

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.21'25:539.89

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МАГНИТНУЮ СТРУКТУРУ НЕРАВНОВЕСНЫХ СПЛАВОВ Au–Co

© 2024 г. Т. П. Толмачев^{a,*}, И. А. Морозов^b, Д. А. Шишкин^a, С. А. Петрова^c,
Е. А. Толмачева^{a,d}, В. П. Пилюгин^a

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

^bИнститут механики сплошных сред УрО РАН, ул. Королева, 1, Пермь 614013

^cИнститут металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург 6200016

^dУральский государственный горный университет, ул. Куйбышева, 30, Екатеринбург 620144

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

Поступила в редакцию 08.06.2024 г.

После доработки 10.09.2024 г.

Принята к публикации 17.09.2024 г

Представлены результаты исследования магнитной структуры неравновесного сплава золото–кобальт, полученного методом кручения под давлением в различных термомеханических условиях по температуре и величине деформации. Фазовый анализ синтезированных образцов показал, что после 10 оборотов наковальни при 300 К происходит неполное растворение кобальта в матрице золота, тогда как такая же сдвиговая деформация при температуре 80 К приводит к полному растворению кобальта с формированием двух твердых растворов с различным содержанием кобальта. Методом магнитной атомно-силовой микроскопии показано, что в образцах после механосинтеза при 300 К наблюдается полосовая доменная структура, не наблюдающаяся в образцах после криодеформации. Вибрационная магнитометрия синтезированных образцов выявила, что с ростом величины сдвиговой деформации и с уменьшением температуры механосинтеза намагниченность насыщения уменьшается.

Ключевые слова: кручение под давлением, неравновесные твердые растворы, магнитная структура

DOI: 10.31857/S0015323024110117, **EDN:** ILWXJK

ВВЕДЕНИЕ

Среди всех методов интенсивной пластической деформации кручение под квазигидростатическим давлением обладает рядом преимуществ, в частности, позволяет получать неравновесные сплавы из несмешиваемых элементов в консолидированном виде [1, 2]. При всей полноте исследований процессов интенсивной пластической деформации влияние термомеханических условий механосинтеза на закономерности формирования структуры и функциональные свойства неравновесных сплавов систем из нерастворимых элементов нуждается в дополнительном изучении. В настоящей работе в качестве такой системы используется система Au–Co [3, 4].

Выбранные металлы имеют нулевую взаимную растворимость при комнатной температуре,

обладают существенным различием физико-механических параметров, в том числе размеров атомов, а система Au–Co характеризуется положительной энтальпией смешения. Сплавы компонентов этой системы, синтезированные методами электроосаждения, быстрой закалкой из расплава или газofазным осаждением, обладают гигантским магнитосопротивлением, обусловленным упорядоченной структурой анизотропных наночастиц Co в немагнитной матрице [3, 5]. Тонкие пленки Au–Co, полученные магнетронным напылением и представляющие собой аморфный сплав Au и Co с включенными в него наночастицами кобальта, интересны с точки зрения их магнитных, магнитооптических и каталитических свойств [6]. Механически сплавы данной системы были получены авторами настоящей статьи, которые установили формирование пересыщенных твердых растворов Au–Co при

механосинтезе методом кручения под высоким квазигидростатическим давлением [7, 8].

Цель настоящей работы — изучение особенностей магнитной структуры бинарных сплавов системы элементов ограниченной растворимости Au—Co, синтезированных кручением под высоким квазигидростатическим давлением в различных термомеханических условиях. Для исследования магнитной структуры неравновесных сплавов, полученных кручением под давлением, впервые применяется метод атомно-силовой микроскопии с использованием ферромагнитных зондов или магнитной силовой микроскопии (МСМ). Метод МСМ позволяет получить информацию о пространственном распределении магнитной компоненты материала на масштабах от единиц до нескольких десятков и сотен микрон. За последние десять лет разработаны методики получения достоверной информации о магнитной структуре магнетиков, достигающие при этом субмикронного разрешения [9, 10]. Данные МСМ сопоставлены с результатами вибрационной магнитометрии, что позволило проследить закономерности формирования магнитного отклика синтезированных образцов как на микромасштабном уровне, так и на масштабах образца в целом.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Сплавы исходно эквиатомного состава Au—Co синтезировали методом кручения под высоким квазигидростатическим давлением, подробно описанным в [7, 8]. В работе использовали стальные наковальни Бриджмена с диаметром контактных площадок 10 мм. Величина квазигидростатического давления для всех образцов составляла 4 ГПа. Была получена серия образцов, синтезированных при 1 и 10 оборотах наковальни, что соответствует величине истинной деформации 6.2 и 8.5. Величину деформации рассчитывали по формуле для истинной деформации, учитывающей сдвиговую деформацию на половине радиуса и деформацию осадки [7, 8].

