чем в частицах  $\gamma$ -фазы, атомами  $\gamma'$ -образующих элементов. Атомы Fe, Cr, Co, Mo, Ru, Re по тому же признаку назовем атомами  $\gamma$ -образующих элементов. Отметим, что у атомов W, V, С и В степень обогащения меньше, чем у других элементов, или равна 1. В четвертом и пятом столбцах табл. 3 отражены справочные данные о числе валентных электронов  $E_{vi}$  и атомном радиусе  $r_{ati}$  каждого  $i$ -элемента.

Сопоставим данные по обогащению с характеристиками атомов. В ячейке  $\gamma'$ -фазы ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) с решеткой  $L1_2$  содержится 3 атома Ni ( $\Sigma E_{vi} = 30$ ) и 1 атом Al ( $E_{vi} = 3$ ). Число валентных электронов на 1 атом фазы  $\Sigma E_{vi}/n = 33/4 = 8.25$ .

Эта величина меньше, чем  $\Sigma E_{vi}/n$  для чистого никеля с решеткой ГЦК ( $40/4 = 10$ ). Предположим, что в ЖНС элементы с  $E_{vi}$ , меньшим некоторого критического значения, преимущественно обогащают  $\gamma'$ -фазу, а элементы с  $E_{vi}$ , большим этого значения –  $\gamma$ -фазу.

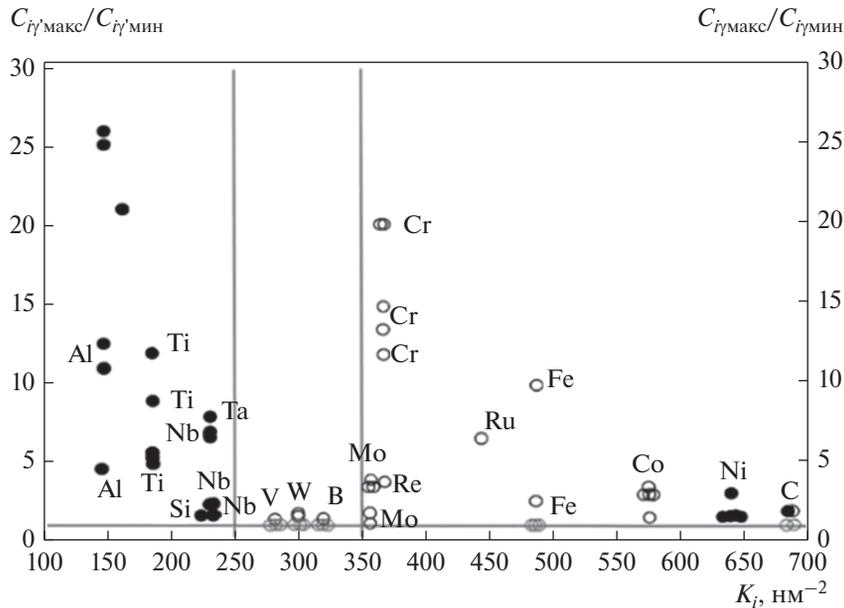
Из табл. 3 следует, что у типичных  $\gamma$ -образующих элементов значения  $E_{vi} \geq 7$  ( $E_{vCr} = 7$ ,  $E_{vFe} = 8$ ,  $E_{vCo} = 9$ ,  $E_{vMo} = 7$ ,  $E_{vRu} = 8$ ,  $E_{vRe} = 7$ ). Для  $\gamma'$ -образующих элементов значения  $E_{vi} \leq 5$  ( $E_{vSi} = 4$ ;  $E_{vTi} = 4$ ;  $E_{vNb} = 5$ ;  $E_{vHf} = 4$ ;  $E_{vTa} = 5$ ). У атомов V и W со сравнительно слабой тенденцией к обогащению величины  $E_{vi}$  имеют промежуточные значения ( $E_{vV} = 5$ ,  $E_{vW} = 6$ ). В отдельную группу выделим атомы неметаллов В ( $E_{vB} = 3$ ), С ( $E_{vC} = 4$ ) и атомы диэлектрика Si ( $E_{vSi} = 4$ ). Эти атомы находятся внутри решетки с преобладающей металлической связью, то есть в пространстве “обобщенных” валентных электронов наружных  $s$ - и незаполненных  $d$ -орбиталей. Можно считать, что атомы металлических элементов с числом валентных электронов  $E_{vi} \leq 5$  в большей мере обогащают частицы  $\gamma'$ -фазы, а атомы элементов с числом валентных электронов  $E_{vi} > 6$  – частицы  $\gamma$ -фазы. Подчеркнем, что эта закономерность не распространяется на обогащение частиц  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз атомами Ni ( $E_{vNi} = 10$ ), основы ЖНС. В находящихся в двухфазном состоянии двойных сплавах Ni–Al число атомов Ni в  $\gamma$ -фазе (ГЦК) в 1.33 раза больше, чем в  $\gamma'$ -фазе ( $C_{Ni\gamma}/C_{Ni\gamma'} = 1/(3/4) = 1.33$ ). В случае высоколегированных ЖНС в [4], как и во многих других работах (напр., [5–8, 10–13]), экспериментально показано, что концентрация атомов Ni в  $\gamma'$ -фазе не ниже, а выше (в 1.5–3.2 раза), чем в ГЦК  $\gamma$ -твердом растворе. Период

решетки чистой  $\gamma'$ -фазы ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) при комнатной температуре ( $a_{\gamma'} = 0.3558$  нм) на 0.96% больше, чем период решетки чистого Ni ( $a_{\text{Ni}} = 0.3524$  нм). Исходя из этого, можно считать, что чем выше значение  $r_{ati}$  легирующего компонента, тем сильнее его добавка увеличивает период решетки  $\gamma$ -твердого раствора ( $a_{\gamma}$ ), тем ближе он к периоду решетки  $\gamma'$ -фазы ( $a_{\gamma'}$ ) и тем больше тенденция к обогащению частиц  $\gamma'$ -фазы атомами этого элемента. Для оценки совместного влияния  $E_{vi}$  и  $r_{ati}$  на обогащение атомами  $i$ -элемента частиц  $\gamma$ - или  $\gamma'$ -фаз рассмотрим эвристический критерий  $K_i$ , равный отношению плотности валентных электронов  $E_{vi}$  к квадрату радиуса атома  $r_{ati}$ :  $K_i = E_{vi}/(r_{ati})^2$ , нм<sup>-2</sup>. Значения  $K_i$  представлены в шестом столбце табл. 3. Очевидно, что при больших  $E_{vi}$  и малых  $r_{ati}$ , т.е. при высоких значениях  $K_i$ ,  $i$ -элемент должен находиться в частицах  $\gamma$ -фазы, а при низких  $K_i$  – в частицах  $\gamma'$ -фазы.

На графике (рис. 2) видно, что черные заполненные кружки для атомов  $\gamma'$ -образующих химических элементов расположены левее  $K_i = 250$  нм<sup>-2</sup>, а черные прозрачные кружки для атомов  $\gamma$ -образующих химических элементов расположены правее значения  $K_i = 350$  нм<sup>-2</sup>. Между этими значениями находятся кружки для атомов V, W и B, у которых степень обогащения либо равна 1, либо почти не отличается от 1.

Максимальная степень обогащения в частицах  $\gamma$ -фазы наблюдается для атомов Cr. Этот эффект можно объяснить тенденцией атомов Cr (возможно, и атомов Ru) к установлению с атомами Ni ближнего порядка, что дополнительно усиливает степень обогащения этими атомами первой координационной сферы по сравнению со степенью обогащения той же сферы атомами других  $\gamma$ -образующих элементов.

Рассмотрим некоторые следствия указанной тенденции. В ячейке ГЦК-кристаллической решетки чистого Ni его атомы могут занимать все четыре узла: три узла в центрах граней куба с координатами  $1/2 \ 1/2 \ 0$ ,  $1/2 \ 0 \ 1/2$ ,  $0 \ 1/2 \ 1/2$  (положения  $\alpha$ ) и один узел с координатами  $0 \ 0 \ 0$  в вершине куба (положение  $\beta$ ). Разделение на положения  $\alpha$  и  $\beta$  условно, поскольку начало координат можно выбрать в любом узле ячейки бесконечной решетки ГЦК. В ячейке  $\gamma'$ -фазы  $\text{Ni}_3\text{Al}$  двойного сплава Ni–Al с кристаллической структурой  $L1_2$  атомы Ni находятся только в положениях  $\alpha$  (в трех из четырех узлов кристаллической ячейки). Обобщая результаты всех измерений в [4], можно утверждать, что в сплаве ВВ751П различные частицы  $\gamma$ -фазы содержат суммарно 25–40 ат. % Ni. Контактующие с ними частицы  $\gamma'$ -фазы содержат, соответственно, 14.5–29.5 ат. % Ni. Последние две цифры – это разность между содержанием Ni в сплаве ВВ751П (54.5 ат. %) и содержанием Ni в рассматриваемой частице  $\gamma$ -фазы. Если атом



**Рис. 2.** Зависимость экспериментальных отношений  $C_{i\gamma'_{\max}}/C_{i\gamma'_{\min}}$  (черные заполненные кружки) и  $C_{i\gamma_{\max}}/C_{i\gamma_{\min}}$  (черные прозрачные кружки) легирующих элементов от величины  $K_i$ . Серыми кружками показаны отношения  $C_{i\gamma_{\max}}/C_{i\gamma_{\min}} = 1$ .

Ni, как и в случае чистого Ni, поместить в положение  $\beta$  ГЦК решетки  $\gamma$ -твердого раствора, то положения  $\alpha$  оказываются занятыми  $\gamma$ -образующими элементами (Cr, Co, Mo, Fe, W). Это объясняется рассмотренным выше парным взаимодействием атомов Ni с указанными атомами: из-за ближнего порядка почти все имеющиеся в сплаве атомы Cr находятся в первой координационной сфере, а атомы  $\gamma$ -образующих элементов (Al, Ti, Nb, Hf) из-за дальнего порядка расположены во второй координационной сфере. Для остальных атомов Ni в ГЦК-решетке высоколегированного сплава ВВ751П места не остается. Они оттесняются в решетку  $\gamma$ -фазы со структурой  $L1_2$ .  $\beta$ -узлов этой решетки в три раза меньше, чем  $\alpha$ -узлов. Они не могут вместить все атомы Ni. В то же время атомов  $\gamma$ -образующих элементов в данном сплаве сравнительно мало, их суммарное содержание составляет менее 15 ат. % [4]. В решетке  $L1_2$  эти атомы занимают положения  $\beta$  (14% из возможных 25%), оставляя вакантными для атомов Ni 9% узлов в положениях  $\beta$  и 75% узлов в положениях  $\alpha$ . Поэтому атомы Ni в высоколегированных ЖНС преимущественно находятся в частицах  $\gamma$ -фазы, где они большей частью расположены в  $\alpha$ -узлах.

Таким образом, проведенный анализ экспериментальных данных [4] и результатов других экспериментальных работ, полученных методом АЗТ, позволил объяснить известный факт аномального преимущественного обогащения атомами Ni частиц  $\gamma$ -фазы, а не  $\gamma$ -твердого раствора. Причиной указанной аномалии является ближ-

ний порядок атомов Ni и атомов Cr (возможно, и атомов Ru), что дополнительно усиливает степень обогащения первой координационной сферы атомами Cr и Ru.

Предложенный критерий для характеристики каждого элемента на основе соотношения  $K_i = E_{vi}/(r_{ати})^2$ ,  $\text{нм}^{-2}$  показывает, что чем выше  $K_i$ , тем вероятнее обогащение этим элементом частиц  $\gamma$ -фазы, и тем больше степень такого обогащения. Чем ниже  $K_i$ , тем вероятнее обогащение этим элементом частиц  $\gamma$ -фазы. Анализировались различные варианты критериев с  $r_{ати}$  в знаменателе в первой, второй и третьей степени, и наилучшим оказался именно второй вариант. Физическим обоснованием эффективности предлагаемого критерия может быть гипотеза о том, что в случае минимальной плотности валентных электронов на поверхности  $i$ -атома суммарная энергия взаимодействия валентных электронов с этими атомами также будет минимальной. Конечно, данная гипотеза нуждается в дальнейшей проверке.

#### ЗАВИСИМОСТЬ СТАБИЛЬНОСТИ ЧАСТИЦ $\gamma$ - И $\gamma'$ -ФАЗ ОТ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СПЛАВА

В теоретических работах зависимость стабильности (устойчивости) фазы от содержания какого-либо легирующего элемента в этой фазе обычно оценивают, сравнивая концентрацию этого элемента в фазе со значением его равновесной растворимости, взятым из диаграмм состояния

двойных, тройных или более сложных сплавов [14, 15]. При содержании элементов выше их максимальной равновесной растворимости частицы  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз нестабильны, и на межфазных границах или в объеме частиц должны образоваться фазы другого состава с другой кристаллической решеткой. В тоже время промышленные сплавы часто используются в неравновесном состоянии. Практическим критерием возможности использования жаропрочного сплава для диска является уровень длительной прочности или сопротивления МЦУ его материала. Вырезанные из диска образцы должны выдерживать более 100 ч при испытании на длительную прочность или более 20000 циклов при испытании на МЦУ. Если разрушение происходит, сплав нельзя использовать, как дисковый.

Наиболее вероятными фазами, образующимися при избытке атомов  $\gamma$ -образующих элементов, являются следующие топологически плотно упакованные (ТПУ) фазы:

(1)  $\sigma$ -фаза (например,  $\text{Ni}_2\text{Cr}$ ,  $P4_2/mnm$ , при избытке атомов Cr, Mo, W и Co);

(2)  $\mu$ -фаза (например,  $\text{Co}_7\text{Mo}_6$ ,  $R\bar{3}M$ , при избытке атомов Mo и Co);

(3)  $\rho$ -фаза (например,  $\text{Cr}_{18}\text{Mo}_{42}\text{Ni}_{40}$ ,  $Pbnm$ , при избытке атомов Cr, Mo, W и Re);

(4) фазы Лавеса типа  $A_2B$  (например,  $\text{Co}_2\text{Ta}$ ,  $C14$ ,  $P6_3/mmc$  и  $\text{Co}_2\text{Nb}$ ,  $C15$ ,  $Fd\bar{3}m$ , при избытке атомов Nb, Co, Mo, Ta);

(5)  $R$ -фаза (например,  $\text{Cr}_{18}\text{Mo}_{31}\text{Co}_{51}$ ,  $R\bar{3}$ , при избытке атомов Cr, Mo и Co).

При избыточном содержании атомов  $\gamma'$ -образующих элементов возможно образование фаз типа  $\eta$ - $\text{Ni}_{2(3)}(\text{Ti}, \text{Al}, \text{Nb}, \text{Hf})$  (те же фазы в ряде работ обозначают  $\gamma''$ ).

Входящие в состав ЖНС неметаллы В и С входят в тетраэдрических и октаэдрических порах ([14])  $\gamma$ -твердого раствора внедрения или в аналогичных порах сверхструктуры  $L1_2$ . Кроме того, эти атомы обогащают границы зерен и краевые дислокации (из-за увеличенных на этих дефектах межатомных расстояний). Бор в соответствии с диаграммой состояния нерастворим в никеле. Растворимость углерода в никеле – 2.7 ат. % при 1370°C и ~1 ат. % при 1000°C. Содержащиеся в ЖНС атомы В и С сосредоточены в боридах типа  $\text{Me}_2\text{B}_3$  или, карбоборидах типа  $\text{Me}(\text{B}, \text{C})$  (Me – Ti, Nb, Hf) и  $\text{Me}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$  (Me – Cr, Mo, W).

Для теоретической оценки стабильности химического состава рассматриваемого ЖНС чаще всего используют следующие методы: (1) PHACOMP (сокращение от PHase COMPutation (фазовый расчет)) [16, 17]); (2) New PHACOMP [18]; (3) Метод расчета дисбаланса легирования Морозовой [11–13]; (4) Методы, основанные на термодина-

мических расчетах энтальпии с использованием базы данных известных ЖНС (компьютерные программы ThermoCalc, Thermotech) [6, 8, 19, 20] (в данной статье не рассматриваются).

Основополагающим для методов (1)–(3) является положение о корреляции между предельной равновесной растворимостью элементов в твердых растворах замещения и средней электронной концентрацией  $i$ -легирующих элементов (усредненным по всем элементам числом валентных электронов на 1 атом,  $\bar{E}_{vi}$ ). Данные закономерности хорошо объясняются зонной теорией [14, 15]. Чтобы упростить расчеты, но достоверно предсказать предельную равновесную растворимость элементов в ГЦК решетке  $\gamma$ -фазы и в решетке  $L1_2$   $\gamma'$ -фазы, в методах (1)–(3) используют довольно грубые приближения.

В методе PHACOMP для каждого из переходных металлов, входящих в состав сплава, рассчитывают значения  $N_{vi}$  – число электронных дырок  $i$ -го элемента в  $d$ -полосе выше уровня Ферми. Вычисляют усредненное значение  $\bar{N}_v = \sum_i^n N_{vi}X_i$ , где  $X_i$  – атомные доли  $i$ -го элемента в сплаве из  $n$  элементов. Предполагается, что ГЦК-решетка ( $\gamma$ -твердый раствор на основе Ni) остается стабильной (в ней не образуются ТПУ-фазы), если  $\bar{N}_v$  сплава не превышает определенную величину, например, 2.15 для  $\sigma$ -фазы. Это приближение достаточно хорошо описывает стабильность ГЦК-решетки  $\gamma$ -твердого раствора для малолегированных ЖНС. В случае более легированных ЖНС (например, сплава Inconel 713С) метод PHACOMP не смог предсказать появление  $\sigma$ -фазы, а для других подобных сплавов этот метод плохо предсказывает появление  $\mu$ -фазы [18].

В методе New PHACOMP [18] рассчитывают локальный обменный корреляционный потенциал  $V_{xc}$ , пропорциональный корню кубическому из электронной плотности,  $\rho(r)^{1/3}$ . В соответствии с зонной теорией определен верхний уровень энергии валентных электронов легирующего атома  $M_{di}$ . Чтобы оценить стабильность  $\gamma$ -твердого раствора, легированного различными элементами, находят среднее значение  $\bar{M}_d$  для всех легирующих элементов сплава:  $\bar{M}_d = \sum_i^n M_{di}X_i$  (критерий Morinaga). Рост величины  $\bar{M}_d$  коррелирует с увеличением атомного радиуса,  $r_{ати}$ , и с уменьшением электроотрицательности элемента [18]. Если величина  $\bar{M}_d$  больше 0.91 эВ, то сплав склонен к образованию  $\sigma$ -фазы. Для тройных сплавов систем Ni–Co–Cr, Ni–Cr–Mo, Fe–Ni–Cr, Co–Ni–Mo, Ni–Al–Ti, Ni–Cr–Ti и для ряда серийных жаропрочных никелевых сплавов значения предельной растворимости элементов в  $\gamma$ -фазе, рассчитанные методом New PHACOMP [18], лучше соответствуют

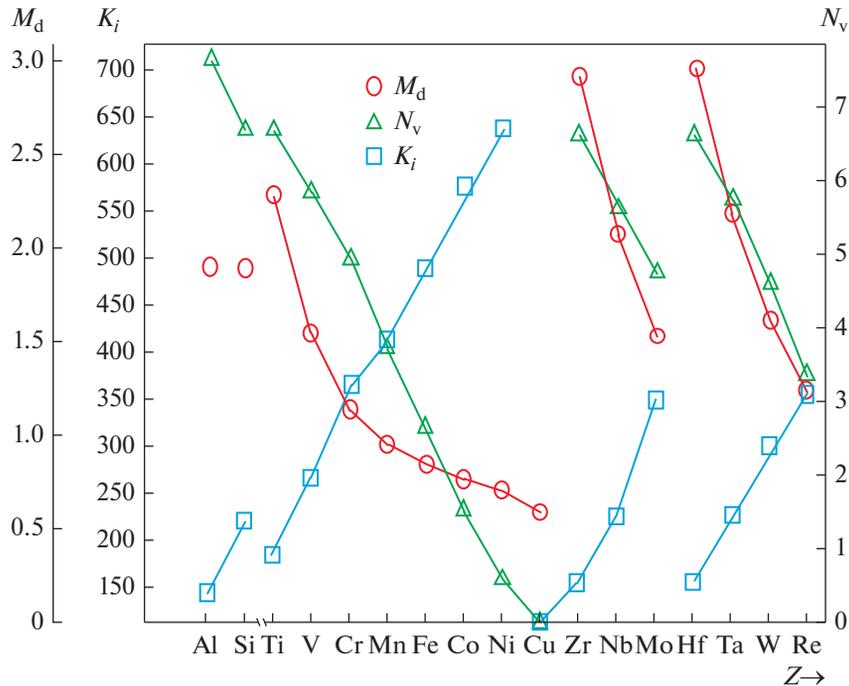


Рис. 3. Зависимость критериев  $\bar{N}_v$ ,  $\bar{M}_d$  и  $\bar{K}$  от атомного номера  $Z$  атомов легирующих элементов ЖНС.

экспериментальным диаграммам состояния, чем рассчитанные методом PHACOMP. В системах Ni–Al–Ti и Ni–Cr–Ti с высоким содержанием  $\gamma$ -образующих элементов Al и Ti критерий  $\bar{M}_d$  оказался одинаковым ( $\bar{M}_d = 0.865$  эВ) для разных фаз ( $\gamma$  и  $\eta(\text{Ni}_3\text{Ti})$ ), то есть малочувствительным к химическому составу  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз. Необходимо учитывать также сильную температурную зависимость критерия  $\bar{M}_d$ . Например, при  $627^\circ\text{C}$   $\bar{M}_d$  для  $\sigma$ -фазы составляет  $0.887$  эВ, а при  $1427^\circ\text{C}$   $\bar{M}_d = 0.94$  эВ.

