

ISSN 0015-3230

Том 124, Номер 10

Октябрь 2023



ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 124, номер 10, 2023

Электрические и магнитные свойства

- Магнитные фазовые переходы в сплаве $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$: метод случайных полей
обменного взаимодействия
В. И. Белокоп, О. И. Дьяченко 897
- Межслоевое взаимодействие и коэрцитивная сила трехслойных пленок, полученных
химическим осаждением
А. В. Чжан, В. А. Орлов, М. Н. Волочаев 904
- Численное моделирование пространственного распределения магнитного поля в устройствах
для магнитной седиментации наночастиц из водных сред
М. С. Филинкова, И. В. Медведева, С. В. Жаков, Ю. А. Бахтеева 909

Структура, фазовые превращения и диффузия

- Металлографическое исследование высокоскоростной деформации и схождения
медных толстостенных цилиндрических оболочек при взрывном нагружении
В. И. Зельдович, А. Э. Хейфец, С. В. Балускин, В. И. Беляков 916
- Исследование распада твердого раствора Al–Sc при отжиге деформированных
сплавов Al–0.5% Mg–Sc
*Я. С. Шадрин, А. В. Нохрин, А. А. Бобров, О. Г. Крутова, Е. О. Шишулин, Г. В. Шербак,
В. И. Копылов, В. Н. Чувильдеев, Е. С. Смирнова, Н. Ю. Табачкова* 923
- Влияние времени механоактивации на плотность мелкозернистого сплава 90W–7Ni–3Fe,
полученного методом электроимпульсного спекания
В. Н. Чувильдеев, А. В. Нохрин, М. С. Болдин, Е. А. Ланцев, Н. В. Сахаров 931
- Наноразмерная зависимость взаимной растворимости в твердом состоянии
в металлической системе Mo–Ru
А. А. Афашагов, М. А. Шебзухова, К. Ч. Бжухатлов, А. Х. Ципинова 939
- Эволюция структуры и фазового состава высокоэнтропийного сплава CoCrFeNiCu
при длительном отжиге
М. В. Поляков, Д. Ю. Ковалев, Л. С. Волкова, С. Г. Вадченко, А. С. Рогачев 949
- Влияние технологических факторов на структуру и свойства Al–Cu–Mg–Si-сплава,
полученного селективным лазерным сплавлением
А. Н. Петрова, А. И. Клёнов, И. Г. Бродова, Д. Ю. Распоиенко, А. А. Пильщиков, Н. Ю. Орлова 961
- Ближний порядок, формирующийся при отжиге эквивалентного сплава CoNiCrFeMn.
Атомистическое МД/МК-моделирование
И. Н. Карькин, Л. Е. Карькина, Ю. Н. Горностырев 971
- Структура и трещиностойкость мартенситностареющих сталей при однократном нагружении
Ю. Н. Симонов, М. Ю. Симонов, Ю. В. Калетина, А. Ю. Калетин 978
- Использование эвтектических эффектов при возможном создании ячеек
фазоизменяемой памяти на основе нанокластеров Ag–Cu
Д. А. Рыжкова, С. Л. Гафнер, Ю. Я. Гафнер 988
- Модель плавления чистых металлов
В. Н. Чувильдеев, А. В. Семенычева 997
- Влияние ультразвуковой ударной обработки на микроструктуру и усталостную долговечность
3D-напечатанного титанового сплава Ti–6Al–4V
О. Б. Перевалова, А. В. Панин, М. С. Казаченок, С. А. Мартынов 1007

Contents

Vol. 124, No. 10, 2023

Electrical and Magnetic Properties

- Magnetic Phase Transitions in $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ Alloy: Method of Random Exchange Interaction Fields
V. I. Belokon and O. I. Dyachenko 897
- Interlayer Interaction and Coercivity of Three-Layer Films Obtained by Chemical Deposition
A. V. Chzhan, V. A. Orlova, and M. N. Volochaev 904
- Numerical Simulation of the Spatial Distribution of the Magnetic Field in Devices for the Magnetic Sedimentation of Nanoparticles from Aqueous Media
M. S. Filinkova, I. V. Medvedeva, S. V. Zhakov, and Yu. A. Bakhteeva 909