Механосинтез проводили при двух температурах: 300 и 80 К. В случае криодеформации наковальни Бриджмена полностью погружали в резервуар с жидким азотом [8].

Синтезированные образцы механически полировали на тканевых дисках с алмазными суспензиями различной градации до 1 мкм. Далее одну часть каждого образца использовали для рентгеновской дифрактометрии, а две других — для измерения объемной намагниченности методом вибрационной магнитометрии и ис-

следования магнитной структуры на микромасштабном уровне методом МСМ.

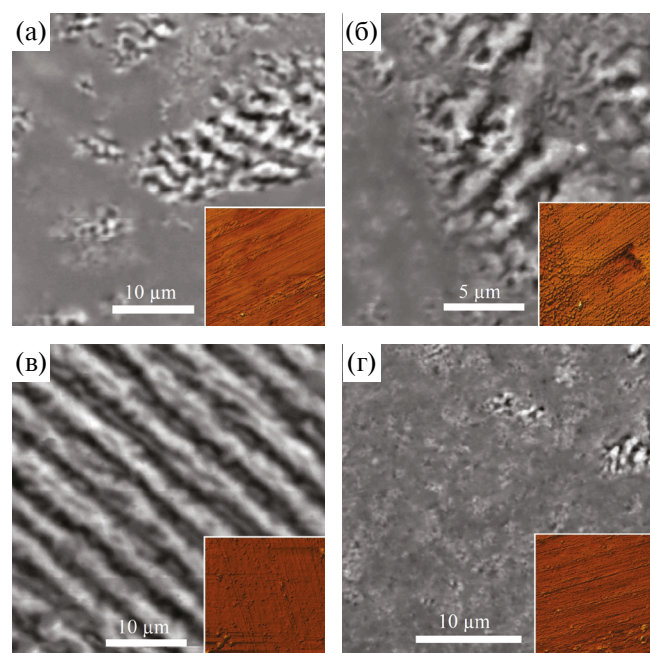
МСМ-измерения проводили на атомно-силовом микроскопе Ntegra Prima (NT-MDT B.V.) в полуконтактном двухпроходном режиме: на первом проходе зонд сканирует линию рельефа с заданной амплитудой A раскачки балки; обратная связь поддерживает амплитуду свободного конца кантилевера постоянной. Затем зонд отводится от поверхности на расстояние dZ и второй раз проходит по ранее полученному профилю с амплитудой раскачки $A/2$; обратная связь при этом выключена, прибор регистрирует изменения фазы и амплитуды колебаний под действием магнитных взаимодействий с материалом образца [10]. Использовали зонды с магнитным покрытием MFM01 с калиброванным радиусом острия 25 нм, жесткостью балки 2.3 нН/нм и чувствительностью измерения амплитуды 1.39 нм/нА. В экспериментах задавали $A = 0.2$ нА, $dZ = 100$ нм или 50 нм для представительных (40×40 мкм) областей и детальных (10×10 мкм) участков рельефа соответственно. Для каждого синтезированного сплава сканировали не менее 7 областей в различных частях образца.