В третьем методе оценки стабильности  $\gamma$ -фазы ЖНС, предложенном Морозовой [11–13], по химическому составу сплава рассчитывают “показатель дисбаланса легирования” сплава,  $\Delta E = \sum E_i C_i - (0.036 \sum A_i C_i + 6.28)$ . Здесь  $E_i$  – количество валентных электронов у  $i$ -го элемента,  $A_i$  – масса атома  $i$ -го элемента, а  $C_i$  – атомная доля атомов  $i$ -го элемента. Чем больше дисбаланс  $\Delta E$ , тем менее стабилен сплав. Если  $\Delta E > 0$ , в сплаве могут образоваться частицы фаз  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  или скопления атомов карбидообразующих элементов совместно с углеродом. Если  $\Delta E \leq -0.04$ , сплав склонен к образованию ТПУ-фаз или карбидов типа  $\text{Me}_6\text{C}$ .

Состав сплава считается сбалансированным (стабильным), если  $\Delta E$  не превышает  $\pm 0.02$ . Метод не имеет убедительного теоретического обоснования. Из него следует, что равновесная растворимость атомов  $i$ -элемента в решетке  $\gamma$ -твердого раствора зависит не только от усредненной

объемной плотности валентных электронов сплава (что не вызывает сомнений), но и от усредненной атомной массы легирующих элементов. Такая гипотеза сомнительна, поскольку критерий стабильности фазы, как характеристика электронной структуры сплава, не может зависеть от массы атомов ( $A_i$ ), входящих в анализируемую фазу.

Проведем указанными тремя методами расчеты стабильности  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз для некоторых тройных модельных сплавов, известных лопаточных сплавов, а также для ряда как широко используемых, так и перспективных серийных отечественных и зарубежных дисков ЖНС, в том числе, для изученного в [4] сплава ВВ751П. Дополнительно рассчитаем стабильность этих же ЖНС с использованием усредненного значения критерия  $\bar{K} = \sum_i X_i K_i$ , поскольку этот критерий оказался эффективным для оценки обогащения атомами  $i$ -х элементов частиц  $\gamma'$ - или  $\gamma$ -фазы. На рис. 3 для атомов  $i$ -х элементов представлены графики зависимости критериев  $\bar{N}_v$ ,  $\bar{M}_d$  и  $\bar{K}$  от атомного номера элемента  $Z$  в периодической системе.

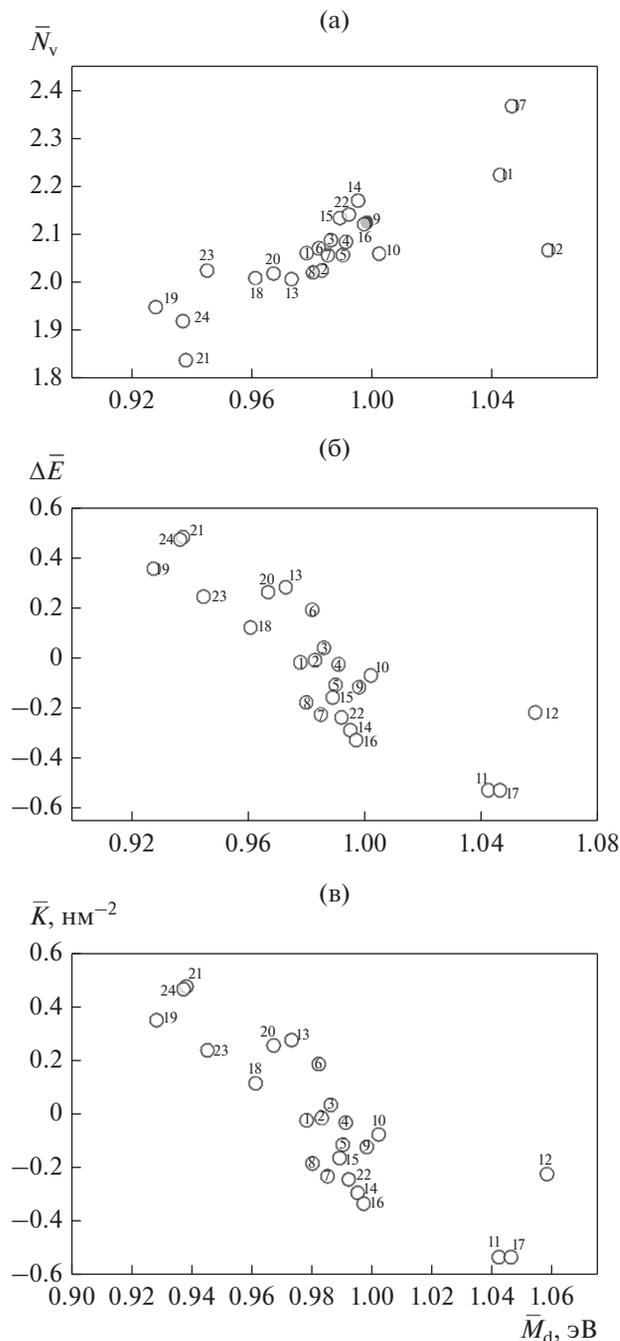
Исходный график (без  $\bar{K}$ ) взят из [18]. Для элементов, относящихся к одному периоду периодической системы элементов, с ростом  $Z$  (с увеличением числа валентных электронов) значения  $\bar{N}_v$  и  $\bar{M}_d$  растут, а значения  $\bar{K}$  уменьшаются, причем наблюдается явная корреляция всех трех зависимостей между собой.

Пользуясь критериями  $\bar{N}_v$ ,  $\bar{M}_d$ ,  $\Delta E$  и  $\bar{K}$ , рассчитаем стабильность тройных модельных сплавов систем Ni–Co–Cr, Ni–Cr–Mo, Fe–Ni–Cr, Co–Ni–Mo, Ni–Al–Ti, Ni–Cr–Ti. Такой расчет методами PHASCOMP и New PHASCOMP (без  $\bar{K}$ ), содержится в работе [18]. Из результатов, показанных в табл. 4, следует, что наилучшее соответствие экспериментальных и расчетных значений наблюдается при использовании критерия  $\bar{M}_d$ . Следующим по достоверности является критерий  $\bar{K}$ . Хуже всего оценивает равновесную растворимость элементов в этих сплавах критерий  $\Delta E$ .

Перейдем к расчетам стабильности высоколегированных отечественных и зарубежных ЖНС. На рис. 4 представлены рассмотренные выше 4 критерия стабильности для 25 характерных дисковых и лопаточных сплавов, большей частью принадлежащих к последним поколениям. Из них СДЖС-15, СМДЖС-1, ВЖ178П, ЭП741НП, ВВ750П, ВВ751П, ВВ752П, ВВ753П, ЭП962П, ЭП962НП, ЭП975ИД, ВЖ176, IN792, In100, N18, RR1000, FGH-95, FGH-100, LSHR, AD730, Me3 (Rene 104) – дисковые сплавы, IN713LC, IN738 (IN738LS), MARM200 – лопаточные сплавы, Udimet720 дисковый и лопаточный. Дисковые сплавы из-за сильного влияния технологии изготовления заготовок дисков на микроструктуру и свойства материала приходится разделять на две группы. В первую группу входят сплавы СДЖС-15, ЭП975ИД, ВЖ176, Udimet720 для заготовок, получаемых по схеме: слиток → горячая деформация с высокой степенью (высокотемпературное прессование или осадка на прессе) → финишная термическая обработка. Вторая группа – отечественные гранулируемые сплавы ЭП741НП, ЭП962П, ЭП962НП, ВВ750П, ВВ752П, ВВ753П, ВЖ176П. Их изготавливают по схеме: слиток → гранулы (плазменное распыление заготовки) → ГИП → термическая обработка.

Разделим рассматриваемые 25 сплавов на 5 подгрупп в зависимости от содержания в каждом из них  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -образующих элементов:

1. Сплавы СМДЖС-1 и СДЖС-15 [21, 22] больше всех других сплавов содержат  $\gamma'$ -образующих элементов ( $\geq 16$  ат. %) и имеют среднее суммарное содержание  $\gamma$ -образующих элементов (28–30 ат. %, рис. 5). Критерий  $\bar{M}_d$  этих сплавов больше, а  $\Delta E$  и  $\bar{K}$  меньше, чем у большинства других рассматриваемых сплавов, т.е. в этом сплаве можно ожидать образования  $\sigma$ -фазы и частиц фаз типа  $\eta$ -Ni<sub>2(3)</sub>(Ti,Al,Nb,Ta,Hf). Методами ПЭМ и микродифракции в сплаве СДЖС-15 действительно наблюдали пластинчатые выделения  $\sigma$ -фазы, но в очень малых количествах, что не повлияло на свойства [23]. Согласно [4, 6, 8, 24] в сплавах с высоким содержанием  $\gamma$ -образующих элементов вместо  $\sigma$ -фазы внутри частиц  $\gamma'$ -фазы воз-



**Рис. 4.** Зависимость критериев стабильности фазового состава  $\bar{N}_v$  (а),  $\Delta E$  (б),  $\bar{K}$  (в) от  $\bar{M}_d$  для различных ЖНС: 1 – ЭП741НП, 2 – ВВ750П, 3 – ВВ751П, 4 – ВВ752П, 5 – ВВ753П, 6 – ЭП962П, 7 – ЭП975ИД, 8 – ВЖ176, 9 – ВЖ178П, 10 – ЭП962НП, 11 – СДЖС-15, 12 – СМДЖС-1П, 13 – FGH95, 14 – FGH-100, 15 – Me3(Rene104), 16 – MARM200, 17 – RR1000, 18 – IN100, 19 – Udimet 720, 20 – In738, 21 – In792, 22 – LSHR, 23 – AD730, 24 – IN713LC, 25 – N18.

можно образование ультрадисперсных (размером 2–5 нм) частиц  $\gamma$ -фазы. Частиц фаз типа  $\eta$  в этих сплавах не находили.

Таблица 4. Оценка положения границ фазовых областей на диаграммах состояния тройных никелевых сплавов

Система	Граница фазовых областей	Т-ра фаз. превр., °С	Сплав на межфазной границе фазовой диаграммы	$\bar{N}_v$ , расч.	$\bar{N}_v$ на межф. гран. эксп.	$\bar{M}_d$ , расч.	$\bar{M}_d$ на межф. гран. эксп.	$\Delta\bar{E}$ , расч.	$\Delta\bar{E}$ на межф. гран., эксп.	$\bar{K}$ , расч.	$\bar{K}$ на межф. гран., эксп.
Ni-Co-Cr	$\gamma/(\gamma + \sigma)$	1204	0.6Co-0.4Cr	3.42	0.925		-0.9		441		
			0.5Cr-0.35Ni-0.15Co	2.92	0.925		-1.4		493		
Ni-Mo-Cr	$\gamma/(\gamma + \sigma)$		0.52Ni-0.48Cr	2.49	0.900		1.1	-1.1 ± 0.4	508		
			0.61Ni-0.21Cr-0.18Fe	2.00	0.827		1.3		555		
Ni-Cr-Fe	$\gamma/(\gamma + \sigma)$	800	0.38Ni-0.29Cr-0.33Fe	2.77	0.832		0.2		510		
			0.66Co-0.23Mo-0.11Ni	3.10	0.948		0.8		533		
Ni-Co-Mo	$\gamma/(\gamma + \mu)$	1200	0.84Co-0.16Mo	2.25	0.890		1.3	1.0 ± 0.4	537 ± 41	541	
			0.87Ni-0.13Ti	1.42	0.872		2.4		581		
Ni-Al-Ti	$\gamma/(\gamma + \gamma')$	750	0.9Ni-0.1Al	1.30	0.871		2.7	2.6 ± 0.2	537 ± 41	591	
			0.9Ni-0.1Ti	0.75	0.872		2.8		594		
Ni-Cr-Ti	$\gamma/(\gamma + \eta)$	750	0.71Ni-0.26Cr-0.03Ti	2.08	0.874		0.9	1.8 ± 1.5	574 ± 28	555	

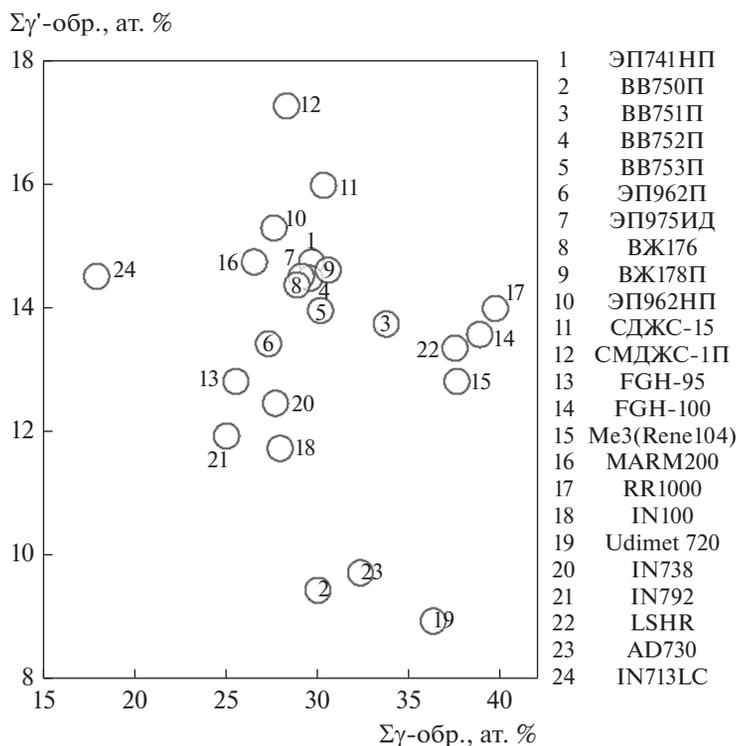


Рис. 5. Содержание  $\gamma'$ -образующих и  $\gamma$ -образующих элементов в рассматриваемых ЖНС.

2. Сплав IN713LC имеет минимальную концентрацию  $\gamma$ -образующих элементов (17.9 ат. %) по сравнению с соответствующей концентрацией в других рассмотренных сплавах и среднее суммарное содержание  $\gamma'$ -образующих элементов (14.5 ат. %). Вторые по величине критерии  $\bar{M}_d$  и  $\Delta E$  (0.95 и 0.47) для этого сплава также означают более низкую, чем для других сплавов, вероятность образования частиц  $\sigma$ -фазы. Тем не менее по данным [18] в этом сплаве наблюдали частицы  $\sigma$ -фазы. Большая величина критерия  $\Delta E$  этого сплава означает высокую вероятность образования фаз типа  $\eta$ , что безусловно является неверным. Критерий  $\bar{K}$  указанного сплава имеет значение, близкое к среднему.

3. Сплавы ВВ750П, AD730, Udimet720 меньше других сплавов содержат  $\gamma'$ -образующих элементов (8.9–9.7 ат. %). Они имеют также довольно высокое содержание  $\gamma$ -образующих элементов (30–36.3 ат. %). По критерию  $\bar{M}_d$  (рис. 4а–4в) в них вероятно образование  $\sigma$ -фазы. Такие же результаты дают термодинамические расчеты [20] для сплава Udimet720. Критерии  $\bar{N}_v$  для сплавов AD730, Udimet720 довольно низкие, а  $\Delta E$  – сравнительно высокие. Значения  $\bar{K}$  указанных сплавов ближе к максимальным значениям, то есть соответствуют пониженной концентрации  $\gamma$ -образующих элементов с уменьшенной плотностью

валентных электронов. Обширные исследования сплавов AD730, Udimet720, в зарубежных работах [25] и наши исследования сплава ВВ750П, не выявили присутствия  $\sigma$ -фазы. Таким образом, для сплавов этой группы все критерии стабильности не дают достоверных предсказаний.

4. Сплавы RR1000, FGH-100, LSHR, Me3 (Rene 104) содержат больше, чем другие сплавы,  $\gamma$ -образующих элементов (37.5–40 ат. %) и среднее содержание  $\gamma'$ -образующих элементов (12.8–14 ат. %). Критерии  $\bar{M}_d$  и  $\bar{N}_v$  этих сплавов имеют высокие значения, а критерии  $\Delta E$  имеют очень большой разброс. Критерии  $\bar{K}$  сплавов данной группы имеют пониженные значения. Фактически в этих серийных, хорошо изученных сплавах находили только  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фазу, карбиды и карбобориды, а частиц  $\sigma$ -фазы ни разу не обнаружили (см. например, [25]).

5. Остальные 14 сплавов (ЭП962НП, MARM200, ЭП741НП, ЭП975ИД, ВВ752П, ВЖ178П, ВЖ176, ВВ753П, ВВ751П, ЭП962П, FGH-95, IN738, IN792, IN100) составляют группу со средним содержанием  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -образующих элементов. Значения  $\bar{M}_d$  этих сплавов и почти все значения  $\bar{N}_v$  расположены в центральной части рис. 4а. Величины  $\Delta E$  указанных сплавов имеют большой разброс и в ряде случаев явно нелогичны. Величины  $\bar{K}$  почти у всех этих сплавов (кроме сплава IN792) близки к сред-

ним значениям. Структурные исследования отечественных и зарубежных серийных или опытных дисковых сплавов этой группы выявили частицы  $\sigma$ -фазы только в лопаточном сплаве IN713LC, причем в лопаточном сплаве MARM200 с более высоким значением критерия  $\bar{M}_d$  частиц этой фазы не обнаружили [18]. Анализ литературы и наши исследования сплава ВВ751П методом АЗТ [4] показали, что часть избыточной концентрации  $\gamma$ -образующих легирующих элементов выделяется в виде ультрадисперсных (размером 2–5 нм) частиц  $\gamma$ -фазы внутри частиц  $\gamma'$ -фазы. Фактически, все критерии стабильности фазового состава ЖНС достоверно предсказывают появление третьих фаз только для лопаточных сплавов или для сплавов, являющихся материалом статорных деталей, эксплуатируемых при температурах выше 1000°C. При этих температурах выше равновесные концентрации ТПУ фаз и ниже критерии  $\bar{M}_d$ .

На графиках рис. 4 для различных дисковых и лопаточных ЖНС представлена зависимость критериев  $\bar{N}_v$  (а),  $\Delta E$  (б) и  $\bar{K}$  (в) от признанного в настоящее время наиболее достоверным критерия стабильности  $\bar{M}_d$ . Отметим, что значения  $\bar{M}_d$ ,  $\bar{N}_v$  и  $\Delta E$  рассчитывали по содержанию в сплаве легирующих элементов в мас. %, а  $\bar{K}$  – по их содержанию в ат. %. Сравним полученный диапазон значений  $\bar{M}_d$  (0.92–1.06 эВ) этих сплавов с критическими значениями  $\bar{M}_d$  в работе [18]. Согласно [18]  $\sigma$ -фаза является равновесной во всех сплавах с  $\bar{M}_d \geq 0.915$  эВ. Это означает их нестабильность и возможность выделения частиц  $\sigma$ -фазы в процессе эксплуатации, что противоречит экспериментальным данным. Возможно, это связано не столько с химическим составом сплава, сколько с технологией получения заготовок дисков. ТПУ-фазы характерны для дисковых заготовок первой группы, получаемых из слитка. В крупногабаритных слитках из-за сильной дендритной ликвации химический и фазовый состав периферийных зон дендритов и дендритных ячеек сильно отличается от химического и фазового состава осей дендритов. В осях дендритов повышенные концентрации  $\gamma$ -образующих элементов стимулируют распад пересыщенного  $\gamma$ -твердого раствора с образованием ТПУ фаз. В межосных пространствах высокое содержание  $\gamma'$ -образующих элементов способствует формированию фаз типа  $\eta$  и карбидов типа MeC (Me – Ti, Nb, Hf, Ta). В гранулируемых сплавах из-за высоких скоростей кристаллизации степень дендритной ликвации и тенденция к появлению третьих фаз намного меньше, чем в литых сплавах.