Structure, Phase Transformations, and Diffusion

- The Metallographic Study of High-Speed Deformation and Convergence of Thick-Walled Cylindrical Copper Shells under Explosive Loading
V. I. Ze'dovich, A. E. Kheifets, S. V. Valushkin, and V. I. Belyakov 916
- Investigation of the Decomposition of Al–Sc Solid Solution during Annealing of Deformed Al–0.5% Mg–Sc Alloys
Ya. S. Shadrina, A. V. Nokhrin, A. A. Bobrov, O. G. Krutova, E. O. Shishulin, G. V. Shcherbak, V. I. Kopylov, V. N. Chuvil'deev, E. S. Smirnova, and N. Yu. Tabachkova 923
- Effect of Mechanical Activation Time on the Density of Fine-Grained Tungsten Alloy 90W–7Ni–3Fe, Obtained by Spark Plasma Sintering
V. N. Chuvil'deev, A. V. Nokhrin, M. S. Boldin, E. A. Lantsev, and N. V. Sakharov 931
- Nanosize Dependence of the Mutual Solubility in the Solid State in the Mo–Ru Metal System
A. A. Afashagov, M. A. Shebzukhova, K. Ch. Bzhikhatlov, and A. Kh. Tsipinova 939
- Evolution of the Structure and Phase Composition of a High-Entropy CoCrFeNiCu Alloy during Prolong Annealing
M. V. Poliakov, D. Yu. Kovalev, L. S. Volkova, S. G. Vadchenko, and A. S. Rogachev 949
- The Influence of Technological Parameters on the Structure and Properties of the Selective Laser Melting Al–Cu–Mg–Si Alloy
A. N. Petrova, A. I. Klenov, I. G. Brodova, D. Yu. Rasposienko, A. A. Pilshikov, and N. Yu. Orlova 961
- Formation of Chemical Short-Range Order in Equiatomic CoNiCrFeMn High-Entropy Alloy. Atomistic MD/MC Simulation
I. N. Karkin, L. E. Karkina, and Yu. N. Gornostyrev 971
- Structure and Crack Resistance of Maraging Steels under Single Loading
Yu. N. Simonov, M. Yu. Simonov, Yu. V. Kaletina, and A. Yu. Kaletin 978
- Use of Eutectic Effects in the Possible Creation of PCM Memory Cells on the Basis Ag–Cu Nanoclusters
D. A. Ryzhkova, S. L. Gafner, and Yu. Ya. Gafner 988
- Model of Fusion of Pure Metal
V. N. Chuvil'deev and A. V. Semenycheva 997
- Effect of Ultrasonic Impact Treatment on the Microstructure and Fatigue Life of 3D-Printed Titanium Alloy Ti–6Al–4V
O. B. Perevalova, A. V. Panin, M. S. Kazachenok, and S. A. Martynov 1007

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.611.4

МАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СПЛАВЕ $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$: МЕТОД СЛУЧАЙНЫХ ПОЛЕЙ ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

© 2023 г. В. И. Белоконов^а, О. И. Дьяченко^б, *

^аИнститут наукоемких технологий и передовых материалов, департамент теоретической физики
и интеллектуальных технологий, Дальневосточный федеральный университет,
п. Аякс, 10, о. Русский, Владивосток, Приморский край, 690922 Россия

^бИнститут наукоемких технологий и передовых материалов, департамент общей и экспериментальной физики,
Дальневосточный федеральный университет, п. Аякс, 10, о. Русский, Владивосток, Приморский край, 690922 Россия

*e-mail: dyachenko.oi@dyfu.ru

Поступила в редакцию 15.05.2023 г.

После доработки 07.08.2023 г.

Принята к публикации 17.08.2023 г.

Проведено исследование магнитных свойств сплава $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ с использованием метода случайных полей обменного взаимодействия. Определены критические концентрации, при которых наблюдается переход из ферромагнитного состояния в спин-стекольное ($x = 0.66$) с последующим переходом в антиферромагнитное состояние ($x = 0.99$). Построена магнитная фазовая диаграмма, на которой приведено сравнение результатов расчета с экспериментом.

Ключевые слова: метод случайного поля, модель Изинга, магнитное упорядочение

DOI: 10.31857/S001532302360079X, **EDN:** UUZRTC

ВВЕДЕНИЕ

Сложные соединения на основе ферритов и хромитов переходных металлов со структурой шпинели являются одним из перспективных объектов исследования в физике конденсированного состояния благодаря сочетанию важных технических характеристик. Так, соединение FeCr_2S_4 известно как ферромагнетик с удельным сопротивлением, близким к полупроводниковому [1–3], температура магнитного упорядочения одна из самых высоких среди магнитных полупроводников, этот сплав относится к мультиферроикам [4–6] и перовскитным манганитам [7–9]. Применение таких материалов открывает большие возможности в различных сферах науки и техники.