Измерения объемных магнитных свойств механически синтезированных сплавов проводили на вибрационном магнитометре на электромагните с водяным охлаждением 7407 VSM (Lake Shore Cryotronics), позволяющим регистрировать магнитный момент материала с чувствительностью до 10^{-7} эме. Кривые намагничивания снимали при комнатной температуре, магнитное поле изменяли от 0 до 17 кЭ, частота и амплитуда вибрации 82 Гц и 1.5 мм, соответственно. Съемку производили в продольном магнитном поле, т.е. при ориентации нормали к плоскости образца параллельно вектору магнитной индукции. Кривые намагничивания нормировали на соответствующую величину намагниченности насыщения M_s , определенной при максимальном приложенном поле 17 кЭ.

Фазовый состав образцов определяли на основе рентгенофазового анализа (дифрактометр D8 Advance, съемка в бескислородной атмосфере в экспериментальной ячейке, Cu—K α -излучение, позиционно-чувствительный детектор VANTEC) с использованием программного пакета DIFFRACplus: EVA и базы данных международного центра дифракционных данных PDF4+ ICDD. Количественный фазовый анализ проводили методом Ритвельда с использованием программного пакета DIFFRACplus: TOPAS. Содержание кобальта в твердых растворах определяли по концентрационной зависимости параметров элементарной ячейки, построенной по данным Базы данных ICDD PDF 4+.

Таблица 1. Фазовый состав образцов, синтезированных в различных термомеханических условиях; N — число оборотов наковальни, RT и LN — температура механосинтеза 300 и 80 К соответственно

	Au, вес. %	Co (beta), вес. %	Au–Co-твердый раствор, вес. %
$N1 RT$	39	16	$Au_{0.95}Co_{0.05}$ 45
$N10 RT$	24	9	$Au_{0.88}Co_{0.12}$ 67
$N1 LN$	49	14	$Au_{0.94}Co_{0.06}$ 37
$N10 LN$	9	0	$Au_{0.78}Co_{0.22}$ 71 $Au_{0.86}Co_{0.14}$ 20

**Рис. 1.** МСМ-изображения образцов, синтезированных при 1 (а, б) и при 10 (в, г) оборотах наковальни при комнатной температуре (а, в) и при температуре жидкого азота (б, г). На внутренних рисунках показаны топографические карты соответствующих областей.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Фазовый состав синтезированных образцов представлен в табл. 1. Обнаружено, что в результате механосинтеза при 300 К образцы представляют собой трехкомпонентную смесь золота, низкотемпературной модификации кобальта и их твердого раствора; с увеличением сдвиговой деформации растет как доля твердого раствора Au–Co, так и концентрация кобальта в твердом растворе. Криодеформация на 10 оборотов наковальни приводит к полному растворению кобальта и формированию двух твердых растворов, различных по его содержанию: $Au_{0.78}Co_{0.22}$ и $Au_{0.86}Co_{0.14}$.

На рис. 1 представлены типичные карты изменения фазы колебаний кантилевера, обусловленные магнитным взаимодействием зонда с материалом образца, для сплавов, синтези-

рованных в различных термомеханических условиях. На ранних этапах механосплавления как при 300, так и при 80 К картины магнитной структуры довольно схожи: наблюдаются крупные области с магнитными доменами (частицы кобальта) в немагнитной матрице на основе золота (рис. 1а, б). Имеются свидетельства процессов фрагментации частиц кобальта.

При больших степенях деформации термомеханические условия обработки исходных Au–Co заготовок приводят к существенному изменению пространственного распределения ферромагнитной компоненты. В частности, после 10 оборотов наковальни при температуре 300 К наблюдается полосовая доменная структура (рис. 1в), не наблюдающаяся после такой же деформации при температуре 80 К (рис. 1г). При этом формирование полосовой структуры происходит на масштабах, существенно больших исходных размеров ферромагнитных частиц кобальта, и наблюдается во всех сканированных областях. На МСМ-картах, соответствующих криодеформации на 10 оборотов наковальни, наблюдаются мелкомасштабные ферромагнитные структуры с неконтрастными границами (рис. 1г).

Поскольку контраст на МСМ-изображениях определяется магнитным взаимодействием ферромагнитного слоя на поверхности зонда с магнитной компонентой в материале образца, то, сопоставляя полученные изображения с результатами рентгеновского фазового анализа, можно заключить, что магнитный контраст на изображениях (рис. 1г) соответствует двум твердым растворам Au–Co, различным по концентрации кобальта. Сопоставление полученных МСМ-изображений со структурными элементами, в частности, с размерами областей когерентного рассеяния и размером зерна в твердом растворе, является предметом дальнейших исследований.