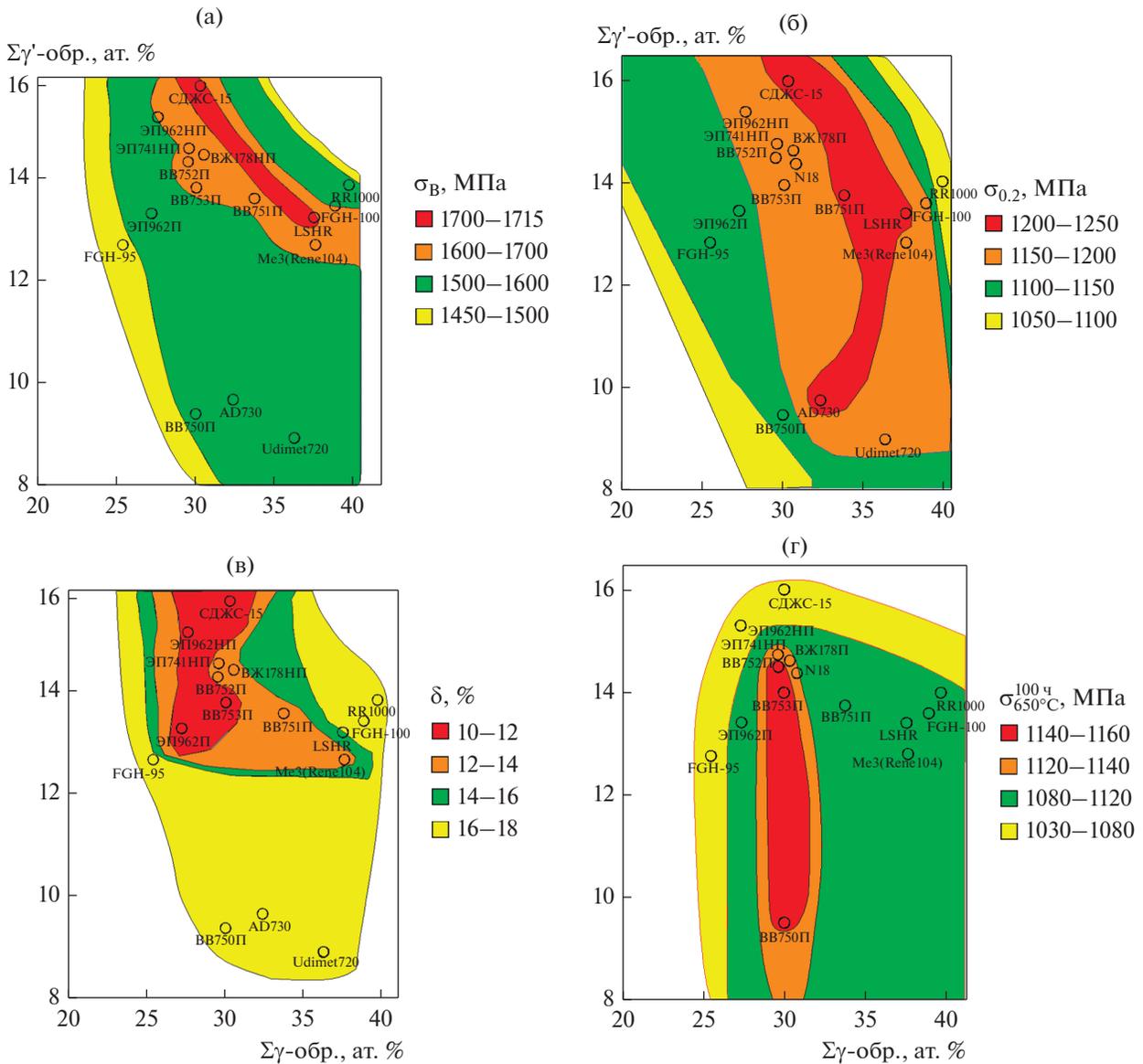
Подводя итоги настоящего раздела, можно отметить, что известный критерий  $\bar{M}_d$  и предложенный критерий  $\bar{K}$  лучше, чем критерии  $\bar{N}_v$  и

$\Delta E$  коррелируют с обогащением атомами  $i$ -го элемента частиц либо  $\gamma'$ -, либо  $\gamma$ -фазы и со степенью такого обогащения. Анализ структурных данных, имеющихся в литературе и подтвержденных в работе [4] показывает, что в дисковых ЖНС с высокой суммарной концентрацией избыточных  $\gamma$ -образующих легирующих элементов частицы  $\sigma$ -фазы в процессе термической обработки не выделяются. Избыточные  $\gamma$ -образующие элементы выделяются в виде ультрадисперсных (2–5 нм) частиц  $\gamma$ -фазы внутри частиц  $\gamma'$ -фазы.

### ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ ЖНС НА ИХ ОСНОВНЫЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

При анализе этой проблемы, во-первых, исключим из рассмотрения атомы Ni (46–68 ат. % сплава) и атомы В и С по следующим причинам: (1) аномальное обогащение атомами Ni преимущественно частиц  $\gamma'$ -фазы, (2) незначительная концентрация атомов В и С, не оказывающая существенного влияния на распределение атомов основных легирующих элементов между частицами  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз. Во-вторых, откажемся от учета индивидуальных особенностей каждого из двух десятков легирующих элементов и построим зависимость критериев стабильности сплава в координатах суммарного содержания в нем  $\gamma'$ - и  $\gamma$ -образующих элементов. На рис. 5 показано, сколько в каждом из рассматриваемых 25 сплавов содержится  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -образующих элементов.

На рис. 6 в тех же координатах, что и на рис. 5, для дисковых сплавов (16 из 25 сплавов, рассмотренных выше) представлены взятые из литературы результаты определения  $\sigma_B$ ,  $\sigma_{0.2}$ ,  $\delta$  (при комнатной температуре) и не приводящие к разрушению значения  $\sigma$  при испытаниях на длительную прочность ( $T = 650^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 100$  ч). Максимальные значения  $\sigma_B$  и  $\sigma_{0.2}$  (1650–1710 и 1170–1250 МПа соответственно) имеет сплав СДЖС-15 с самым высоким содержанием  $\gamma'$ -образующих элементов и сплавы LSHR, FGH-100 с высоким содержанием  $\gamma$ -образующих элементов. Наименьшие значения пластичности  $\delta$  (11–12%) также наблюдаются у сплава СДЖС-15 и у других сплавов с высоким содержанием как  $\gamma'$ -образующих элементов, так и  $\gamma$ -образующих элементов (ЭП962НП, ВВ752П, Me3 (Rene 104)). Сплавы со средним содержанием  $\gamma'$ - и  $\gamma$ -образующих элементов ВВ751П, ВВ753П, ВЖ178П имеют хорошее сочетание прочности ( $\sigma_B = 1600$ –1610 МПа,  $\sigma_{0.2} = 1120$ –1200 МПа) и пластичности ( $\delta = 13$ –15%). Такие же неплохие результаты показали сплавы LSHR и FGH-100:  $\sigma_B = 1650$ –1700 МПа,  $\sigma_{0.2} = 1170$ –1210 МПа,  $\delta =$



**Рис. 6.** Значения  $\sigma_B$  (а),  $\sigma_{0.2}$  (б) и  $\delta$  (в) при комнатной температуре, и значения  $\sigma$  (г) при испытаниях на длительную прочность ( $T = 650^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 100$  ч) для различного содержания  $\gamma'$ - и  $\gamma$ -образующих элементов (в мас. %) в дисковых гранулируемых ЖНС.

15–19%. Для сплавов с минимальным суммарным содержанием  $\gamma'$ -образующих элементов (ВВ750П, АD730) характерны пониженные значения  $\sigma_B = 1520\text{--}1530$  МПа и  $\sigma_{0.2} = 1120\text{--}1150$  МПа (ВВ750П и Udimet720). Анализируя влияние содержания  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -образующих элементов дисковых сплавов на их прочность, пластичность и длительную прочность, следует помнить о сильной зависимости указанных характеристик от других структурных параметров: объемной доли  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз, распределения частиц  $\gamma'$ -фазы по размерам, от размеров зерен в случае рекристаллизованной структуры и от плотности дислокаций и размеров субзерен в

случае нерекристаллизованной структуры, от величины мисфита (относительной разницы периодов решетки  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фазы,  $\delta = \frac{(a_\gamma - a_{\gamma'})}{(a_\gamma + a_{\gamma'})/2}$ , где  $a_\gamma$  и  $a_{\gamma'}$  – периоды решеток  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз соответственно).

При наличии когерентной связи частиц  $\gamma'$ -фазы и  $\gamma$ -матрицы чем больше значение отрицательного мисфита, тем выше величина внутренних упругих растягивающих напряжений в  $\gamma$ -матрице. В процессе испытаний на растяжение величина внутренних напряжений суммируется с величиной внешних напряжений, что приводит к росту прочности и снижению пластичности растягива-

емого образца. Кроме того, величина мисфита оказывает сильное влияние на размер субмикроскопических частиц  $\gamma'$ -фазы, при котором они в процессе роста в условиях закалочного охлаждения и последующего старения теряют когерентность. Чем больше отрицательная величина мисфита, тем больше величина упругой энергии, которая накапливается при увеличении размеров субмикроскопических частиц  $\gamma'$ -фазы. Сплав, у которого выше отрицательная величина мисфита, в одинаковых условиях закалочного охлаждения, теряет когерентность при меньших размерах субмикроскопических частиц  $\gamma'$ -фазы. Чем меньше указанные размеры, тем (при прочих равных условиях) выше характеристики прочности и ниже характеристики пластичности ЖНС.

В литературе имеется множество работ, содержащих корреляционные формулы, в которых значения  $\sigma_B$  и  $\sigma_{0,2}$ , а также характеристики длительной прочности при повышенных температурах представлены в виде линейных зависимостей от содержания в сплаве легирующих элементов [13, 21]. На наш взгляд, в случае дисковых ЖНС эти формулы полезны, но дают слишком большой разброс, поскольку не учитывают структурные параметры, перечисленные в двух предыдущих абзацах. Важнейшую роль в формировании морфологии частиц  $\gamma'$ -фазы играют условия закалочного охлаждения и режимы старения, способные для одного и того же исходного сплава изменить значения  $\sigma_B$  и  $\sigma_{0,2}$  на 150–200 МПа [26–28].

Построенные в работе зависимости основных механических характеристик высоколегированных дисковых ЖНС от суммарного содержания как  $\gamma$ -, так и  $\gamma'$ -образующих элементов, помогут найти оптимальные пропорции легирующих элементов для обеспечения нужного сочетания прочности, пластичности и длительной прочности.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые в отечественной практике проведено сопоставление данных атомно-зондовой томографии о распределении атомов легирующих элементов в частицах  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз в российском дисковом гранулируемом жаропрочном никелевом сплаве ВВ751П [4] с аналогичными литературными данными для зарубежных ЖНС. Предложен критерий стабильности фазового состава  $\bar{K} = \sum_i^n X_i K_i$ , где  $K_i = E_{vi}/r_i^2$ , нм<sup>-2</sup> ( $E_{vi}$  – число валентных электронов в атоме  $i$ -го легирующего элемента,  $r_i$  – радиус атома  $i$ -элемента), который наряду с известным критерием  $\bar{M}_d$ , лучше других критериев ( $\bar{N}_v, \Delta E$ ) коррелирует с содержанием атомов  $i$ -элемента в частицах либо  $\gamma'$ -, либо  $\gamma$ -фазы.

2. Показано, что преимущественное позиционирование атомов Ni (основы ЖНС) в частицах

$\gamma'$ -фазы, а не в  $\gamma$ -твердом растворе может быть объяснено ближним взаимодействием атомов Ni с атомами Cr (возможно, и с атомами Ru), что дополнительно усиливает степень позиционирования этих атомов в первой координационной сфере по сравнению со степенью позиционирования в той же сфере атомов других  $\gamma$ -образующих элементов.

3. Структурные исследования отечественных и зарубежных серийных дисковых сплавов демонстрируют, что в них, несмотря на высокую суммарную концентрацию  $\gamma$ -образующих легирующих элементов, отсутствуют предсказанные известными критериями частицы  $\sigma$ -фазы. Анализ литературы и исследования сплава ВВ751П методом АЗТ [4] показали, что часть избыточных  $\gamma$ -образующих легирующих элементов выделяется не в виде ТПУ-фаз, а в виде ультрадисперсных (размером 2–5 нм) частиц  $\gamma$ -фазы внутри частиц  $\gamma'$ -фазы.

4. Для 15 отечественных и зарубежных дисковых жаропрочных никелевых сплавов показано, что сплавы с самым высоким суммарным содержанием как  $\gamma'$ -образующих, так и  $\gamma$ -образующих элементов (СДЖС-15, ЭП962НП) имеют максимальные значения прочности и наименьшие значения пластичности. Сплавы со средним содержанием  $\gamma'$ - и  $\gamma$ -образующих элементов (ВВ751П, ВВ753П, ВЖ178П) имеют хорошее сочетание прочности и пластичности. Сплавы ВВ750П, ВВ752П, ВВ753П имеют самые высокие показатели 100-часовой длительной прочности при 650°C.

Благодарности авторы выражают благодарность к. т. н. А.М. Казберовичу за помощь в подготовке статьи и полезное обсуждение результатов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fecht H., Furrer D.* Processing of nickel-base superalloys for turbine engine disc applications // Adv. Eng. Mater. 2000. V. 2. P. 777–787.
2. *Каблов Е.Н.* Инновационные разработки ФГУП “ВИАМ” ГНЦ РФ по реализации “Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года” // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1(34). С. 3–33.
3. *Гарибов Г.С.* Перспективы развития отечественных дисковых гранулируемых жаропрочных никелевых сплавов для новых образцов авиационной техники // Технология легких сплавов. 2017. № 1. С. 7–28.
4. *Рогожкин С.В., Бер Л.Б., Никитин А.А., Хомич А.А., Разницын О.А., Лукьянчук А.А., Шутов А.С., Карашаев М.М., Залужный А.Г.* Исследование жаропрочного никелевого сплава ВВ751П методами атомно-зондовой томографии // ФММ. 2020. Т. 121. № 1. С. 60–71.
5. *Matuszewski K., Rettig R., Matysiak H., Peng Z., Povstugar I., Choi P., Müller J., Raabe D., Spiecker E., Kurzy-*

- dłowski K.J., Singer R.F.* Effect of ruthenium on precipitation of topologically close packed phases in Ni-based superalloys of 3rd and 4th generation // *Acta Materialia*. 2015. V. 95. P. 274–283.
6. *Cadel E., Lemarchand D., Chamberland S., Blavette D.* Atom Probe Tomography investigation of the microstructure of superalloys N18 // *Acta Mater.* 2002. V. 50. P. 957–962.
  7. *Sarosi P.M., Miller M.K., Isheim D. and Mills M.* Effects of cooling rate on the microstructure of a commercial Ni-based superalloy using atom probe tomography // *Microsc. Microanal.* 2007. V. 13. Suppl. 2. P. 194–195.
  8. *Lemarchand D., Chamberland S., Cadel E., Blavette D.* Investigation of grain-boundary structure-segregation relationship in an N18 nickel-based superalloy // *Phil. Mag. A*. 2002. V. 82. P. 1651–1669.
  9. *Смитлз К.Дж.* *Металлы. Справочное издание.* М.: Металлургия. 1980. 447 с.
  10. *Зайцев Д.В., Сбитнева С.В., Бер Л.Б., Заводов А.В.* Определение химического состава частиц основных фаз в изделиях из гранулируемого никелевого жаропрочного сплава ЭП741НП // *Труды ВИАМ*. 2016. № 9(45). С. 61–71.
  11. *Морозова Г.И.* Закономерность формирования химического состава  $\gamma/\gamma'$ -матрицы многокомпонентных никелевых сплавов // *ДАН СССР*. 1991. № 6. С. 1413–1416.
  12. *Морозова Г.И.* Компенсация дисбаланса легирования жаропрочных никелевых сплавов // *Металловедение и термич. обр. металлов*. 2012. № 12. С. 52–56.
  13. *Петрушин Н.В., Светлов И.Л.* Физико-химические и структурные характеристики жаропрочных никелевых сплавов // *Металлы*. 2001. № 2. С. 63–73.
  14. *Уманский Я.С., Скаков Ю.А.* *Физика металлов. Атомное строение металлов и сплавов.* М. Атомиздат, 1978. 352 с.
  15. *Вакс В.Г.* *Межатомные взаимодействия и связь в твердых телах.* М.: Изд. АТ, 2002. 256 с.
  16. *Boech W.J., Slaney J.S.* Preventing Sigma Phase Embrittlement in nickel base superalloys // *Metal. Progress*. 1964. V. 86. P. 109–111.
  17. *Barrett Ch.S.* Some Industrial Alloying Practice and Its Basis // *J. Institute Metals*. 1972. V. 100. P. 65–73.
  18. *Morinaga M., Yucava N., Adachi H., Ezaki H.* New PHASCOMP and its application to alloy design // *Superalloys*. 1984 (Fifth International Symposium). AIME, 1984. P. 523–532.
  19. *Bagot P.A.J., Silk O.B.W., Douglas J.O., Pedrazzini S., Crudden D.J., Martin T.L., Hardy M.C., Moody M.P., Reed R.C.* An Atom Probe Tomography study of site preference and partitioning in a nickel-based superalloy // *Acta Materialia*. 2017. V. 125. P. 156–165.
  20. *Saunders N.* Phase Diagram calculation for Ni-based Superalloys. /In “Superalloys 1996” eds. R.D. Kissinger et al. TMS, Warrendale, 1996. 101p.
  21. *Логунов А.В.* *Жаропрочные никелевые сплавы для лопаток и дисков газовых турбин.* Рыбинск. ООО Издательский дом “Газотурбинные технологии”, 2017. 854 с.
  22. *Логунов А.В., Шмотин Ю.Н., Данилов Д.В., Мухтаров Ш.Х., Михайлов А.М.* Разработка и исследование нового жаропрочного никелевого сплава для дисков газотурбинных двигателей и установок. // *Двигатель*. 2017. № 4. С. 10–12.
  23. *Zainulin R.I., Ganeev A.A., Shakhov R.V., Mukhtarov S.K., Imayev V.M., Imayev R.M.* Microstructure and mechanical properties of a nickel-base superalloy heavily alloyed with substitution elements // *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* 2020. V. 1008. P. 012008.
  24. *Auburtin P., Wang T., Cockcroft S.L., Mitchell A.* Freckle formation in superalloys // *Metall. Mater. Trans. B*. 2000. V. 31. P. 801–811.
  25. *Superalloys 2020. Proceedings of the 14th International Symposium on Superalloys.* Ed. S. Tin, M. Hardy et al. TMS, Springer. 2020. 2008 p.
  26. *Бер Л.Б.* Температурно-временные диаграммы распада  $\gamma$ -твердого раствора в гранулируемых жаропрочных никелевых сплавах ЭП741НП и ВВ751П, их построение и использование при закалке заготовок дисков // *Технология легких сплавов*. 2017. № 4. С. 5–19.
  27. *Бер Л.Б., Казберович А.М.* Влияние легирования и некоторых структурных факторов на комплекс характеристик материала дисковых заготовок из гранулируемых никелевых жаропрочных сплавов ЭП741НП, ВВ750П, ВВ751П, ВВ752П, ВВ753П. // *Технология легких сплавов*. 2019. № 3. С. 16–33.
  28. *Казберович А.М., Бер Л.Б., Егоров Д.А., Живушкин А.А., Полянский С.Б., Мухина Т.А.* Повышение комплекса характеристик заготовок дисков из гранул сплава ЭП741НП для перспективных ГТД. // *Технология легких сплавов*. 2020. № 4. С. 36–46.

## ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 539.374.1

### ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МЕДИ И ЕЕ СПЛАВОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НАНОСЕКУНДНЫМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИМПУЛЬСОМ

© 2022 г. Т. В. Малинский<sup>а</sup>, В. Е. Роголин<sup>а, \*</sup>, В. А. Ямщиков<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт электрофизики и электроэнергетики РАН, Дворцовая набережная, 18,  
Санкт-Петербург, 191186 Россия

\*e-mail: v-rogalin@mail.ru

Поступила в редакцию 18.03.2021 г.

После доработки 19.10.2021 г.

Принята к публикации 21.10.2021 г.

Исследовано воздействие наносекундных УФ-лазерных импульсов на образцы меди и ее низколегированных сплавов. В допороговом режиме, в отсутствие явных следов плавления, при плотности энергии 0.1–1.0 Дж/см<sup>2</sup> обнаружены следы высокотемпературной деформации. Они проявляются в виде результатов проскальзывания по границам зерен и растрескивания по ним, а также следов кристаллографического скольжения внутри зерен. Поверхность металла в облученной зоне вспучивается. С ростом числа воздействующих импульсов происходит накопление повреждений. Высота возникшего поднятия может достигать 1 мкм, а иногда и несколько более. Полученные результаты имеют сходство с электропластическим и магнитопластическим эффектами. По аналогии предлагается назвать обнаруженный эффект оптикопластическим.

*Ключевые слова:* термодформация, медь и ее сплавы, УФ-лазер, наносекундный импульс, порог оптического пробоя, абляция

**DOI:** 10.31857/S0015323022020073

#### ВВЕДЕНИЕ

Лазеры существуют уже больше 60 лет и все это время, наряду с работами по физике и технике лазерных источников, проводятся активные исследования их технологических применений для обработки материалов [1, 2]. Чаще всего, применяются непрерывные волоконные и СО<sub>2</sub>-лазеры, используемые для резки, сварки, закалки и других процессов обработки металлов. Эти лазеры излучают в инфракрасном (ИК) диапазоне спектра, однако металлы, как правило, хорошо отражают в этой области. Для увеличения производительности технологического процесса часто используют частотно-импульсное излучение и уменьшение длины волны лазера. Рост импульсной мощности излучения способствует эффективности воздействия. Последнее время весьма популярны стали фемтосекундные лазеры [3, 4]. Однако они пока весьма дороги и сложны в эксплуатации. В то же время использование более дешевых наносекундных лазеров в ряде случаев оказывается весьма эффективным и более практичным [5–12].

Для повышения доли поглощенной в материале энергии лазерного излучения и, тем самым, увеличения К.П.Д. процесса, создаются излучатели с меньшей длиной волны. С уменьшением

длины волны коэффициент отражения металлов заметно снижается. В настоящее время разработаны и промышленно производятся лазеры, излучающие в ультрафиолетовом диапазоне. Это излучение поглощается металлами в десятки раз лучше, чем ИК-лучи. Так, например, медь, которая отражает в ИК-области ~98% излучения, на длине волны 355 нм отражает лишь 10% [6], т.е. поглощенная доза излучения возрастает в 45 раз.

Лазерные методы создания различных наноструктур на поверхности металлов исследованы достаточно подробно [10]. Структурирование поверхности материалов в микронном и субмикронном масштабе приводит к изменению их излучательных, электрических, электронно-эмиссионных, тепловых и адгезионных свойств. Известно, что можно добиться увеличения прочности совместно с пластичностью в металлах и сплавах [13] или контролируемого изменения электрических свойств поверхности проводников и диэлектриков [14].

В данной работе исследовали создание наноструктур на поверхности меди и ее сплавов с помощью наносекундного импульсно-периодического УФ-лазера. Наносекундные импульсы УФ-лазера способны модифицировать металлическую поверх-

ность, кардинально меняя ее свойства [15–18]. Этот процесс способствует проведению диффузионной сварки обработанных металлических поверхностей благодаря интенсификации диффузионных процессов в поверхностном слое металла [5, 7, 8]. В работах [5, 7, 8, 15–18] эти исследования проводили при плотности энергии лазерного импульса порядка нескольких Дж/см<sup>2</sup>. При такой плотности энергии лазерного импульса воздействие на металл сопровождается эффектом оптического пробоя. Это пороговое явление, заключающееся в возникновении эрозионного плазменного факела вблизи образца, сопровождается плавлением и испарением материала и образованием кратера на поверхности. Это явление было подробно изучено при появлении лазеров и подробно описано в литературе [19].