Сплав FeCr_2S_4 , как один из компонентов соединения $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$, представляет собой нормальную кубическую шпинель с магнитным моментом $1.6\mu_B$. Магнитное взаимодействие ионов Cr^{3+} между собой преимущественно ферромагнитное. В свою очередь взаимодействие ионов Fe^{2+} с ионами Cr^{3+} является антиферромагнитным. Как следует из экспериментальных исследований, магнитный момент иона Fe составляет $4.2\mu_B$, Cr — $2.9\mu_B$. Намагниченность насыщения достигается при $1.6\mu_B$ ($2\text{Cr}^{3+}-\text{Fe}^{2+}$), при этом реализуется

ферромагнитное упорядочение. При температуре 60 К наблюдали пологий пик на кривых температурной зависимости намагниченности, что могло быть следствием состояния возвратного спинового стекла. Другой компонент сплава $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ — антиферромагнетик ZnCr_2S_4 ($T_N = 18$ К). Данное соединение имеет сложную магнитную структуру, характеризуется сосуществованием двух магнитных фаз ниже температуры упорядочения. Одна из них имеет спиральную структуру при температуре ниже 15.5 К, в то время как другая фаза представляет собой коллинеарный антиферромагнетик при температуре ниже 12 К [10].

В зависимости от концентрации цинка, как следует из экспериментальной работы [11], соединение $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ может находиться в ферромагнитном, спин-стекольном и антиферромагнитном состояниях.

В попытке дальнейшего исследования магнитных свойств $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ и его компонентов мы соотнесем экспериментальные данные с нашими результатами, полученными методом случайных полей обменного взаимодействия [12–15].

Метод случайных полей обменного взаимодействия является перспективным методом исследования критических явлений в различных магнитных материалах, включая сплавы с различной концентрацией обменно-взаимодействующей

щих ионов. В большинстве подходов к описанию магнетизма неупорядоченных и квазиупорядоченных сред используют предположение о случайном распределении обменных интегралов в гамильтониане спин-спинового взаимодействия. При этом параметры функции распределения должны быть согласованы с экспериментальными данными. Данный метод позволяет в рамках модели Изинга определить функцию распределения случайных полей обменного взаимодействия, параметры которой согласованы между собой и вычисляются с использованием закона взаимодействия спинов (или магнитных моментов частиц, кластеров, зерен и т.п.). Также этот подход позволяет связать возможность фазовых переходов с концентрацией “ферромагнитных” атомов и вычислить критические концентрации.

МЕТОД СЛУЧАЙНЫХ ПОЛЕЙ ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Метод случайных полей взаимодействия является методом молекулярного (эффективного) поля, которое рассматривается как случайная величина [12]. Гамильтониан Гейзенберга системы взаимодействующих частиц (ионов) имеет вид:

$$\mathcal{H} = -\sum_{i < k} J_{ik} S_i S_k - g \mu_B H_l \sum_i S_i, \quad (1)$$

где S_i — компоненты вектора спина, g — множитель Ланде, H — внешнее магнитное поле, μ_B — магнетон Бора. Поскольку $g \mu_B S_i$ — магнитный момент иона m , классический гамильтониан можно записать так:

$$\mathcal{H} = -\sum_{i < k} J_{ik} m_i m_k - H_l \sum_i m_i. \quad (2)$$

Суммирование в первом слагаемом ведется по всем парам частиц. В модели Изинга магнитный момент может иметь только две возможные ориентации: $+m$ (вверх), $-m$ (вниз). Если допустить возможность замены обменно-взаимодействующих частиц в некоторых узлах решетки “вмороженными” “немагнитными” примесями с плотностью $1 - p$, получится модель с разбавлением по узлам. Слагаемое $m_i J_{ik} m_k$ можно рассматривать как энергию магнитного момента m_i в поле обменного взаимодействия $H_{ik} = J_{ik} m_k$. В теории молекулярного поля (поля обменного взаимодействия) рассматривается отдельный ион $m_i \equiv m$, взаимодействующий с окружением. Если $H = 0$, то

$$\mathcal{H} = -\sum_i m_i \sum_k J_{ik} m_k = -\sum_i m_i \sum_k H_{ik} = -\sum_i m_i H_i, \quad (3)$$

где $H_i = \sum_k J_{ik} m_k$ — суммарное поле обменного взаимодействия на m_i , $\phi_k = H_{ik}$, индекс i опущен.