Результаты вибрационной магнитометрии синтезированных образцов представлены на рис. 2. Для сплавов, полученных при одном обороте наковальни, кривые намагничивания имеют схожий вид для обеих температур механосинтеза, тогда как для сплавов, синтезированных при больших сдви-

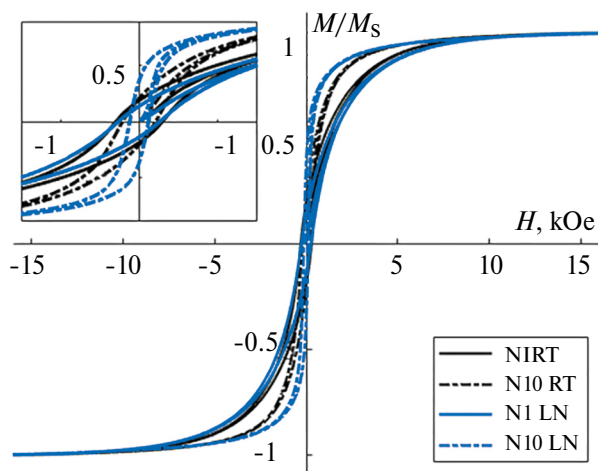


Рис. 2. Кривые намагничивания для неравновесных сплавов Au–Co, синтезированных при температуре 300 К (черным) и температуре 80 К (синим) при 1 и 10 оборотах наковальни.

говых деформациях (число оборотов наковальни $N=10$), кривые намагничивания в продольном магнитном поле становятся более прямоугольными и площадь петли гистерезиса уменьшается.

При этом обнаружено, что для обеих температур механосинтеза с ростом сдвиговых деформаций намагниченность насыщения M_s уменьшается. Так для температуры механосинтеза 300 К величина M_s меняется от 33.8 до 31.4 эме/г для 1 и 10 оборотов наковальни, соответственно. В случае криодеформации величина M_s меняется от 32.8 до 30.0 эме/г для 1 и 10 оборотов наковальни, соответственно.

Среди синтезированных сплавов Au–Co наибольшей остаточной намагниченностью и способностью к перемагничиванию при наименьшем внешнем поле обладает сплав после криодеформации. Однако необходимо отметить, что параметры, используемые для описания кривых намагниченности, т.е. соответствующие объемным магнитным свойствам материала, не отражают различие в магнитной структуре твердых растворов. В связи с вышесказанным использование метода МСМ для визуализации магнитной структуры неравновесных сплавов позволяет получить качественно новую информацию о полноте протекания фазовых превращений в бинарных системах, содержащих ферромагнитную компоненту, и полученных методом кручения под высоким квазигидростатическим давлением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате механосинтеза методом кручения под высоким квазигидростатическим давлением на 1 оборот наковальни при температурах

300 и 80 К были получены сплавы, содержащие ГЦК-твердый раствор Au–Co, а также фазы Au и ГПУ-Co. Метод МСМ выявил области магнитной доменной структуры размером до нескольких десятков микрон.

Увеличение числа оборотов наковальни до 10 при 300 К приводит к увеличению доли Co в составе твердого раствора и доли самого твердого раствора в составе сплава, но не приводит к полному растворению кобальта в матрице золота. Методом МСМ выявлены полосовые доменные структуры, сформированные на масштабах, существенно больших размеров исходных частиц кобальта.

Механосинтез при 10 оборотах наковальни при 80 К приводит к полному растворению кобальта в матрице золота и формированию двух твердых растворов с различным содержанием кобальта. Магнитная структура такого сплава, визуализированная методом МСМ, существенно отличается от таковой для сплава, полученного при комнатной температуре, и представляет собой мелкомасштабные структуры с неконтрастными границами.