Исследования, о которых сообщается в данной работе, проведены при плотности энергии лазерного импульса меньшей порога оптического пробоя (для исследованных материалов, менее 1.0 Дж/см<sup>2</sup>). Ранее допороговые повреждения на поверхности металла вполне справедливо считались несущественными по сравнению со сверхпороговыми кратерами. Однако современные методы исследования структуры облученных образцов позволяют более внимательно рассмотреть эти дефекты. В данной работе сообщается о допороговых нано- и микроэффектах на поверхности образцов меди и ее сплавов, возникших при воздействии наносекундного импульсного излучения УФ-лазера.

#### ИССЛЕДОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования были приготовлены образцы бескислородной меди марки МОБ и ее бронзовых низколегированных сплавов Cu–Cr, Cu–Zr и Cu–Cr–Zr. В сплавах содержание легирующих добавок не превышало 0.5%, что почти не влияло на оптические и теплофизические свойства сплавов, однако заметно повышало их механические свойства [20, 21].

Были изготовлены образцы диаметром 40 мм и толщиной 10 мм, которые были отполированы по стандартной оптической технологии [22]. Предварительно были измерены коэффициенты отражения образцов на спектрофотометре Cary-5000 UV-VIS-NIR с приставкой UMA. На рабочей длине волны  $\lambda = 355$  нм образцы отражали 10%. До и после лазерного воздействия образцы исследовали на оптическом профилометре – Zygo New View 7300, и растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL JSM 6610LV. Все рисунки, приведенные в работе, получены на профилометре. Исходная шероховатость поверхности образцов на участ-

ке, сопоставимом с площадью лазерного пятна, составляла приблизительно 15–20 нм.

Затем образцы подвергали воздействию лазерного излучения. Экспериментальная установка, оптическая схема и методика обработки результатов измерений подробно описаны в работах [5–7, 11, 17]. В качестве источника излучения использовали импульсно-периодический Nd:YAG лазер (третья гармоника, длина волны  $\lambda = 355$  нм, энергия в импульсе 8 мДж при длительности  $\tau = 10$  нс, частота повторения  $f = 10$  Гц). Количество импульсов на образце регулировали электромеханическим затвором. Образец устанавливали на трехкоординатном предметном столике, в состав которого входят два линейных транслятора 8MT180 и один 8MT173, управляемые контроллером 8SMC1-USBhF (Standa Ltd, Lithuania). Управление комплексом осуществляли с помощью персонального компьютера.

Излучение лазера фокусировали на образец кварцевой линзой с фокусным расстоянием 250 мм в пятно 100–200 мкм. Для определения площади облученной зоны на поверхности образца, перед проведением экспериментов с допороговым излучением на каждом образце регистрировали серию пятен с допороговым и сверхпороговым воздействием. На каждое пятно проводили воздействие 30 импульсами излучения с заранее заданной плотностью энергии при частоте 10 Гц.

Частоту  $f$  импульсов лазерного излучения выбирали, исходя из возможностей используемого лазера. Но при этом учитывали условие полного остывания поверхности меди или ее сплава за время между импульсами, определяемое из уравнения (1), полученного в работе [23]:

$$t_{\text{cool}} = \frac{4L^2}{\alpha\pi^2} \ln \frac{8T_m}{T_{\text{in}}\pi^2}, \quad (1)$$

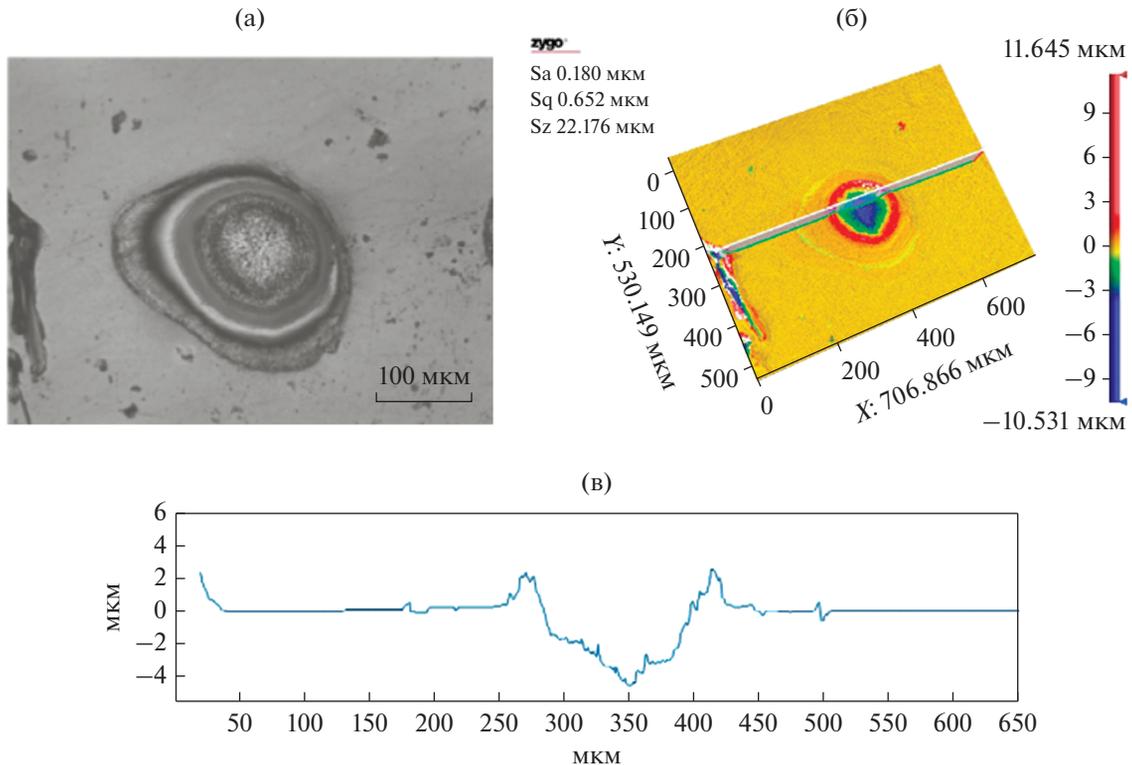
где  $\alpha$  – температуропроводность,  $T_m$  – температура плавления меди или ее сплава соответственно,  $L$  – толщина прогретого поверхностного слоя меди или ее сплава, определяемая из уравнения

$$L = 2\sqrt{\alpha\tau}. \quad (2)$$

Полное остывание поверхности происходит при  $f < 50$  МГц, что значительно выше использованной в работе  $f = 10$  Гц.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Порог оптического пробоя на образцах из меди и ее сплавов в нашем эксперименте наблюдали при плотности энергии  $E \sim 1.0$  Дж/см<sup>2</sup>. При превышении  $E$  поверхность подвергалась плавлению и испарению. В воздухе, вблизи поверхности, возникал эрозионный плазменный факел, а в образце появлялся кратер. На рис. 1а хорошо виден лазерный кратер, обрамленный бруствером из расплав-



**Рис. 1.** (а) Кратер на поверхности меди, полученный в результате воздействия 30 УФ-импульсов лазера, (б) 3D-профиль; (в) 2D-профилограмма.

ленного материала. На рис. 1б показан трехмерный профиль с показанным сечением, на котором получен двумерный профиль (рис. 1в).

Однако допороговые результаты воздействия излучения наблюдались нами уже при  $E \sim 0.1$  Дж/см<sup>2</sup>. Это были хорошо видные с помощью микроскопа следы высокотемпературной пластической деформации, заключающиеся в образовании поднятия на облучаемой поверхности до уровня около 1 мкм, вследствие миграции границ зерен и кристаллографического скольжения в их объеме. Следы расплавленного металла в этом случае практически не наблюдались.

Характерно, что образовавшиеся дефекты имеют необратимый характер. Были специально исследованы образцы меди после хранения в условиях лабораторного помещения в течение 6 месяцев. Полученные профилограммы не изменились.

На рис. 2 приведены микрофотографии следов повреждения поверхности образца Cu–Cr–Zr после воздействия одного (рис. 2а), трех (рис. 2б), пяти (рис. 2д) и тридцати (рис. 2е) лазерных импульсов при  $E = 0.77$  Дж/см<sup>2</sup>. Под ними приведены их профилограммы.

В зоне лазерного пятна после воздействия отчетливо наблюдалось неравномерное вспучивание материала образца (рис. 2–4). С увеличением

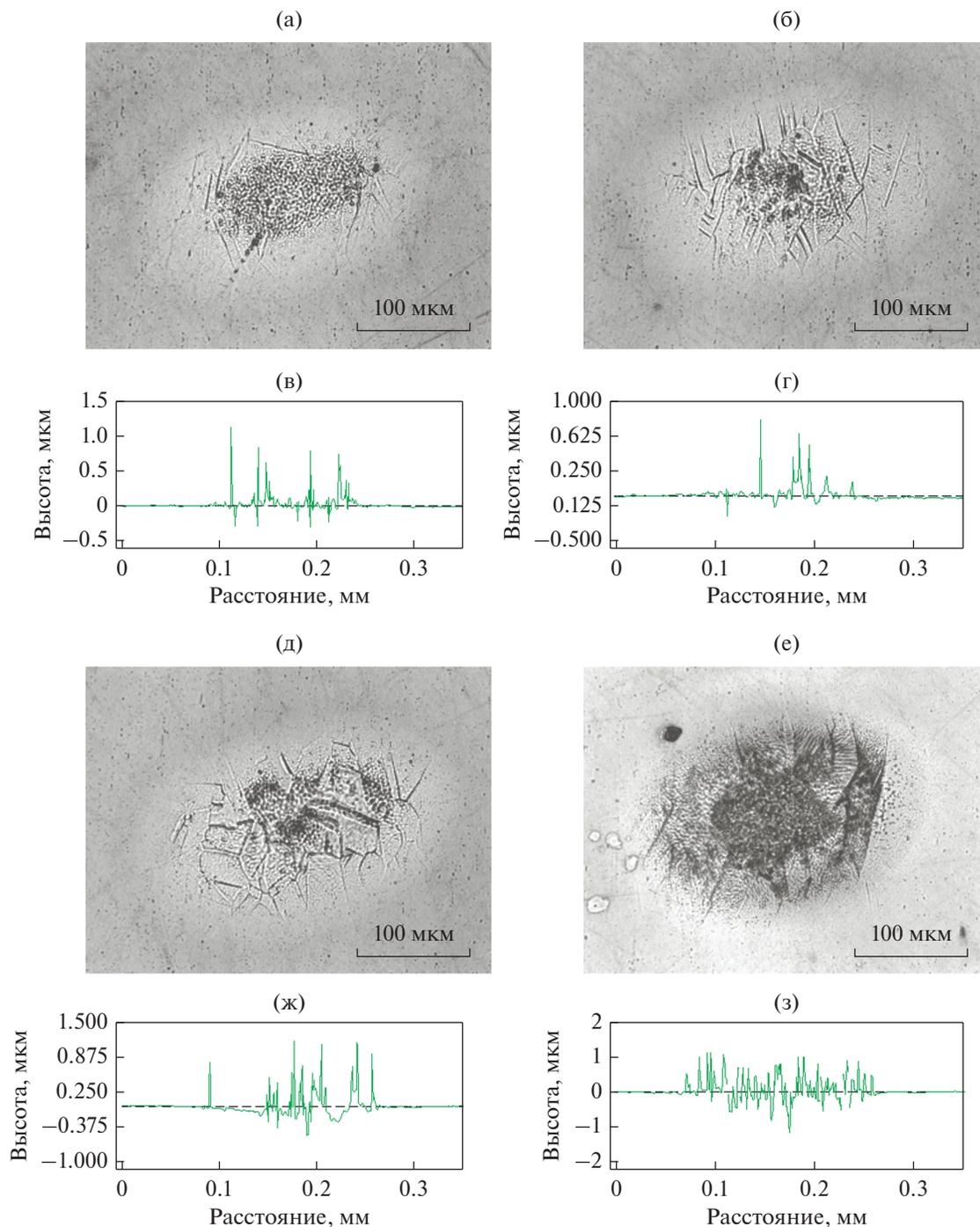
количества воздействующих импульсов и ростом плотности энергии высота поднятия увеличивалась и достигала уровня  $\sim 1$  мкм. При этом возникло характерное трещинообразование по границам зерен. Отдельные зерна, имевшие характерный размер десятки мкм, как бы выдавливались из тела образца на поверхность.

На рис. 3а приведено 3D-изображение лазерного пятна на поверхности меди после воздействия излучения 25 импульсов лазера, а на рис. 3б его 2D-профилограмма вдоль сечения, показанного на рис. 3а. Поверхность в пятне поднялась на высоту до 150 нм в максимальной точке, возникли глубокие микротрещины по границам зерен (глубиной до 100 нм).

С увеличением  $E$  масштабы повреждений растут. Высота поднятий увеличивается до 1 мкм.

На рис. 4 приведены данные, полученные с поверхности Cu–Cr после воздействия излучения 30 импульсов лазера: на рис. 4а микрофотография поврежденной зоны; на рис. 4б приведено 3D-изображение, а на рис. 4в – 2D-профилограмма.

На рис. 5 показан участок лазерного пятна на Cu–Cr, полученного при воздействии 30 импульсами при  $E = 0.74$  Дж/см<sup>2</sup>. Хорошо видны следы выхода на поверхность плоскостей скольжения. Они уже начали оплавляться последующими импульсами.



**Рис. 2.** Поверхность Cu–Cg–Zr после воздействия 1 (а), 3 (б), 5 (д) и 30 (е) импульсами лазера ( $E \sim 0.77$  Дж/см<sup>2</sup>); в, г, ж, з – соответствующие 2D-профиллограммы.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Так как средняя мощность лазера была мала (на уровне нескольких Вт), то такое облучение не сказывалось на геометрии образцов. В то же время интенсивное воздействие импульсной составляющей излучения вызывало заметные измене-

ния в приповерхностных слоях образца, не затрагивая его объёма.

Поглощение света металлами происходит в результате передачи энергии фотона электронной составляющей скин-слоя  $\sim 15$  нм [24], что в нашем случае существенно перегревает электронную подсистему. За время электрон-ионной ре-

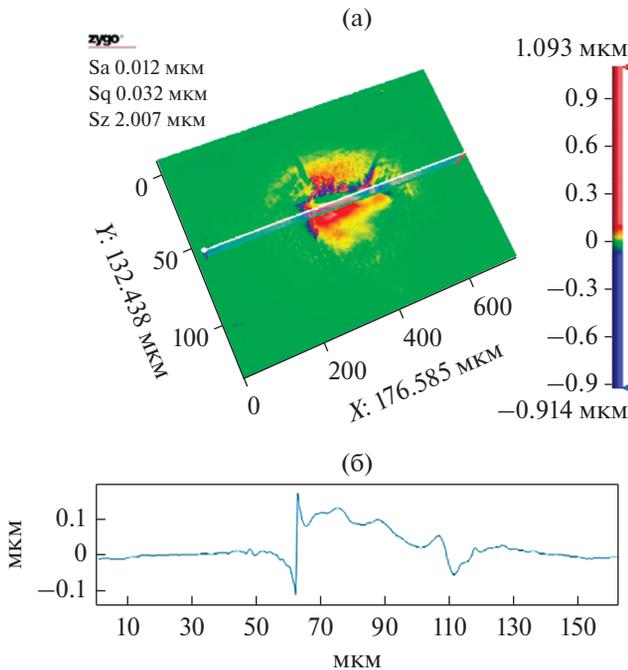


Рис. 3. Поверхность Cu–Cr после воздействия импульсами лазера: (а) 3D-изображение поврежденной зоны на поверхности образца; (б) 2D-профилограмма.

лаксации (2–3 пс) происходит передача поглощенной энергии фоновой подсистеме. Таким образом, объем приповерхностного слоя металла

нагревается за время действия лазерного импульса – 10 нс.

Качественные оценки, проведенные в работе [6], при использовании формулы (3), подкрепленные анализом микрофотографий исследованных образцов меди и ее сплавов, показывают, что за счет нагрева лазерным импульсом при  $E \sim 0.6\text{--}1.0$  Дж/см<sup>2</sup> удалось достичь в приповерхностном слое меди предплавильной температуры.

Пороговая плотность энергии плавления с учетом удельной теплоты плавления составляет [25]:

$$E_m(\tau) = \delta(\tau)\rho[C(T_m - T_{in}) + L_m], \quad (3)$$

где  $\delta(\tau)$  имеет физический смысл эффективной толщины скин-слоя, в котором происходит выделение поглощенной энергии лазерного импульса длительностью  $\tau$  в материале. Символами  $\rho$ ,  $C$ ,  $T_m$ ,  $T_{in}$ ,  $L_m$  обозначены плотность, удельная теплоемкость, температура плавления, начальная температура и скрытая теплота плавления материала, соответственно. В случае поверхностного нагрева:

$$\delta(\tau) = \frac{1}{2}(\pi\alpha\tau)^{1/2}. \quad (4)$$

Мы провели качественные оценки для меди с учетом уравнений (3) и (4) при  $C = 385$  Дж/(кг К),  $\rho = 8920$  кг/м<sup>3</sup>,  $\alpha = 1.2 \times 10^{-4}$  м<sup>2</sup>/с,  $T_m = 1356$  К,  $T_{in} = 293$  К,  $L_m = 204.7 \times 10^3$  Дж/кг [20] для  $\tau = 10$  нс. Получены следующие значения:  $\delta(\tau) = 971$  нм,  $E_m(\tau) = 0.59$  Дж/см<sup>2</sup> (с учетом отражения). Для

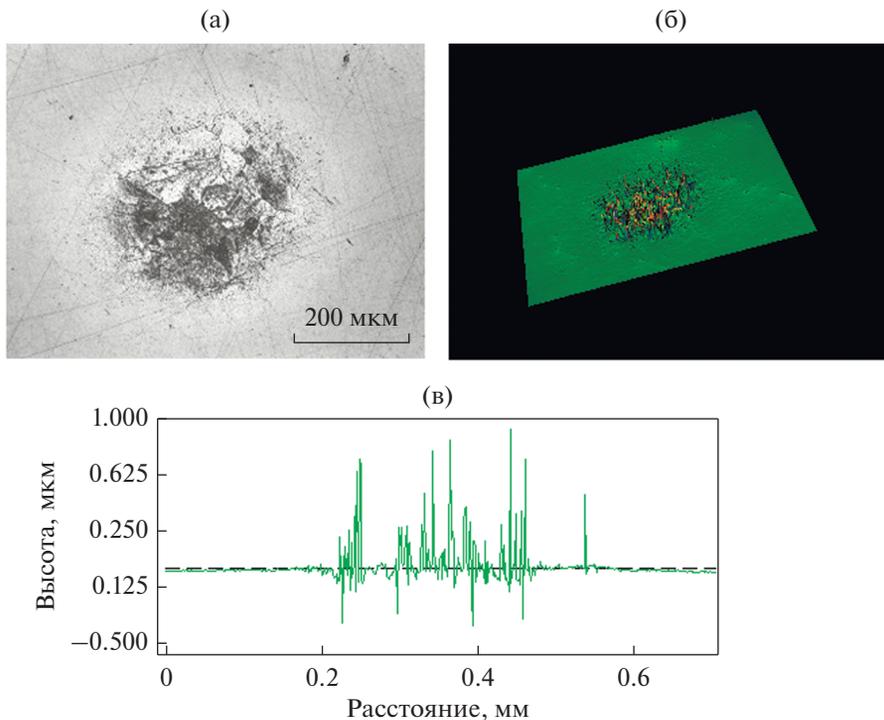
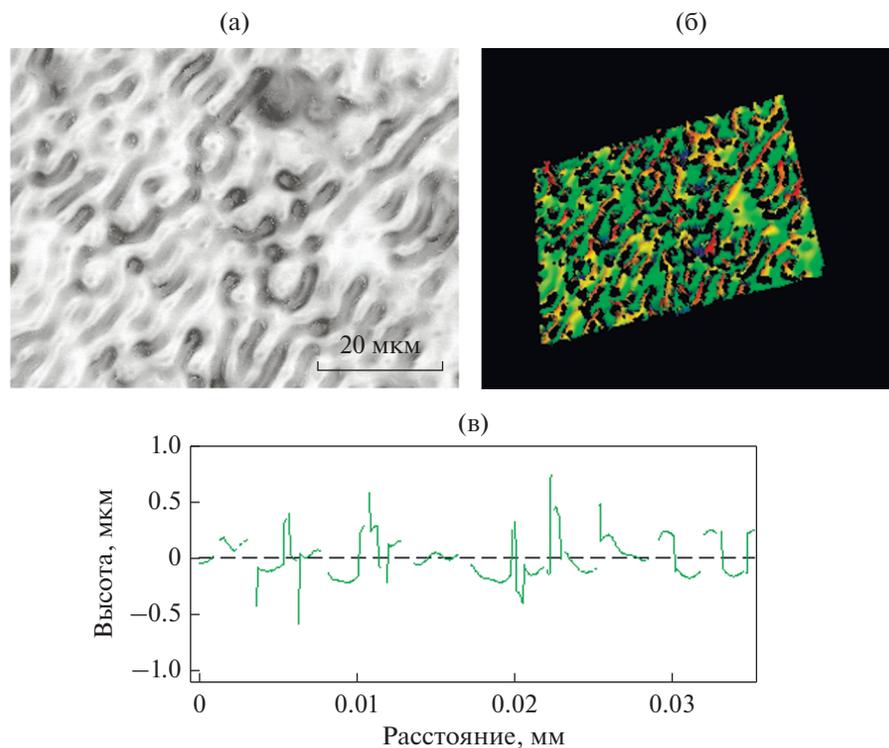


Рис. 4. Поверхность Cu–Cr после воздействия импульсами лазера: (а) микрофотография поврежденной зоны; (б) 3D-изображение; (в) 2D-профилограмма  $E = 0.83$  Дж/см<sup>2</sup>.



**Рис. 5.** Поверхность Cu–Cr после воздействия импульсами лазера: (а) микрофотография участка поврежденной зоны; (б) 3D-изображение; (в) 2D-профилограмма.

низколегированных сплавов, использовавшихся в данной работе, результат получается близкий.

Анализ микрофотографий и профилограмм позволяет сделать вывод, что в приповерхностном слое меди и ее низколегированных сплавов в результате воздействия наносекундных УФ-лазерных импульсов появляются следы высокотемпературной деформации.

Во второй половине 20 века поводились интенсивные исследования влияния различных импульсных воздействий на процесс пластической деформации в металлах, продолжающиеся и в настоящее время [26–29]. Выяснилось, что воздействие электромагнитными полями возбуждает электронную подсистему. Она передает энергию в фононную подсистему, создавая большое количество коротковолновых фононов. Они воздействуют на структурные дефекты (точечные, линейные, границы зерен и выделения различных фаз) кристаллической решетки, что способствует движению и перераспределению дефектов кристаллической решетки. Естественно, что эти микропроцессы, в итоге, реализуются в макропроцессах пластической деформации.

Так, были открыты электропластический [26] и магнитопластический [27, 28] эффекты. Аналогичное влияние имеет и акустопластический эффект [29].

При воздействии интенсивного лазерного излучения подобные эффекты также изредка наблюдались [30–34]. Однако эти результаты не носят систематический характер. Они получены на лазерах резко различающихся между собой по длине волны, длительности импульса, плотности энергии. Это обусловлено тем, что при исследовании воздействия лазерного импульса на твердые тела основное внимание уделялось значительно более эффективным и наглядным процессам расплавления и испарения, в значительной мере маскирующие эффекты воздействия лазерных импульсов на процессы пластической деформации [19].

Существуют интересные теоретические исследования Мирзаде о “нелинейных волнах деформации, взаимодействующих с лазерно-индуцированными носителями локального беспорядка”, обобщенные в главе 7 коллективной монографии [1]. Эти результаты, к сожалению, пока не нашли должного подтверждения экспериментальными исследованиями.

В работах [6, 35, 36] проведены достаточно подробные исследования воздействия наносекундных УФ-лазерных импульсов на процессы пластической деформации, происходящие в приповерхностном слое меди и ее низколегированных сплавов. Они обобщены и проанализированы в данной работе. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что в этом случае мы имеем де-

ло с процессами, сходными с электропластическим и магнитопластическим эффектами и, считаем справедливым назвать, по аналогии, обнаруженный эффект оптикопластическим.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Порог оптического пробоя при воздействии наносекундных УФ-лазерных импульсов на образцы меди и ее низколегированных сплавов в нашем эксперименте составлял  $\sim 1.0$  Дж/см<sup>2</sup>. В воздухе, вблизи поверхности образца, возникал эрозионный плазменный факел, а в образце появлялся кратер с явными следами расплавления и испарения металла.

В допороговом режиме в отсутствие явных следов плавления присутствуют следы высокотемпературной деформации. Они проявляются в виде результатов проскальзывания и растрескивания по границам зерен, а также следов кристаллографического скольжения внутри зерен. Поверхность металла в облученной зоне вспучивается. С ростом числа воздействующих импульсов происходит накопление повреждений. Высота возникшего поднятия может достигать 1 мкм, а иногда и несколько более.

Полученные результаты имеют сходство с электропластическим и магнитопластическим эффектами. По аналогии предлагается назвать обнаруженный эффект оптикопластическим.

Авторы выражают признательность акад. РАН В.Ю. Хомичу за полезные обсуждения, Межкафедральной учебно-испытательной лаборатории полупроводниковых материалов и диэлектриков НИТУ МИСиС “Монокристаллы и заготовки на их основе” (ИЛМЗ) за измерения коэффициентов отражения образцов, а также И.А. Каплунову и А.И. Ивановой за проведение электронно-микроскопического исследования.

Работа выполнена в рамках государственного задания по научной деятельности № 0057-2019-0005 с использованием ресурсов центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панченко В.Я. Лазерные технологии обработки материалов: современные проблемы фундаментальных исследований и прикладных разработок. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. 679 с.
2. Григорьянц А.Г., Мисюрюв А.И. Технологические процессы лазерной обработки. М.: МГТУ им Н.Э. Баумана, 2006. 664 с.
3. Ashitkov S.I., Komarov P.S., Ovchinnikov A.V., Struleva E.V., Zhakhovskii V.V., Inogamov N.A., Agranat M.B. Ablation and nanostructuring of metals by femtosecond laser pulses // *Quantum Electron.* 2014. V. 44. № 6. P. 535–539.
4. Ashitkov S.I., Romashevskii S.A., Komarov P.S., Burmistrov A.A., Zhakhovskii V.V., Inogamov N.A., Agranat M.B. Formation of nanostructures under femtosecond laser ablation of metals // *Quantum Electronics.* 2015. V. 45. № 6. P. 547–550.
5. Елкин В.Н., Малинский Т.В., Хомич Ю.В., Ямщиков В.А. Влияние предварительной лазерной обработки поверхности на механические свойства диффузионного сварного соединения железоникелевого сплава // *Физика и химия обр. материалов.* 2020. № 3. С. 40–47.
6. Малинский Т.В., Миколуцкий С.И., Роголин В.Е., Хомич В.Ю., Ямщиков В.А., Каплунов И.А., Иванова А.И. Пластическая деформация меди в результате воздействия мощного ультрафиолетового наносекундного лазерного импульса // *Письма в ЖТФ.* 2020. Т. 46. Вып. 16. С. 51–54.
7. Ваушков Ю.А., Демичев С.Ф., Еленев В.Д., Малинский Т.В., Миколуцкий С.И., Хомич Ю.В., Ямщиков В.А. Лазерная обработка поверхности металлических сплавов для диффузионной сварки // *Прикладная физика.* 2019. №1. С. 82–87.
8. Khomich Yu.V., Yamshchikov V.A. The effect of preliminary laser surface treatment on the mechanical properties of a solid-phase compound of an iron–nickel alloy in diffusion welding. / Chapter 6. *Advanced Materials. Proceedings of the International conference on Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications.* PHENMA, 2019. P. 61–71.
9. Ganin D.V., Mikolutskiy S.I., Tokarev V.N., Khomich V.Yu., Shmakov V.A., Yamshchikov V.A. Formation of micron and submicron structures on a zirconium oxide surface exposed to nanosecond laser radiation // *Quantum Electronics.* 2014. V. 44. № 4. P. 317–321.
10. Хомич В.Ю., Шмаков В.А. Механизмы и модели прямого лазерного наноструктурирования материалов // *УФН.* 2015. Т. 185. С. 489–499.
11. Khomich V.Yu., Urlichich Yu.M., Shmakov V.A., Tokarev V.N., Galstyan A.M., Mikolutskiy S., Malinskiy T.V., Ganin D.V. Formation of submicron structures on the surface of zirconium dioxide under illumination of nanosecond laser // *Inorganic Materials: Applied Research.* 2013. V. 4. № 3. P. 201–204.
12. Миколуцкий С.И., Хомич Ю.В. Влияние лазерного УФ излучения наносекундной длительности на структуру и адгезионные свойства металлов и сплавов // *ФММ.* 2021. Т. 122. № 2. С. 159–165.
13. Matsui I., Kawakatsu T., Takigawa Y., Uesugi T., Higashi K. Fabrication of bulk nanocrystalline Fe–Ni alloys with high strength and high ductility by an electrodeposition // *Mater. Let.* 2014. V. 116. P. 71–74.
14. Lu L., Shen Y., Chen X., Qian L., Lu K. Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper // *Science.* 2004. V. 304. P. 422–426.
15. Fraggelakis F., Mincuzzi G., Manek-Hönniger I., Lopez J., Klinga R. Generation of micro- and nanomorphologies on a stainless steel surface irradiated with 257 nm femtosecond laser pulses // *RSC Advance.* 2018. V. 8. P. 16082–16087.
16. Csizmadia T., Smausz T., Tápai C., Kopniczky J., Wang Xi, Ehrhardt M., Lorenz P., Zimmer K., Orosz L., Varga E., Oszkó A., Hopp B. Comparison of the production of

- nanostructures on bulk metal samples by picoseconds laser ablation at two wavelengths for the fabrication of low-reflective surfaces // *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*. 2015. V. 10. № 2. P. 110–118.
17. Железнов Ю.А., Малинский Т.В., Миколуцкий С.И., Хасая Р.Р., Хомич Ю.В., Ямщиков В.А. Обработка поверхности титана наносекундным лазерным излучением // *Письма о материалах*. 2014. Т. 4. № 1. С. 45–48.
  18. Luo F., Ong W., Guan Y., Li F., Sun S., Lim G.C., Hong M. Study of micro/nanostructures formed by a nanosecond laser in gaseous environments for stainless steel surface coloring // *Appl. Surface Sci.* 2015. V. 328. P. 405–409.
  19. Анисимов С.И., Имас Я.А., Романов Г.С., Ходыко Ю.В. Действие излучения большой мощности на металлы. М.: Наука, 1970. 272 с.
  20. Николаев А.К., Костин С.А. Медь и жаропрочные медные сплавы М.: ДПК Пресс, 2012. 715 с.
  21. Осинцев О.Е., Федоров В.Н. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки. Отечественные и зарубежные марки. Справочник. М.: Машиностроение. 2004. 337 с.
  22. Окатов М.А. Справочник технолога-оптика. С-Пб.: Политехника, 2004. 679 с.
  23. Либенсон М.Н., Яковлев Е.Б., Шандыбина Г.Д. Взаимодействие лазерного излучения с веществом (силовая оптика). /Конспект лекций под редакцией В.П. Вейко Часть I. Поглощение лазерного излучения в веществе. С-Пб. ИТМО, 2008. 143 с.
  24. Соколов А.В. Оптические свойства металлов. М.: Физматлит, 1961. 464 с.
  25. Токарев В.Н., Чешев Е.А., Малинский Т.В., Хомич Ю.В., Ямщиков В.А., Железнов Ю.А., Безотосный В.В., Артемов В.Г. Подавление нежелательного эффекта плазменного плавления боковых стенок скважины при лазерном сверлении // *Успехи прикладной физики*. 2013. Т. 1. № 6. С. 686–691.
  26. Спицын В.И., Троицкий О.А. Электропластическая деформация металлов. М.: Наука, 1985. 153 с.
  27. Карась В.И., Соколенко В.И. Неравновесная кинетика электрон-фононной подсистемы кристалла при действии переменных электрических и магнитных полей как основа электро- и магнитопластического эффектов // *УФН*. 2018. Т. 188. № 11. С. 1156–1177.
  28. Неклюдов И.М., Стародубов Я.Д., Соколенко В.И. Влияние магнитных полей на сопротивление пластической деформации кристаллических тел // *УФЖ*. 2005. Т. 50. № 8А. С. А113–А121.
  29. Тяпунина Н.А., Наими Е.К., Зиненкова Г.М. Действие ультразвука на кристаллы с дефектами. М.: Изд-во МГУ, 1999. 238 с.
  30. Ровинский Р.Е., Рогалин В.Е., Розенберг В.М., Теплицкий М.Д. Изменение структуры сплава медь-хром, облученного импульсом CO<sub>2</sub>-лазера // *Физ. и хим. обраб. матер.* 1980. №3. С. 7–11.
  31. Гуревич М.Е., Лариков Л.Н., Мазанко В.Ф., Погорелов А.Е., Фальченко В.М. Влияние многократного лазерного воздействия на массоперенос в металлах // *Металлофизика*. 1978. В. 73. С. 80–83.
  32. Рогалин В.Е. Оптическая стойкость медных зеркал для мощных импульсных ТЕА CO<sub>2</sub>-лазеров // *Материаловедение*. № 9. 2013. С. 34–42.
  33. Vogel K., Beckland P. Application of electron and optical microscopy in studying laser-irradiated metal surfaces // *Appl. Phys.* 1965. V. 36. P. 3697.
  34. Васильев С.В., Иванов А.Ю., Лиопо В.А. Изменения кристаллической структуры металлов под воздействием лазерного излучения // *ИФЖ*. 2007. Т. 80. № 5. С. 12–18.
  35. Khomich Yu., Malinskiy T., Rogalin V., I Kaplunov I., Ivanova A. Features of microrelief formation during laser treatment of Cu–Cr–Zr alloy surface for diffusion welding // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2020. V. 939. P. 012035.
  36. Khomich Yu.V., Malinskiy T.V., Mikolutskiy S.I., Rogalin V.E., Yamshchikov V.A., Kaplunov I.A., Ivanova A.I. Powerful ultraviolet laser pulse impact on polished metals and semiconductors // *J. Physics: Conference Series*. 2020. V. 1697. P. 012254.

## ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 539.374.1

### ОБОБЩЕННЫЙ КРИТЕРИЙ МИЗЕСА КАК ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2022 г. А. Г. Кесарев<sup>a</sup>, А. М. Власова<sup>a, b, \*</sup>

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

<sup>b</sup> Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

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

Поступила в редакцию 17.05.2021 г.

После доработки 29.09.2021 г.

Принята к публикации 07.10.2021 г.

С использованием предложенного ранее обобщения критерия текучести Мизеса на кристаллы с гексагональной решеткой найдена зависимость тензора напряжений от тензора деформаций и приложенного внешнего давления. Подробно рассмотрен случай плоской деформации при произвольной ориентации кристаллитов. Рассчитаны компоненты девиатора тензора напряжений для монокристаллов магния любых ориентировок и построены линии уровня напряжений для начала пластического течения.

*Ключевые слова:* магний, деформация, гексагональные кристаллы, прочность, критерий текучести

**DOI:** 10.31857/S0015323022020048

#### ВВЕДЕНИЕ

Описание деформационного поведения металлов с гексагональной плотноупакованной решеткой (ГПУ) представляет серьезные трудности из-за большого количества деформационных мод. В наших предыдущих работах [1, 2] для описания деформационного поведения монокристалла с ГПУ-решеткой предложен феноменологический критерий, являющийся обобщением известного критерия Мизеса.

По имеющимся в литературе экспериментальным данным по различным схемам деформирования монокристаллического магния при комнатной температуре сделана подгонка коэффициентов. Для перехода к модели поликристалла требуется подходящая процедура усреднения. Известно, что простейшие способы усреднения, дающие “вилку”: верхнюю и нижнюю границу эффективных свойств для механических или электрических свойств композитов, – это усреднения по Рейсу и Фойгту [3]. Применительно к нашему случаю, первый способ означает предположение, что все зерна испытывают одинаковые напряжения, а второй – одни и те же деформации. При пластической деформации усреднение по Рейсу невозможно, так как в рамках жесткопластической модели без упрочнения одни и те же напряжения при одной ориентировке зерна вообще не вызовут никаких деформаций, а при других окажутся

просто не достижимыми. Усреднение по Фойгту применительно к жесткопластической модели использовали Тейлор, а также Бишоп и Хилл [4]. Его использование требует решения задачи о нахождении тензора напряжений по известному тензору деформации и приложенному гидростатическому давлению. Эта задача представляет большой практический интерес, решение ее в общем виде – цель данной работы.

#### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Зададим в лабораторной системе координат тензор скоростей деформации  $E_{ij}$  (Большими буквами обозначаем величины в лабораторной системе координат, маленькими – в кристаллографической, ось  $x_3$  направлена вдоль нормали к базисной плоскости). Согласно теории пластичности, критерием текучести будет являться обращение в нуль некоторой функции текучести  $f(p_{ij})$  [5]. Функция текучести, предложенная нами в предыдущей работе, является естественным обобщением известного критерия Мизеса с учетом анизотропии и симметрии гексагональной решетки:

$$f(p_{ij}) = a + kI_2 + I_1 + \alpha(I_2)^2 + \beta I_3, \quad (1)$$

где инварианты тензора упругих напряжений относительно группы симметрии ГПУ-решетки:

$$I_1 = (p_{13})^2 + (p_{23})^2; \quad (2a)$$

$$I_2 = p_{33} - (p_{11} + p_{22})/2; \quad (2б)$$

$$I_3 = (p_{11} - p_{22})^2 + 4(p_{12})^2, \quad (2в)$$

$a, k, \alpha, \beta$  – коэффициенты модели.

Ассоциированный закон, связывающий тензор напряжений  $P_{ij}$  с тензором скоростей деформаций, имеет вид [5]:

$$E_{ij} = \dot{\Lambda}(t) \frac{\partial f}{\partial P^{ij}}, \quad (3)$$

где  $\dot{\Lambda}(t)$  – произвольная функция времени.

Заметим, что критерий (1)–(2) обладает цилиндрической симметрией, следовательно, для задания ориентировки зерна достаточно знать единичный вектор нормали к базисной плоскости  $\bar{n}$ . В используемой прямоугольной системе координат верхние и нижние индексы не различимы (наличие двух повторяющихся латинских индексов означает суммирование по ним).

Выразим инварианты (2) через компоненты тензора напряжений и вектора нормали к базисной плоскости. Инвариант  $I_1$  равен разности квадрата модуля вектора напряжений, действующего на базисную плоскость, и нормальной компоненты этого напряжения:

$$I_1 = P_{ij}n_j P_{ik}n_k - (P_{ij}n_i n_j)^2. \quad (4)$$

Инвариант  $I_2$  имеет вид:

$$I_2 = \frac{3p_{33} - (p_{11} + p_{22} + p_{33})}{2} = \frac{1}{2}(3P_{ij}n_i n_j - P_{ii}). \quad (5)$$

Инвариант  $I_3$  – это максимальная разность растягивающих напряжений, действующих вдоль базисной плоскости. Эти напряжения могут быть найдены, как экстремумы функции  $P_{ij}\tau_i\tau_j$ , где  $\bar{\tau}$  – единичный вектор, перпендикулярный  $\bar{n}$ , что можно записать в виде ограничений  $\tau_i n_i = 0$ ,  $\tau_i \tau_i - 1 = 0$ . Задача поиска таких экстремумов, как известно, сводится к задаче о поиске экстремумов (без ограничений), для функции

$$P_{ij}\tau_i\tau_j + \eta(\tau_i\tau_i - 1) + \mu(\tau_i n_i), \quad (6)$$

которые достигаются на векторах  $\bar{\tau}$ , удовлетворяющих уравнениям:

$$2P_{ij}\tau_j + 2\eta\tau_i + \mu n_i = 0, \quad (i = 1, 2, 3). \quad (7)$$

$\eta, \mu$  – неизвестные параметры в методе множителей Лагранжа поиска условного экстремума.

Для решения системы уравнений (7) введем оператор проектирования на базисную плоскость:

$$\Pi_{ij}x_j = \delta_{ij}x_j - n_i n_j x_j, \quad (8)$$

$\delta_{ij}$  – символ Кронекера.

Поддействовав оператором  $\Pi$  на уравнение (7), получим:

$$\begin{aligned} 2\Pi_{ik}P_{kj}\tau_j + 2\eta\Pi_{ik}\tau_k + \mu\Pi_{ik}n_k &= \\ &= 2\Pi_{ik}P_{kj}\tau_j + 2\eta\Pi_{ik}\tau_k = 0. \end{aligned} \quad (9)$$

Так как по определению  $\Pi(\bar{n}) = 0$  и  $\Pi(\bar{\tau}) = \bar{\tau}$ , то выражение (9) в виде задачи на собственные значения и векторы для оператора  $A = \Pi P$  представимо в виде:

$$A_{ij}\tau_j + \eta\tau_k = 0, \quad (10)$$

$A$  – симметрический вырожденный оператор, значит его характеристический полином имеет вид [6]:

$$-(\lambda_1 - \lambda)(\lambda_2 - \lambda)\lambda = -\lambda^3 + I_A\lambda^2 - \Pi_A\lambda + \Pi\Pi_A, \quad (11)$$

где  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  – собственные значения оператора  $A$ ,  $\lambda$  – произвольная переменная,

$$I_A = a_{11} + a_{22} + a_{33} = \lambda_1 + \lambda_2 = trA, \quad (12)$$

$$\Pi_A = \frac{1}{2}[(trA)^2 - trA^2] = a_{ii}a_{jj} - a_{ij}a_{ji} = \lambda_1\lambda_2, \quad (13)$$

$$\Pi\Pi_A = \det A, \quad A = (a_{ij}),$$

где  $trA = a_{ii}$  – шпур матрицы. Тогда, из (2в), (12), (13) и определения оператора  $A$ :

$$\begin{aligned} I_3 &= (\lambda_1 - \lambda_2)^2 = 2(P_{ii} - n_i n_k P_{kl}) \times \\ &\times (P_{ii} - n_i n_s P_{si}) - (P_{ii} - n_i n_s P_{si})^2. \end{aligned} \quad (14)$$

Теперь, используя выражения для инвариантов (4), (5) и (14), запишем критерий текучести (1) через компоненты тензора напряжений в лабораторной системе координат при произвольной ориентировке кристалла:

$$\begin{aligned} f(P_{ij}) &= a + k \frac{3P_{ij}n_i n_j - P_{ii}}{2} + P_{ij}P_{ik}n_j n_k - \\ &- (P_{ij}n_i n_j)^2 + \frac{\alpha}{4}(3P_{ij}n_i n_j - P_{ii})^2 + \beta \times \\ &\times 2[(P_{ii} - n_i n_k P_{kl})(P_{ii} - n_i n_s P_{si}) - (P_{ii} - n_i n_s P_{si})^2], \\ &(i = 1, 2, 3). \end{aligned} \quad (15)$$

Выражение (15) позволяет, с использованием ассоциированного закона (3), установить связь между компонентами тензоров напряжений и скоростей деформации в лабораторной системе координат. Дифференцирование проводится с учетом симметрии тензора  $P_{ij}$ . Следуя [7], находим:

$$d(P_{rs}n_r n_s) = \frac{d}{d\xi}(P_{rs} + \xi\delta P_{rs})n_r n_s = n_r n_s \delta P_{rs}, \quad (16)$$

где  $\xi$  – произвольная переменная,

$$\delta P_{rs} = \delta P_{ij} [\delta_{ir} \delta_{js} + \delta_{is} \delta_{jr}] / 2. \quad (17)$$

Подставляя выражение (17) в (16), получаем:

$$\frac{\partial P_{rs} n_r n_s}{\partial P_{ij}} = n_i n_j. \quad (18)$$

Аналогично находим:

$$\begin{aligned} d(P_r P_{rl}) &= (P_r \delta P_{rl} + P_{rl} \delta P_r) = \\ &= P_r (\delta_{ir} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jr}) \delta P_{ij} / 2 + \\ &+ P_{rl} (\delta_{il} \delta_{jr} + \delta_{ir} \delta_{jl}) \delta P_{ij} / 2 = (P_{ji} + P_{ij}) \delta P_{ij} \end{aligned} \quad (19)$$

и

$$\frac{\partial (P_{rs} P_{rk} n_s n_k)}{\partial P_{ij}} = (n_s n_j P_{is} + n_i n_s P_{js}), \quad (20)$$

а также

$$\frac{\partial (P_{rs} n_r n_s)^2}{\partial P_{ij}} = 2(P_{rs} n_r n_s) n_i n_j. \quad (21)$$

Кроме того, заметим, что

$$\begin{aligned} 2(P_{rl} - n_r n_k P_{kl})(P_r - n_i n_s P_{sr}) = \\ = 2[P_{rl} P_r - n_r n_k P_{kl} P_r - \\ - n_i n_s P_{rl} P_{sr} + (n_r n_l P_{kl})^2], \end{aligned} \quad (22)$$

$$\frac{\partial (P_{rl} P_r)}{\partial P_{ij}} = (P_{ij} + P_{ji}), \quad (23)$$

$$\frac{\partial (P_{rl} P_{sr} n_l n_s)}{\partial P_{ij}} = (n_j n_l P_{il} + n_i n_l P_{jl}). \quad (24)$$

Используя выражения (21)–(24) и группируя слагаемые сходного вида, окончательно запишем тензор скоростей деформации в лабораторной системе координат:

$$\begin{aligned} E_{ij} = \dot{\Lambda} \left\{ k \frac{3n_i n_j - \delta_{ij}}{2} + P_{ik} n_k n_j + P_{jk} n_k n_i - \right. \\ \left. - 2(P_{kl} n_k n_l) n_i n_j + \frac{\alpha}{2} (3P_{kl} n_k n_l - P_{kk}) \times \right. \\ \left. \times (3n_i n_j - \delta_{ij}) + \beta [4(P_{ij} - P_{kj} n_i n_k - \right. \\ \left. - P_{ki} n_j n_k + 4(P_{kl} n_k n_l n_i n_j) - 2(P_{ll} - n_l n_k P_{lk}) \times \right. \\ \left. \times (\delta_{ij} - n_i n_j)] \right\}, i, j = 1, 2, 3. \end{aligned} \quad (25)$$

Для нахождения тензора напряжений при известном тензоре деформации и гидростатическом давлении необходимо разрешить систему уравнений (25) относительно компонент тензора напряжений  $P_{ij}$ .