Вибрационная магнитометрия синтезированных сплавов выявила, что с ростом величины сдвиговой деформации и с уменьшением температуры механосинтеза значения намагниченности насыщения уменьшаются.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема “Давление”, № 122021000032-5), часть работ по МСМ-измерениям выполнена в рамках госбюджетной программы АААА-А120022590044-7 (соавтор Морозов И.А.).

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глезер А.М., Сундеев Р.В., Шалимова А.В., Метлов Л.С. Физика больших пластических деформаций // УФН. 2023. Т. 193. № 1. С. 33–62.
2. Edalati K., Bachmaier A., Beloshenko V.A., et al. Nanomaterials by severe plastic deformation: review of historical developments and recent advances // Mater. Res. Lett. 2022. V. 10:4. P. 163–256.
3. Kataoka N., Takeda H., Echigoya J., Fukamichi K., Aoyagi E., Shimada Y., Okuda H., Osamura K., Furusaka M., Goto T. GMR and micro-structure in bulk Au–Co nanogranular alloys // J. Magn. Magn. Mater. 1995. V. 140–144. P. 621–622.
4. Okamoto H., Massalski T.B., Nishizawa T., Hasebe M. The Au–Co (Gold–Cobalt) system // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 6. P. 449–454.
5. Hutten A., Bernardi J., Friedrichs S., Thomas G. Microstructural influence on magnetic properties and giant magnetoresistance of melt-spun gold-cobalt //

- Scripta Metall. Mater. 1995. Vol. 33. Nos. 10/11. P. 1647–1666.
6. Chinni F., Spizzo F., Montoncello F., Mattarello V., Maurizio C., Mattei G., Del Bianco L. Magnetic hysteresis in nanocomposite films consisting of a ferromagnetic AuCo alloy and ultrafine Co particles // *Materials*. 2017. V. 10. I. P. 717.
7. Толмачев Т.П., Пилюгин В.П., Анчаров А.И., Чернышев Е.Г., Пацелов А.М. Образование, структура и свойства сплавов системы Au–Co, полученных интенсивной пластической деформацией под давлением // *ФММ*. 2016. Т. 117. № 2. С. 115–162.
8. Толмачев Т.П., Пилюгин В.П., Пацелов А.М., Николаева Н.В., Гавико В.С. Механосплавление и фрактография сплава системы Au–Co // *ФММ*. 2022. Т. 123. № 12. С. 1289–1294.
9. Яминский И.В., Тишин А.М. Магнитно-силовая микроскопия поверхности // *Успехи химии*. 1999. Т. 68. № 3. С. 187–193.
10. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Учебное пособие для студентов старших курсов высших учебных заведений / Российская академия наук, Институт физики микроструктур. г. Нижний Новгород. 2004. С. 91–100.

INFLUENCE OF THERMOMECHANICAL SYNTHESIS CONDITIONS ON PHASE COMPOSITION AND MAGNETIC STRUCTURE OF NONEQUILIBRIUM Au–Co ALLOYS

T. P. Tolmachev^{1,*}, I. A. Morozov², D. A. Shishkin¹, S. A. Petrova³,
E. A. Tolmacheva^{1,4}, and V. P. Pilyugin¹

¹Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia

²Institute of Continuous Media Mechanics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Perm, 614013 Russia

³Institute of Metallurgy, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620016 Russia

⁴Ural State Mining University, Ekaterinburg, 620114 Russia

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

The paper presents the results of study of the magnetic structure of nonequilibrium gold–cobalt alloys obtained by high pressure torsion under different thermomechanical conditions in terms of temperature and strain magnitude. X-ray diffraction data analysis by Rietveld method has revealed incomplete dissolution of cobalt after 10 anvil revolutions at 300 K. In contrast, the same shear deformation at 80 K leads to complete dissolution of cobalt, accompanied by the formation of two solid solutions with different cobalt contents. The use of magnetic force microscopy has revealed that specimens subjected to mechanosynthesis at 300 K possess the stripe domain structure that is not observed in specimens after cryo-deformation. Vibrational magnetometry of the synthesized alloys has revealed a decrease in the saturation magnetization with increasing shear strain and decreasing temperature of mechanical alloying.

Keywords: high pressure torsion, nonequilibrium solid solutions, magnetic structure