Учитывая, что

$$n_j n_j = 1, \quad \delta_{ij} n_j = n_i, \quad (26)$$

умножим обе части уравнения (26) на компоненты вектор нормали к базисной плоскости  $n_j$  и проведем свертку по индексу  $j$ :

$$\begin{aligned} E_{ij} n_j = \dot{\Lambda} \left\{ k \frac{3n_i n_j - \delta_{ij}}{2} n_j + n_s n_j P_{is} n_j + \right. \\ \left. + n_i n_s P_{sj} n_j - 2(P_{rs} n_r n_s) n_i n_j + \frac{\alpha}{2} \times \right. \\ \left. \times (3P_{rs} n_r n_s - P_{rr})(3n_i n_j - \delta_{ij}) + \right. \\ \left. + \beta [4P_{ji} n_j - 4P_{jj} n_i n_j - 4P_{ki} n_j n_k n_j + \right. \\ \left. + 4P_{rs} n_r n_s n_i n_j - 2(P_{rr} - n_r n_s P_{rs}) \times \right. \\ \left. \times (\delta_{ij} n_j - n_i n_j)] \right\} = \dot{\Lambda} \{ k n_i + P_{is} n_s - \\ - (P_{rs} n_r n_s) n_i + \alpha (3P_{rs} n_r n_s - P_{ss}) n_i \}. \end{aligned} \quad (27)$$

Теперь уравнение (27) еще раз умножим на  $n_i$  и свернем по индексу  $i$ :

$$E_{ij} n_j n_i = \dot{\Lambda} \{ k + \alpha (3P_{kl} n_k n_l - P_{kk}) \}. \quad (28)$$

Заметим, что след тензора напряжений есть взятое с обратным знаком утроенное гидростатическое давление  $p$ :

$$P_{kk} = -3p. \quad (29)$$

Эту величину нельзя найти, зная только тензор скоростей деформации – она должна быть задана внешними условиями. Гидростатическое давление не зависит от выбора системы координат.

После некоторых преобразований получаем выражение для тензора напряжений:

$$\begin{aligned} P_{ij} = \frac{E_{ij}}{4\beta \dot{\Lambda}} + \frac{E_{ir} n_r n_j + E_{rj} n_r n_i}{\dot{\Lambda}} \times \\ \times \left( 1 - \frac{1}{4\beta} \right) + A n_i n_j + B \delta_{ij}, \end{aligned} \quad (30)$$

$$A = -\frac{k}{2\alpha} + \frac{E_{rs} n_r n_s}{\dot{\Lambda}} \left( \frac{1}{8\beta} + \frac{1}{2\alpha} - 2 \right), \quad (31a)$$

$$B = -p + \frac{k}{6\alpha} + \left( \frac{1}{8\beta} - \frac{1}{6\alpha} \right) \frac{E_{rs} n_r n_s}{\dot{\Lambda}}. \quad (31b)$$

Для нахождения  $\dot{\Lambda}$  сперва выразим инварианты  $I_1$ – $I_3$  через компоненты тензора скоростей деформации и, подставляя полученные инварианты в критерий (1), группируя члены при одинаковых степенях  $\dot{\Lambda}$  и умножая на  $\dot{\Lambda}^2$ , находим уравнение для нахождения  $\dot{\Lambda}$ , которое имеет единственное положительное решение:

$$\begin{aligned} \dot{\Lambda} = \left\{ \left[ \frac{E_{il} E_{li}}{8\beta} + \left( 1 - \frac{1}{4\beta} \right) E_{ir} E_{is} n_r n_s + \right. \right. \\ \left. \left. + \left( -1 + \frac{1}{4\alpha} + \frac{1}{16\beta} \right) (E_{ir} n_r n_i)^2 \right] / \left( \frac{k^2}{4\alpha} - a \right) \right\}^{1/2}. \end{aligned} \quad (32)$$

Уравнения (30)–(32) решают поставленную задачу – определение тензора напряжений при известном тензоре пластической деформации. Их можно упростить, если задать тензор скоростей деформации в главных осях. С учетом условия несжимаемости получим:

$$E = \begin{pmatrix} E_x & 0 & 0 \\ 0 & E_y & 0 \\ 0 & 0 & -E_x - E_y \end{pmatrix}. \quad (33)$$

В этом случае (32) примет вид:

$$\begin{aligned} \dot{\Lambda} = & \left[ E_x^2 n_x^2 + E_y^2 n_y^2 + (E_x + E_y)^2 n_z^2 \right] \times \\ & \times \left( 1 - \frac{1}{4\beta} \right) + \frac{(E_x + E_y)^2 - E_x E_y}{4\beta} + \left( -1 + \frac{1}{4\alpha} + \frac{1}{16\beta} \right) \times \\ & \times \left[ E_x (n_x^2 - n_z^2) + E_y (n_y^2 - n_z^2) \right]^2 \Bigg]^{1/2} / \sqrt{\left( \frac{k^2}{4\alpha} - a \right)} \end{aligned} \quad (34)$$

и компоненты искомого тензора напряжений с учетом (33):

$$P_{xx} = \frac{E_x}{4\beta\dot{\Lambda}} + \frac{2E_x n_x^2}{\dot{\Lambda}} \left( 1 - \frac{1}{4\beta} \right) + A n_x^2 + B, \quad (35)$$

$$P_{yy} = \frac{E_y}{4\beta\dot{\Lambda}} + \frac{2E_y n_y^2}{\dot{\Lambda}} \left( 1 - \frac{1}{4\beta} \right) + A n_y^2 + B, \quad (36)$$

$$\begin{aligned} P_{zz} = & -\frac{(E_x + E_y)}{4\beta\dot{\Lambda}} - \frac{2(E_x + E_y) n_z^2}{\dot{\Lambda}} \times \\ & \times \left( 1 - \frac{1}{4\beta} \right) + A n_z^2 + B, \end{aligned} \quad (37)$$

$$P_{xy} = \left[ \frac{E_x + E_y}{\dot{\Lambda}} \left( 1 - \frac{1}{4\beta} \right) + A \right] n_x n_y, \quad (38)$$

$$P_{xz} = \left[ A - \frac{E_x}{\dot{\Lambda}} \left( 1 - \frac{1}{4\beta} \right) \right] n_x n_z, \quad (39)$$

$$P_{yz} = \left[ A - \frac{E_y}{\dot{\Lambda}} \left( 1 - \frac{1}{4\beta} \right) \right] n_y n_z. \quad (40)$$

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим теперь в главных осях случай плоской деформации:

$$E_x = -E_z = E, \quad E_y = 0. \quad (41)$$

Этот случай представляет большой практический интерес и, кроме того, во многих экспериментальных работах [8, 9], посвященных изучению механических свойств монокристаллов магния, по-

следние подвергаются плоской деформации. В этом случае уравнение (34) принимает вид:

$$\begin{aligned} \dot{\Lambda} = & \left[ \frac{E^2}{4\beta} + \left( 1 - \frac{1}{4\beta} \right) E^2 (n_x^2 + n_z^2) + E^2 (n_x^2 - n_z^2)^2 \times \right. \\ & \times \left. \left( -1 + \frac{1}{4\alpha} + \frac{1}{16\beta} \right) \right]^{1/2} / \left( \frac{k^2}{2\alpha} - a \right)^{1/2} = \\ = & E \left\{ \left[ \frac{1}{4\beta} + \left( 1 - \frac{1}{4\beta} \right) (1 - n_y^2) + (n_x^2 - n_z^2)^2 \times \right. \right. \\ & \times \left. \left. \left( -1 + \frac{1}{4\alpha} + \frac{1}{16\beta} \right) \right] / \left( \frac{k^2}{4\alpha} - a \right) \right\}^{1/2}, \end{aligned} \quad (42)$$

а уравнения для компонент тензора напряжений (35)–(40) принимают вид:

$$P_{xx} = \frac{E}{4\beta\dot{\Lambda}} + \frac{2E n_x^2}{\dot{\Lambda}} \left( 1 - \frac{1}{4\beta} \right) + A n_x^2 + B, \quad (43a)$$

$$P_{yy} = A n_y^2 + B, \quad (43b)$$

$$P_{zz} = -\frac{E}{4\beta\dot{\Lambda}} - \frac{2E n_z^2}{\dot{\Lambda}} \left( 1 - \frac{1}{4\beta} \right) + A n_z^2 + B, \quad (43в)$$

$$P_{xy} = \left[ \frac{E}{\dot{\Lambda}} \left( 1 - \frac{1}{4\beta} \right) + A \right] n_x n_y, \quad (44)$$

$$P_{xz} = A n_x n_z, \quad (45)$$

$$P_{yz} = \left[ -\frac{E}{\dot{\Lambda}} \left( 1 - \frac{1}{4\beta} \right) + A \right] n_y n_z, \quad (46)$$

где:

$$A = -\frac{k}{2\alpha} + \frac{E(n_x^2 - n_z^2)}{\dot{\Lambda}} \left( \frac{1}{8\beta} + \frac{1}{2\alpha} - 2 \right), \quad (47a)$$

$$B = -p + \frac{k}{6\alpha} + \frac{E(n_x^2 - n_z^2)}{\dot{\Lambda}} \left( \frac{1}{8\beta} - \frac{1}{6\alpha} \right). \quad (47b)$$

В наших предыдущих работах [1, 2] ориентировка кристалла задается углами Эйлера следующим способом, широко используемым в кристаллографии [10]: кристалл, кристаллографические оси которого первоначально совпадают с осями лабораторной системы координат  $X, Y, Z$ , (ось  $Z$  совпадает с кристаллографической осью  $c$ ) последовательно поворачивается на угол  $\varphi_1$  вокруг оси  $Z$ , затем на угол  $\Phi$  вокруг оси  $X'$  (положение, которое принимает ось  $X$  после первого поворота), затем вокруг оси  $Z''$  (новое положение оси  $Z$  после двух предыдущих поворотов) на угол  $\varphi_2$ . Поскольку критерий (1) обладает цилиндрической симметрией вращения вокруг кристаллографической оси  $c$ , последнее вращение на угол  $\varphi_2$  и сам этот угол можно не рассматривать и задавать ориентировку кристалла парой углов  $(\varphi_1, \Phi)$ . Согласно нашей предыдущей работе [2], единич-

ный, нормальный к базисной плоскости, вектор  $\vec{n}$  имеет вид:

$$\vec{n} = -\sin \varphi_1 \sin \Phi \vec{e}_1 + \cos \varphi_1 \sin \Phi \vec{e}_2 + \cos \Phi \vec{e}_3, \quad (48)$$

где  $\varphi_1 \in [0, 2\pi]$ ,  $\Phi \in [0, \pi]$ . Поскольку в формулы (42)–(47) компоненты вектора  $\vec{n}$  и, следовательно синусы и косинусы углов  $\varphi_1$  и  $\Phi$ , входят только в квадрате, т.е. фактически могут быть выражены через  $\cos 2\varphi_1$ ,  $\cos 2\Phi$ , то параметры  $A$ ,  $B$  и  $\dot{\Lambda}$  являются четными периодическими функциями с периодом  $\pi$  как по углу  $\varphi_1$ , так и по углу  $\Phi$ . Следовательно, они не меняются при заменах  $\varphi_1 \rightarrow \pi - \varphi_1$ ,  $\Phi \rightarrow \pi - \Phi$ , т.е. их графики симметричны относительно осей  $\varphi_1 = \pi/2$  и  $\Phi = \pi/2$ . То же можно сказать и о диагональных компонентах тензора напряжений. Компонента  $P_{xy}$ , в отличие от них, нечетна по углу  $\varphi_1$  (за счет множителя  $\sin 2\varphi_1$ ), компонента  $P_{xz}$  нечетна и имеет период  $2\pi$  по  $\varphi_1$  (за счет множителя  $\sin \varphi_1$ ), компонента  $P_{yz}$  – нечетна и периодична с периодом  $2\pi$  по  $\varphi_1$  (за счет  $\cos \varphi_1$ ). Поэтому графики компонент  $P_{xy}$ ,  $P_{yz}$  и  $P_{xz}$  симметричны относительно оси  $\varphi_1 = \pi/2$ . При замене  $\varphi_1 \rightarrow \pi + \varphi_1$  компоненты  $P_{xy}$ ,  $P_{xz}$  меняют знак.

Эти замечания позволяют ограничиться рассмотрением компонент тензора напряжений в области  $0 < \varphi_1 < \pi$ ,  $0 < \Phi < \pi/2$ .

Большой интерес представляет случай, когда недиагональные компоненты равны нулю и таким образом, главные оси тензоров напряжений и деформаций совпадают. Таким случаям, в частности соответствуют значения углов  $\Phi = 0^\circ, 180^\circ$ . Недиagonalные члены обращаются в ноль, когда

$$n_y = 0 \quad \text{и} \quad A = 0. \quad (49)$$

Тогда из уравнений (48), (50) следует:

$$\cos \varphi_1 = 0, \quad \sin \varphi_1 = \pm 1. \quad (50)$$

$$(n_x)^2 - (n_z)^2 = -\cos 2\Phi. \quad (51)$$

Тогда уравнения (47а), (42) можно записать как

$$A = -\frac{k}{2\alpha} - \frac{E \cos 2\Phi}{\dot{\Lambda}} \left( \frac{1}{8\beta} + \frac{1}{2\alpha} - 2 \right), \quad (52)$$

$$\dot{\Lambda} = E \sqrt{\frac{1 + \cos^2 2\Phi \left( -1 + \frac{1}{4\alpha} + \frac{1}{16\beta} \right)}{\left( \frac{k^2}{4\alpha} - a \right)}}, \quad (53)$$

а второе условие (50) – в виде:

$$\frac{k}{2\alpha} = -\frac{\left( \frac{1}{8\beta} + \frac{1}{2\alpha} - 2 \right) \sqrt{\left( \frac{k^2}{4\alpha} - a \right)} \cos 2\Phi}{\sqrt{\left[ 1 + \cos^2 2\Phi \left( -1 + \frac{1}{4\alpha} + \frac{1}{16\beta} \right) \right]}}, \quad (54)$$

причем  $\cos 2\Phi < 0$ . Разрешая уравнение (54) относительно  $\cos 2\Phi$ , находим:

$$\cos 2\Phi = -\left[ \left( \frac{1}{8\beta} + \frac{1}{2\alpha} - 2 \right) \times \left( \alpha - \frac{4\alpha^2}{k^2} a \right) - \left( -1 + \frac{1}{4\alpha} + \frac{1}{16\beta} \right) \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (55)$$

Значения определенных параметров взяты из нашей предыдущей работы [2] и равны  $a = -0.28$  МПа,  $\alpha = 7.07 \times 10^{-7}$ ,  $\beta = 5.36 \times 10^{-4}$ ,  $k = 6.37 \times 10^{-2}$  МПа. Так как для определения диагональных компонент тензора деформаций необходимо знание приложенного гидростатического давления, ограничимся построением графиков для компонент девиаторов напряжений  $S_{ij}$ , совпадающих с соответствующими компонентами тензора напряжений в случае недиагональных компонент, а для диагональных – отличающихся на величину гидростатического давления:

$$S_{ij} = P_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} P_{kk} = P_{ij} + \delta_{ij} p. \quad (56)$$

Линии уровней компонент  $S_{ij}$  даны на рис. 1–2. Зависимости компонент от углов  $\varphi_1$  и  $\Phi$  являются достаточно сложными, имеют большое количество локальных максимумов и минимумов и нулевые изолинии достаточно сложного вида, особенно  $S_{yz}$  и  $S_{xz}$ , за исключением компоненты  $S_{zz}$ , которая всегда отрицательна.

Компонента  $S_{xx}$  положительна почти для всех ориентировок кристаллов, кроме малых окрестностей точек минимума; достигает максимальных значений при углах  $\Phi$ , близких к  $45^\circ$  и  $135^\circ$ ,  $\varphi_1 = 0^\circ, 180^\circ$ . Эти ориентировки для свободного зерна являются наиболее легкими для пластической деформации, но здесь направление легкого скольжения заблокировано приложенной ограничивающей силой, обеспечивающей плоскую геометрию деформации.

Наибольшее значение  $S_{yy}$  соответствует ориентировке, близкой к ориентировке, соответствующей наибольшему значению  $S_{xx}$ . Наибольшее по абсолютной величине значение компоненты  $S_{zz}$  соответствуют сжатию в направлении нормали к базисной плоскости (значение угла  $\Phi = 0^\circ, 180^\circ$ ). Рассматривая кривые изолиний недиагональных компонент (рис. 2а–2в) и формулы (44), (45),

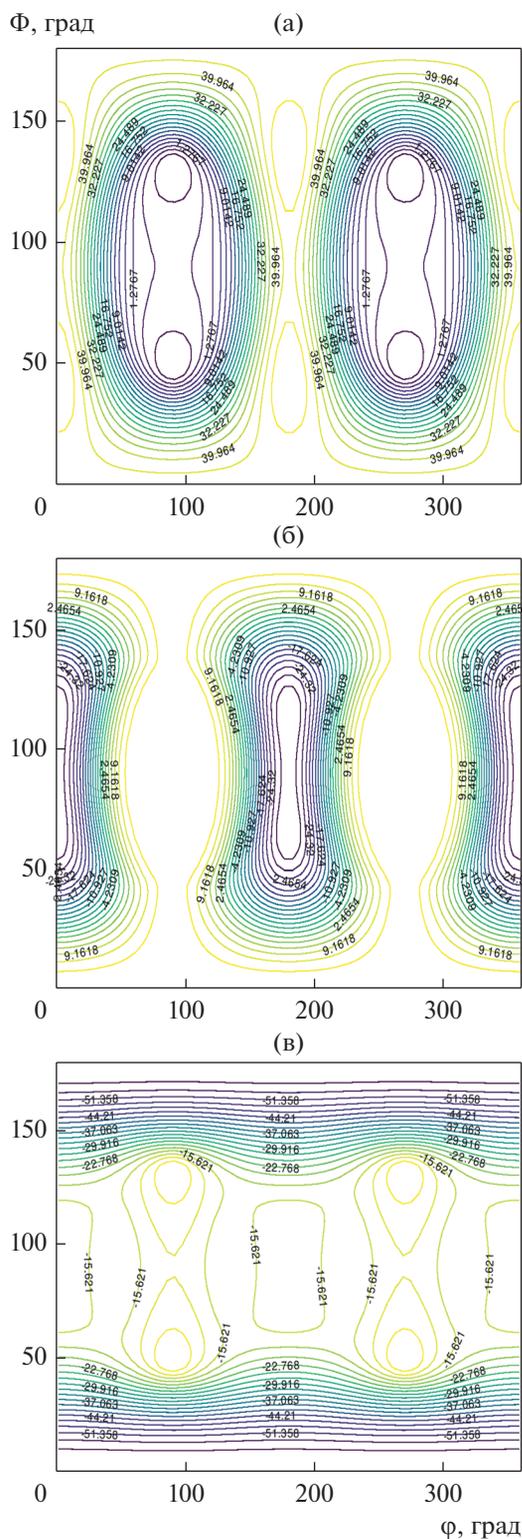


Рис. 1. Линии уровня: а –  $S_{xx}$ ; б –  $S_{yy}$ ; в –  $S_{zz}$ .

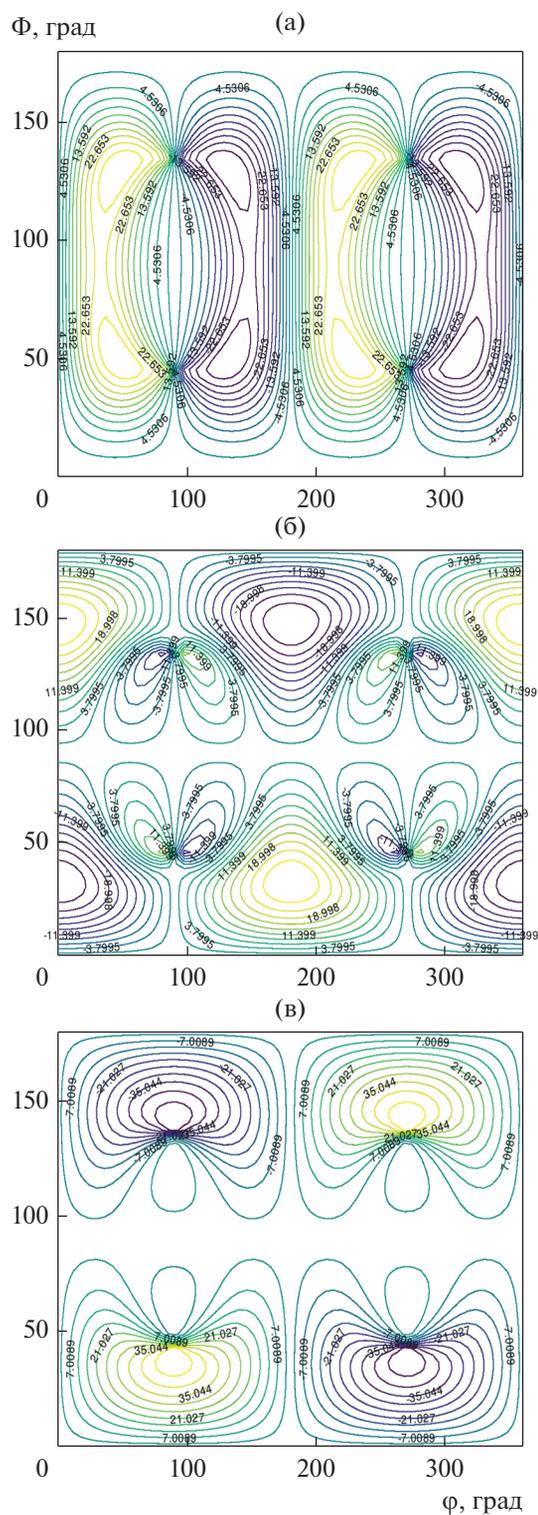


Рис. 2. Линии уровня: а –  $S_{xy}$ ; б –  $S_{yz}$ ; в –  $S_{xz}$ .

(46), (48) и (54), легко убедиться, что недиагональные компоненты обращаются в ноль при  $\Phi = 0^\circ, 180^\circ$ , а также при четырех ориентировках,

соответствующих всем возможным комбинациям углов  $\varphi_1 = 90^\circ, 270^\circ$ ;  $\Phi = 46^\circ, 134^\circ$ .

## ВЫВОДЫ

На основе разработанной деформационной модели монокристаллического гексагонального материала решена одна из задач теории пластичности – рассчитано напряжение начала пластического течения монокристаллов различных ориентировок при заданных тензорах скорости пластической деформации и приложенного внешнего давления.

Подробно исследован случай плоской деформации и найдены условия, когда главные оси тензора напряжений и деформаций совпадают.

Впервые обобщенный критерий текучести Мизеса применен для расчета компонентов девизатора тензора напряжений  $S_{xx}$ ,  $S_{yy}$ ,  $S_{zz}$ ,  $S_{xy}$ ,  $S_{yz}$ ,  $S_{xz}$ , необходимых для начала пластического течения, и построены линии уровня напряжений в случае плоской деформации для любых ориентировок монокристаллов магния.

Результат, полученный в исследовании, является основой для построения деформационной модели поликристаллического тела с гексагональной кристаллической решеткой на основе обобщенного критерия Мизеса.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме “Давление” № АААА-А18-118020190104-3.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Власова А.М., Кесарев А.Г.* Модель деформации монокристаллического магния // Изв. Вузов. Физика. 2018. Т. 61 № 7. С. 68–78.
2. *Власова А.М., Кесарев А.Г.* Обобщение критерия Мизеса на монокристаллы с гексагональной решеткой // Изв. РАН. Механика твердого тела. 2019. № 6. С. 86–98.
3. *Победра Б.Е.* Механика композиционных материалов. Изд-во московского ун-та. 1984. 336 с.
4. *Трусов П.В., Волегов П.С., Кондратьев Н.С.* Физические теории пластичности. Пермь: Изд-во пермского национального исследовательского политехнического ун-та, 2013. 244 с.
5. *Седов Л.И.* Механика сплошной среды, т. 2. М.: Наука, 1994. 560 с.
6. *Седов Л.И.* Механика сплошной среды, т. 1. М.: Наука, 1994. 528 с.
7. *Победра Б.Е.* Лекции по тензорному анализу. Издательство московского университета. 1986. 264 с.
8. *Kelly E.W., Hosford W.F.* Plane-strain compression of magnesium and magnesium alloy crystals // Trans. Metal. Soc. AIME. 1968. V.242. P. 5–15.
9. *Wonsiewicz B.C., Backofen W.A.* Plasticity of magnesium crystals // Trans AIME. 1967. V. 239. P. 1422–1431.
10. *Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н.* Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 631 с.

## ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.1:539.12.043

### ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В ПРОЦЕССЕ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ОБЛУЧЕННОГО НЕЙТРОНАМИ АРМКО-ЖЕЛЕЗА

© 2022 г. М. С. Мережко<sup>а</sup>, \*, Д. А. Мережко<sup>а</sup>, К. В. Цай<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт ядерной физики, ул. Ибрагимова, 1, Алматы, 050032 Республика Казахстан

\*e-mail: merezhko@inp.kz

Поступила в редакцию 05.06.2021 г.

После доработки 07.10.2021 г.

Принята к публикации 08.10.2021 г.

Исследовано влияние нейтронного облучения на формирование механических свойств в процессе среднетемпературной пластической деформации технически чистого железа. Обнаружен эффект подавления динамического деформационного старения вследствие взаимодействия примесных атомов с радиационно-индуцированными дефектами. В облученных нейтронами образцах значительного снижения пластичности, обусловленного “синеломкостью”, не наблюдалось. Кроме того, было выявлено, что воздействие высокоэнергетическими частицами повышает среднетемпературную пластичность облученного армко-железа, увеличивает количество реализуемых в процессе пластического течения микроструктурных деформационных механизмов.

*Ключевые слова:* динамическое деформационное старение, прочность, пластичность, нейтронное облучение, армко-железо

DOI: 10.31857/S0015323022020085

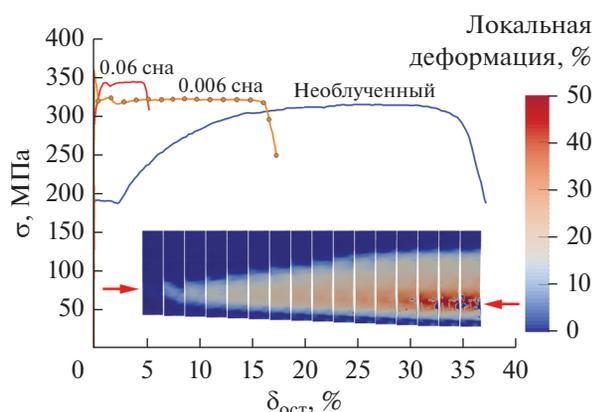
#### ВВЕДЕНИЕ

В некоторых материалах, таких как армко-железо, аустенитные стали AISI 304, 316, сплавы Al–Cu–Mn, Al–Cu–Mn–Mg и др., при низких скоростях деформации и повышенных температурах испытаний возникает эффект Портевена–Ле Шателье (ПЛШ) [1, 2]. Он проявляется в виде зубчатости или колебаний нагрузки на кривых “усилие – удлинение”. Одна из основных причин возникновения эффекта ПЛШ в металлах – динамическое деформационное старение (ДДС) материала в процессе деформации. Легкие примесные атомы (например, азот или углерод) при температурах ~0.3 от температуры плавления диффундируют на подвижные дислокации, временно блокируя их, вследствие чего происходит рост нагрузки с последующим ее падением [3]. В случае, когда скорость диффузии выше скорости дислокаций, процесс блокировки/разблокировки повторяется многократно, приводя к многочисленным срывам нагрузки, отчетливо различимым на инженерной кривой [4]. ДДС сильно зависит от скорости деформации и температуры испытания [5]. Выделяют различные типы зубчатости, которые изменяются в зависимости от температуры, скорости и степени деформации материала [4].

Деформационное старение значительно влияет на механические свойства металлов [6], фор-

мирующиеся в процессе среднетемпературной пластической деформации. Прочность увеличивается [7, 8], значительно повышается температура хладноломкости, снижается пластичность и вязкость стали (эффект “синеломкости”). В случае статического старения материал охрупчивается вплоть до почти полного исчезновения способности к пластической деформации из-за блокировки дислокаций мелкодисперсными выделениями [1]. Динамическое деформационное старение – кратковременный процесс, который к тому же сопровождается образованием высокой плотности дислокаций. В результате снижение пластичности материала происходит не до полной потери способности материала к пластической деформации, но, тем не менее, довольно значительно [9].

Исследование процесса ДДС является важной задачей реакторного материаловедения, результаты исследования должны учитываться при разработке новых материалов и/или выбора режима их эксплуатации. Так, например, предполагается, что дополнительное локальное упрочнение материала из-за ДДС может компенсировать недостаточное деформационное упрочнение, что, по-видимому, является основной причиной снижения пластичности металлов [10]. В работе [11] динамическое деформационное старение было названо одним из возможных процессов, с помощью



**Рис. 1.** Инженерные диаграммы растяжения образцов армко-железа, деформированных при комнатной температуре. Также приведены карты распределения локальных деформаций по поверхности образца, облученного до 0.006 сна, полученные методом DIC. Каждой карте соответствует точка на инженерной кривой. Красной стрелочкой обозначено место разрыва. Пятна в области шейки – зоны с высокой локальной деформацией и низкой контрастностью изображений.

которого можно будет контролировать пластичность аустенитных сталей при повышенных температурах.

В настоящей работе приведены результаты экспериментов по изучению влияния нейтронного облучения и температуры растяжения на физико-механические свойства армко-железа, деформированного в диапазоне температур проявления эффекта “синеломкости” 20–325°C.

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовали технически чистое железо (Fe – осн., 0.04C, 0.06Si, 0.017Cr, 0.017Mn, 0.038P). Эксперименты проводили на плоских образцах в форме двойной лопатки с размерами рабочей части 10 × 3.5 × 0.35 мм, отожженных в вакууме при 950°C, 30 мин. Облучение нейтронами до трех различных повреждающих доз: 0.006, 0.02 и 0.06 смещений на атом (сна), проводили в активной зоне реактора ВВР-К (Алматы, Казахстан), тепловая мощность которого 6 МВт, а температура облучения <80°C [12, 13].

Механические испытания на одноосное растяжение со скоростью 0.5 мм/мин ( $8.3 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ) необлученных и облученных образцов проводили при температурах 20–325°C с использованием жесткой разрывной машины “Instron-1195”. Перед началом деформирования образцы выдерживали при температуре испытания 8 мин.

В результате растяжения определяли напряжение ( $\sigma$ ), относительное удлинение ( $\delta_{\text{отн}}$ ) и оста-

точное относительное удлинение ( $\delta_{\text{ост}}$ ), которое вычисляли путем вычитания из  $\delta_{\text{отн}}$  упругой составляющей.

Для исследования процессов локализации деформации в облученных образцах применяли методику корреляции цифровых изображений (DIC) [14, 15]. Данный метод не зависит от природы тестируемого материала и позволяет исследовать локальные деформационные характеристики твердых тел, строить “истинные” кривые. На образец промашленным распылителем наносили контрастный паттерн. В процессе деформации без остановки разрывной машины образец фотографировали 18-мегапиксельной цифровой фотокамерой CANON EOS 600D. Полученные снимки затем обрабатывали с использованием свободного программного обеспечения DICe (Digital image correlation engine) [16, 17]. Результатом расчета являются карты распределения локальных деформаций по поверхности образца.

Исследование структуры проводили на просвечивающем электронном микроскопе “Jeol JEM 100CX” и оптическом микроскопе “Neophot-2”. ПЭМ-объекты представляли собой диски Ø3 мм, выбитые из деформированных образцов и утоненные в электролите (20% HClO<sub>4</sub> + 80% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH при  $U = 12\text{--}16 \text{ В}$ ,  $I = 16\text{--}18 \text{ мА}$ ) до появления сквозного отверстия. Расчет плотности дислокаций проводили по электронно-микроскопическим фотографиям с помощью метода секущих [18], в котором в качестве набора секущих линий использовали прямоугольную сетку:

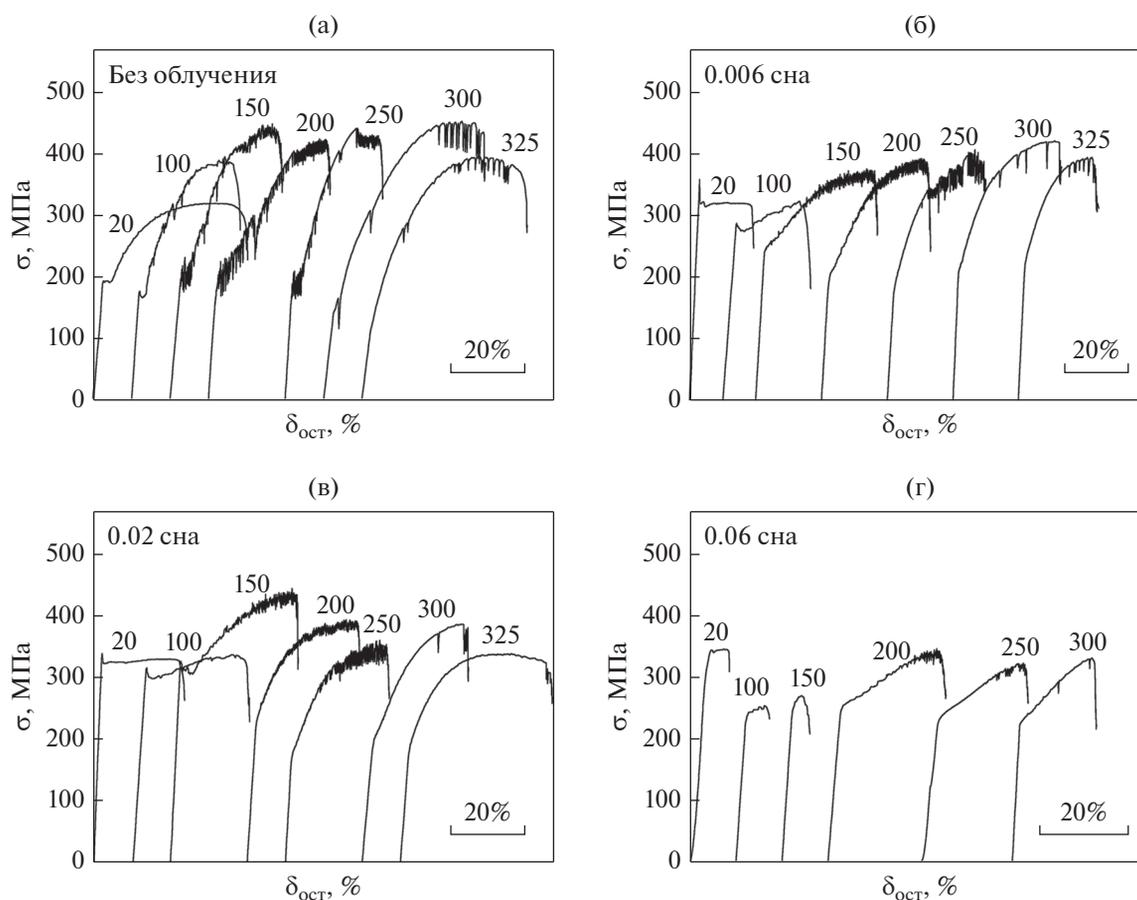
$$\rho_d = \frac{M_a}{h} \left( \frac{N_{L1}}{L_1} + \frac{N_{L2}}{L_2} \right), \quad (1)$$

где  $M_a$  – увеличение снимка;  $h$  – толщина образца;  $N_{L1}$ ,  $N_{L2}$  – число пересечений дислокациями горизонтальных и вертикальных линий с длинами  $L_1$  и  $L_2$  соответственно.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены типичные инженерные диаграммы необлученных и облученных нейтронами образцов армко-железа, деформированных при комнатной температуре.

Диаграммы необлученных образцов железа содержат небольшой “зуб” и площадку текучести, характерные для материалов с ОЦК-решеткой. Деформация на этой стадии не является однородной и развивается путем перемещения по образцу одной или нескольких полос Чернова–Людерса. После облучения до 0.006 сна зуб текучести сильно увеличился – верхний предел текучести стал равен 360 МПа, в то время как временное сопротивление разрушению осталось на уровне 315–320 МПа. Относительное удлинение снизилось

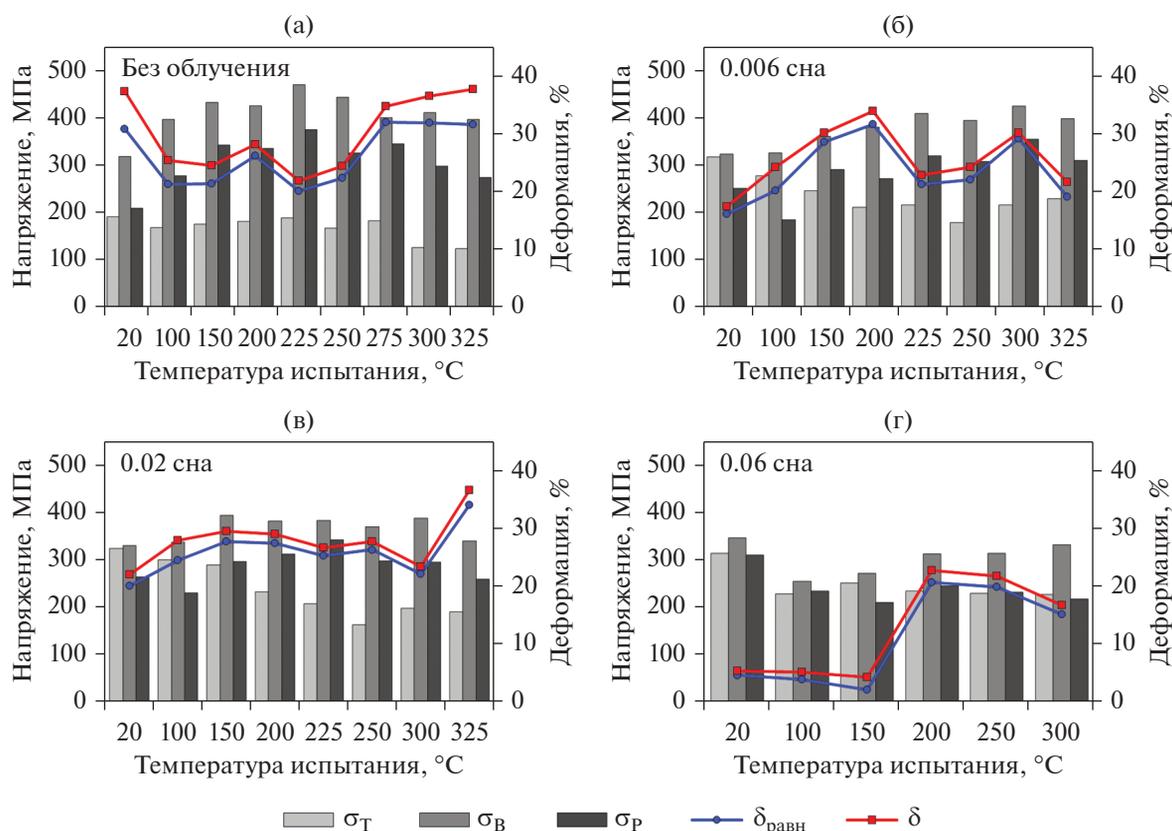


**Рис. 2.** Типичные инженерные диаграммы образцов армко-железа, необлученных (а) и облученных нейтронами до 0.006 (б), 0.02 (в), 0.06 сна (г), деформированных при повышенных температурах. Цифры у кривых – температура испытания в градусах Цельсия. Для наглядности кривые сдвинуты по шкале деформаций.

почти вдвое с 37 до 17% соответственно. Увеличение дозы облучения в 10 раз, до 0.06 сна, привело к исчезновению зуба текучести и некоторому росту величины предела прочности до 345 МПа. При этом относительное удлинение уменьшилось катастрофически – до 5.2%. Изменился и внешний вид диаграмм: появилась длинная площадка текучести, после которой начинается стадия образования шейки. Область равномерного деформационного упрочнения, которая характеризуется монотонно увеличивающейся нагрузкой, исчезла, на кривых “нагрузка–деформация” фиксируется плато. Для исследования особенностей протекания деформации на этой стадии методом DIC были получены карты распределения локальных деформаций по поверхности образца, облученного до 0.006 сна (рис. 1). Видно, что пластическая деформация сразу после достижения предела текучести сосредотачивается в одном сечении образца. После прохождения по рабочей области деформационной волны в этом же сечении образует шейка и происходит разрушение.

Повышение температуры испытания ведет к отжигу радиационных дефектов. В результате при 100°C “зуб” текучести становится меньше, а при дальнейшем повышении температуры растяжения, исчезает. Изменяется и общий вид диаграмм (рис. 2). Предел текучести становится меньше, чем предел прочности, в результате между ними появляется область кривой, на которой регистрируется монотонный рост нагрузки.

На диаграммах растяжения необлученного армко-железа уже при 100°C проявляется эффект Портевена–Ле Шателье в виде многочисленных срывов нагрузки, зубчатости. В этот момент на полированной поверхности металла отчетливо видны деформационные полосы. Увеличение температуры растяжения до 200°C приводит к усилению эффекта ПЛШ – исчезают малоамплитудные срывы нагрузки, зубчатость становится сильной и регулярной. Сами зубчики проявляются на кривых только по достижении некоторой степени деформации, значение которой растёт с увеличением температуры испытания.



**Рис. 3.** Температурные зависимости характеристик прочности и пластичности армко-железа, необлученного (а) и облученного нейтронами в реакторе ВВР-К до 0.006 (б); 0.02 (в); 0.06 сна (г).

Высокоамплитудная зубчатость, которая отчетливо видна на кривых необлученного армко-железа, деформированного при 150–200°C, непосредственно после начала пластического течения, отсутствует на образцах, облученных нейтронами. На диаграммах образцов, облученных до 0.006 и 0.02 сна, отмечается интенсивная зубчатость на участках в районе предела прочности. ДДС в этих образцах приводит к значительному дополнительному упрочнению материала, которое более заметно в образцах, облученных до 0.02 сна и деформированных при температуре 150°C. Увеличение температуры до 300°C приводит почти к полному исчезновению зубчатости в этих образцах. Высокодозное облучение также подавляет эффект Портевена–Ле Шателье: небольшие области с малоамплитудной зубчатостью регистрируются только при температурах 200–250°C.

Были определены типы зубчатости согласно классификации Родригеса [4], которые присутствовали на деформационных кривых армко-железа. С ростом температуры испытания и деформации зубчатость типа А переходит в зубчатость типа В, а затем – типа С. Эта зависимость сохраняется, как для необлученного, так и для облу-

ченного армко-железа. Зубчатость типа D и E на диаграммах исследуемых материалов не наблюдалась.

Температурные зависимости характеристик прочности и пластичности необлученного и облученного армко-железа приведены на рис. 3. Отжиг слабых барьеров Орована, таких как скопления точечных дефектов и кластеров, в процессе нагрева образцов до начала испытания, а также увеличение подвижности атомов, привели к плавному снижению предела текучести облученных материалов в диапазоне  $T_{\text{исп}} = 20\text{--}250^\circ\text{C}$ . Этот эффект в необлученных образцах армко-железа не наблюдается (рис. 3а). Увеличение подвижности дислокаций с ростом температуры, по-видимому, эффективно компенсируется дополнительным упрочнением, проявляющимся в виде высокоамплитудных срывов нагрузки в районе предела текучести. Эта гипотеза подтверждается тем, что значительное падение  $\sigma_T$  необлученного армко-железа наблюдается при температуре 300°C, когда зубчатость в районе предела текучести исчезает.

Динамическое деформационное старение привело к увеличению предела прочности необлученного армко-железа. С ростом повреждающей дозы

величина этого эффекта снижается из-за подавления ДДС. Предел прочности материала, облученного до 0.06 сна, в диапазоне проявления эффекта ПЛШ 200–300°C сопоставим с величиной  $\sigma_B$  при комнатной температуре. Напряжение разрушения исследуемых материалов меньше предела прочности на 20–30% и находится от него в прямой зависимости.

На диаграммах температурной зависимости остаточного равномерного и полного удлинения необлученного армко-железа (рис. 3а) присутствует заметный прогиб в области активного протекания ДДС.

Наименьшая пластичность необлученного армко-железа была зарегистрирована при 225°C. На деформационных кривых при этой температуре наблюдался переход от интенсивной зубчатости типа В к зубчатости типа С. Примечательно, что при относительно высоких температурах >250°C наблюдался значительный рост характеристик пластичности до уровня, соответствующего деформации при комнатной температуре, который сопровождался редкими и высокоамплитудными срывами нагрузки ниже уровня кривой нагружения (тип С).

Равномерное и полное удлинение облученного нейтронами до 0.02 и 0.06 сна армко-железа непрерывно увеличиваются с ростом температуры. Таким образом, нейтронное облучение подавляет не только ДДС, но также и негативные эффекты с ним связанные, такие как “синеломкость”. Это, по-видимому, является одним из очень немногих положительных эффектов, которое оказывает нейтронное облучение на конструкционные материалы [19]. Радиационное охрупчивание наблюдалось в железе, облученном до 0.06 сна. Резкий рост пластичности с увеличением температуры, видимо, связан с преодолением критической температуры хрупко-вязкого перехода, которая в материалах с ОЦК-решеткой может значительно увеличиться после облучения.

Механические свойства облученных металлов во многом определяются сформировавшейся в результате радиационного воздействия дефектной структурой. В матрице армко-железа, облученного нейтронами до 0.02 сна (рис. 4), наблюдаются мелкие комплексы радиационных дефектов размером не более 3–5 нм, которые создают на изображении в светлом поле “black-dot” контраст. На краевых дислокациях происходит локализация атмосфер Коттрелла (С, N и пр.), которые образуют в процессе нейтронного облучения предвыделения в виде круглых темных пластинок. Примесные атомы оседают также на скоплениях радиационных дефектов, что делает последние заметными в темном поле и позволяет оценить их плотность —  $10^{15}$ – $10^{16}$  см<sup>-3</sup>. Сегрегация атмосфер Коттрелла на дефекты радиационной

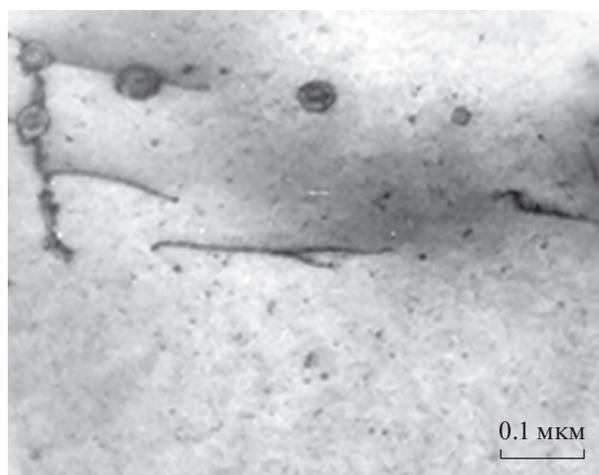


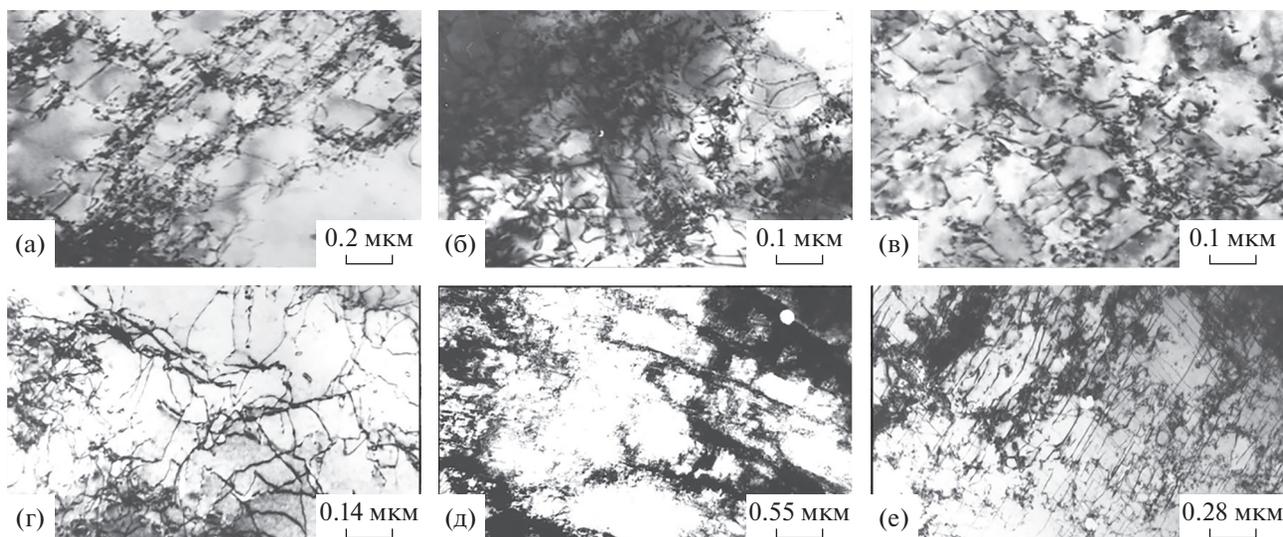
Рис. 4. Структура армко-железа, облученного нейтронами до 0.02 сна, до деформации.

природы может вызвать дополнительное упрочнение в процессе пластической деформации, а также подавить динамическое деформационное старение при повышенных температурах испытания.

Подавление динамического деформационного старения в результате облучения малыми дозами нейтронов наблюдали ранее, например в работе [20]. Радиационно-индуцированные дефекты, такие как вакансии и междоузельные атомы, взаимодействуют с легкими примесными атомами и образуют с ними комплексы. В результате чего концентрация примесных атомов в растворе падает и вероятность проявления ДДС в облученном состоянии становится ниже, чем в необлученном. При достижении определенного уровня дефектов радиационной природы возможно получение такого состояния материала, при котором он не будет испытывать ДДС. Следует отметить, что в настоящей работе не удалось достигнуть подобного состояния для технически чистого железа.

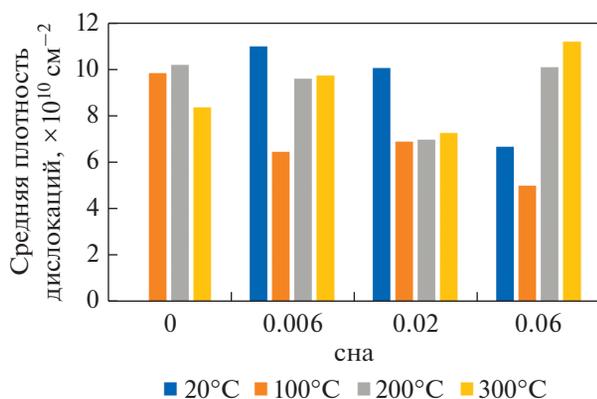
На рис. 5 представлены ПЭМ-изображения структуры армко-железа после механических испытаний. Эволюция дислокационной структуры в процессе деформации пластичных металлов обычно развивается в несколько стадий: от отдельных дислокаций до их скоплений, образований сетчатой, клубковой и ячеистой дислокационной структуры (ДС) [18]. При деформации армко-железа за пределами интенсивного локализованного течения наблюдаются все вышеперечисленные стадии структурных изменений. Однако увеличение температуры испытания необлученного материала приводит к сокращению числа реализуемых стадий в процессе растяжения в результате преждевременной локализации, обусловленной “синеломкостью”.

Вблизи шейки образцов, деформированных при  $T_{исп} = 100^\circ\text{C}$ , преобладает ячеистая ДС с ли-



**Рис. 5.** Микроструктура необлученного (а–в) и облученного до 0.02 сна (г–е) железа, деформированного при температурах 100 (а, г), 200 (б, д) и 300°C (в, е).

нейным размером ячеек 0.2–0.4 мкм (рис. 5а). При  $T_{исп} = 200^\circ\text{C}$  доминирующий тип дислокационной структуры – сетчато-ячеистый, а в отдельных зернах наблюдаются немногочисленные области ячеистой структуры (рис. 5б). При  $T_{исп} = 300^\circ\text{C}$  и выше отмечаются области локализованной деформации с выраженной “симметричной” ячеистой ДС (рис. 5в), наблюдается небольшое количество небольших дислокационных петель, диаметром 3–20 нм, которые вызывают дополнительное упрочнение материала при высокотемпературной деформации и образуются, вероятнее всего, из-за схлопывания дислокационных диполей в плоскостях скольжения. Плотность дислокаций, определенная по формуле (1), меняется в интервале  $5 \times 10^{10} - 1.2 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$  (рис. 6). Увеличение температуры испытаний до 200°C приводит



**Рис. 6.** Средняя плотность дислокаций необлученного и облученного нейтронами армко-железа после деформации при разных температурах.

к некоторому росту плотности дислокаций в необлученном железе. Минимальное значение средней плотности дислокаций наблюдалось в образцах, деформированных при температуре 150°C.

С ростом температуры испытания для облученного нейтронами армко-железа число реализуемых стадий эволюции дислокационной микроструктуры может, напротив, вырасти: от однородной сетчатой при  $T_{исп} = 20^\circ\text{C}$  до сетчато-ячеистой при  $T_{исп} > 100^\circ\text{C}$ . Таким образом, увеличение температуры способствует облегчению преодоления дислокациями барьеров радиационно-деформационной природы.

Во всех исследованных образцах, вне зависимости от дозы облучения и степени деформации, существуют области, где возможности дислокационного скольжения не исчерпаны. Плотность дислокаций в них может быть в несколько раз ниже плотности дислокаций в областях с более высокой степенью локализации деформации.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовали влияние нейтронного облучения на процесс динамического деформационного старения в технически чистом железе. Необлученные и облученные образцы деформировали растяжением в диапазоне температур 20–325°C со скоростью  $8.3 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Обнаружен эффект повышения пластичности и подавления процесса ДДС в армко-железе, облученном нейтронами. Данный факт объясняется формированием сложных комплексов, содержащих примесные атомы и радиационные дефекты, которые способствуют очистке матрицы материала от атомов внедрения, в результате чего снижается плотность атмосфер

Коттрелла и облегчается движение дислокаций. ПЭМ исследование микроструктуры необлученного армко-железа показало, что увеличение температуры испытания приводит к сокращению числа реализуемых структурных стадий в процессе растяжения, в то время как после нейтронного облучения наблюдается обратная ситуация. Это свидетельствует о том, что увеличение температуры способствует облегчению преодоления дислокациями барьеров радиационно-деформационной природы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан (Грант № AP08052488).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бабич В.К., Гуль Ю.П., Долженков И.Е.* Деформационное старение стали. М.: Металлургия, 1972. 320 p.
2. *Alomari A.S.* Serrated yielding in austenitic stainless steels // *Mater. High Temperat.* 2021. V. 38. № 4. P. 222–236.
3. *McCormick P.G.* Theory of flow localisation due to dynamic strain ageing // *Acta Metal.* 1988. V. 36. № 12. P. 3061–3067.
4. *Rodriguez P.* Serrated plastic flow // *Bull. Mater. Sci.* 1984. V. 6. № 4. P. 653–663.
5. *Cai M.C., Niu L.S., Yu T., Shi H.J., Ma X.F.* Strain rate and temperature effects on the critical strain for Portevin–Le Chatelier effect // *Mat. Sci. Eng: A.* 2010. V. 527. № 20. P. 5175–5180.
6. *Jacobs T.R., Matlock D.K., Findley K.O.* Characterization of localized plastic deformation behaviors associated with dynamic strain aging in pipeline steels using digital image correlation // *Int. J. Plasticity.* 2019. V. 123. P. 70–85.
7. *Hong S.-G., Lee S.-B.* The tensile and low-cycle fatigue behavior of cold worked 316L stainless steel: influence of dynamic strain aging // *Int. J. Fatigue.* 2004. V. 26. № 8. P. 899–910.
8. *Li C.-C., Leslie W.C.* Effects of dynamic strain aging on the subsequent mechanical properties of carbon steels // *Metall Mater Trans A.* 1978. V. 9. № 12. P. 1765–1775.
9. *Singh S.K., Mahesh K., Gupta A.K.* Prediction of mechanical properties of extra deep drawn steel in blue brittle region using Artificial Neural Network // *Mater. & Design (1980–2015).* 2010. V. 31. № 5. P. 2288–2295.
10. *Was G.S.* Fundamentals of Radiation Materials Science: Metals and Alloys. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2007.
11. *Meric de Bellefon G., van Duysen J.C.* Tailoring plasticity of austenitic stainless steels for nuclear applications: Review of mechanisms controlling plasticity of austenitic steels below 400°C // *J. Nucl. Mat.* 2016. V. 475. P. 168–191.
12. *Sairanbayev D.S., Koltochnik S.N., Shaimerdenov A.A., Tulegenov M.Sh., Kenzhin Y.A., Tsuchiya K.* Time History of Performance Parameters of WWR-K Reactor during Gradual Replacement of the Water Reflector by a Beryllium One // *Russian Physics J.* 2021. V. 63. № 12. P. 2165–2177.
13. *Nazarov K.M., Muhametuly B., Kenzhin E.A., Kichanov S.E., Kozlenko D.P., Lukin E.V., Shaimerdenov A.A.* New neutron radiography and tomography facility TITAN at the WWR-K reactor // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment.* 2020. V. 982. P. 164572.
14. *Pan B.* Digital image correlation for surface deformation measurement: historical developments, recent advances and future goals // *Meas. Sci. Technol.* 2018. V. 29. № 8. P. 082001.
15. *Pan B., Qian K., Xie H., Asundi A.* Two-dimensional digital image correlation for in-plane displacement and strain measurement: a review // *Meas. Sci. Technol.* 2009. V. 20. № 6. P. 062001.
16. *Turner D.Z.* Digital Image Correlation Engine (DICE) Reference Manual, Sandia Report: SAND2015-10606 O. 2015.
17. *Turner D.Z.* An Overview of the Virtual Strain Gauge Formulation in DICE, Sandia Report: SAND2018-5463R. 2018.
18. *Цай К.В.* Микроструктурные особенности радиационного повреждения и связанных с ним макрохарактеристик распухания и упрочнения аустенитных сталей, облучавшихся в реакторах БН-350 и ВВР-К // Дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07. Институт ядерной физики. Алматы. 2010. 242с.
19. *Murty K.L.* Is neutron radiation exposure always detrimental to metals (steels)? 5954 // *Nature.* 1984. V. 308. № 5954. P. 51–52.
20. *Charit I., Murty K.L.* Effect of Radiation Exposure on the Hall–Petch Relation and Its Significance on Radiation Embrittlement in Iron and Ferritic Steels // *Trans. SMiRT 19.* Toronto, 2007. P. D03/3.

---

---

ПОПРАВКА

---

---

**ПОПРАВКА К СТАТЬЕ**

DOI: 10.31857/S0015323022020115

В статье В. В. Яшин, Е. В. Арышенский, А. М. Дриц, Ф. В. Гречников, А. А. Рагазин, В. Е. Баженов “ВЛИЯНИЕ СКАНДИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ СПЛАВА СИСТЕМЫ Al–Cu–Mn–Mg–Hf–Nb”, опубликованной в № 10, т. 122, 2021 года, состав авторов следует читать В. В. Яшин<sup>a, \*</sup>, Е. В. Арышенский<sup>a</sup>, А. М. Дриц<sup>a</sup>, Ф. В. Гречников<sup>b, c</sup>, А. А. Рагазин<sup>a</sup>, В. Е. Баженов<sup>d</sup>.

**ВЛИЯНИЕ СКАНДИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ СПЛАВА  
СИСТЕМЫ Al–Cu–Mn–Mg–Hf–Nb**

© 2021 г. В. В. Яшин<sup>a, \*</sup>, Е. В. Арышенский<sup>b</sup>, А. М. Дриц<sup>a</sup>, Ф. В. Гречников<sup>b, c</sup>,  
А. А. Рагазин<sup>a</sup>, В. Е. Баженов<sup>d</sup>

<sup>a</sup>АО “Арконик СМЗ”, Самара, 443051 Россия

<sup>b</sup>Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, 443086 Россия

<sup>c</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Самарский федеральный исследовательский центр Российской академии наук, Самара, 443001 Россия

<sup>d</sup>Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, 119049 Россия

\*e-mail: Vasilij.Yashin@arconic.com

---

---

**ПОПРАВКА**

---

---

**ПОПРАВКА К СТАТЬЕ**

DOI: 10.31857/S0015323022020127

В статье М. А. Ашраф, А. Салман, М. У. Манзур, А. Фарук “Влияние золь-гель-метода герметизации на коррозионную стойкость плазменно напыленных покрытий WC–12% Co”, опубликованной в № 11, т. 122, 2021 года, дату поступления в редакцию следует читать – 11.03.2021 г.

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

© 2021 г. М. А. Ашраф<sup>а</sup>, А. Салман<sup>а</sup>, М. У. Манзур<sup>а, \*</sup>, А. Фарук<sup>а</sup>

<sup>а</sup> *Институт металлургии и материаловедения, Университет Пенджаба, Лахор, 54590 Пакистан*

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

Поступила в редакцию 11.03.2021 г.

После доработки 14.06.2021 г.

Принята к публикации 24.06.2021 г.

Ссылку 19 следует читать: 19. ASTM C20-00, Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water, Am. Soc. Test. Mater. **C20-00**, 1–3 (2015).

---

---

**ПОПРАВКА**

---

---

**ПОПРАВКА К СТАТЬЕ**

**DOI:** 10.31857/S0015323022020139

В статье Д. Ю. Василенко, А. В. Шитов, Д. Ю. Братушев, К. И. Подкорытов, В. С. Гавико, О. А. Головня, А. Г. Попов “Магнитные гистерезисные свойства и микроструктура высокоэнергоемких магнитов (Nd,Dy)–Fe–В с низким содержанием кислорода”, опубликованной в № 12, т. 122, 2021, на странице 1263 следует читать предложение “Межоперационную транспортировку порошка на всех этапах, начиная со струйного измельчения и заканчивая спеканием, производили в стальном герметичном контейнере, заполненном инертным газом с содержанием кислорода не более 0.001 вес. % (ppm).”