Зависимость обменного интеграла от расстояния определяет число слагаемых, которые следует учитывать в сумме. Эта сумма является случайной величиной, плотность распределения которой в некотором приближении, как было показано в наших работах [12–15], имеет вид:

$$W(H, M) = \frac{1}{\sqrt{\pi B}} \exp \left\{ -\frac{[H - H_0 M]^2}{B^2} \right\}, \quad (4)$$

где среднее значение $\langle H \rangle = H_0 M$ и дисперсия $2\sigma^2 = B^2$ выражаются через концентрацию обменно-взаимодействующих частиц p , эффективное поле обменного взаимодействия ϕ_k , создаваемое атомом с номером k и конфигурационно и термодинамически усредненный магнитный момент M следующим образом:

$$H_0 = p \sum_k \phi_k, \quad B^2 = 2p [1 - M^2 p] \sum_k \phi_k^2. \quad (5)$$

Уравнение, определяющее зависимость среднего магнитного момента M от температуры и концентрации атомов, имеет вид:

$$M = \int \text{th} \left[\frac{m_0 H}{kT} \right] W(H, M) dH. \quad (6)$$

где m_0 — магнитный момент атома. $W(H, M)$ представляет из себя “размазанную” δ — функцию.

Тогда уравнение (6) будет иметь вид:

$$M = \frac{1}{\sqrt{\pi B}} \int \text{th} \left(\frac{m_0 (H + H_0 M)}{kT} \right) \exp \left(-\frac{H^2}{B^2} \right) dH. \quad (7)$$

Простые оценки можно получить, заменив гауссову функцию распределения приближенной функцией $f(H)$:

$$f(H) = \begin{cases} 0, & H > B, \quad H < -B, \\ \frac{1}{2B}, & -B < H < B. \end{cases} \quad (8)$$

В работе [13] приведены примеры численного решения уравнения (7) с точной и приближенной функциями, из которых следует, что вблизи точек фазового перехода, где значения M малы, погрешность в вычислениях незначительна.

Для малых значений M в этом случае имеем

$$M = \frac{1}{2B} \int \text{th} \left(\frac{m_0 (H + H_0 M)}{kT} \right) dH. \quad (9)$$

При разложении в ряд по малому параметру:

$$\begin{aligned} \text{th} \left(\frac{m_0 H}{kT} + \frac{m_0 H_0 M}{kT} \right) &= \text{th}(x + y) = \text{th} x + \\ &+ (\text{th}(xy))' + \frac{1}{2!} (\text{th}(xy^2))'' + \frac{1}{3!} (\text{th}(xy^3))''' \dots \end{aligned} \quad (10)$$

После интегрирования данного выражения с учетом четности $(\text{th}(x))'$ и $(\text{th}(x))'''$ для M^2 получим:

$$M^2 = \frac{3 \left(\frac{H_0}{B} \text{th} \left(\frac{m_0 B}{k_B T} \right) - 1 \right)}{\frac{H_0^3}{B k^2 T^2} \left(\text{th} \left(\frac{m_0 B}{k T} \right) - \left(\text{th} \left(\frac{m_0 B}{k T} \right) \right)^3 \right)}. \quad (11)$$

Условие появления отличного от нуля M :

$$\frac{H_0}{B} \text{th} \left[\frac{m_0 B}{k T} \right] > 1. \quad (12)$$

Приближенное уравнение для точки Кюри:

$$\frac{H_0}{B} \text{th} \left[\frac{m_0 B}{k T_c} \right] = 1. \quad (13)$$

Следует заметить, что поскольку B зависит от M^2 , то непосредственно около точки Кюри используем значение B при $M = 0$.

Очевидно, что $\frac{H_0}{B}$ должно быть больше, чем 1.

И условие $\frac{H_0}{B} = 1$ определяет критическую концентрацию p_c обменно-взаимодействующих ионов. В случае кристаллического ферромагнетика и взаимодействия между частицами только первой координационной сферы $\phi_k = f = \text{const}$. Отсюда

$$\gamma = \frac{H_0}{B} = \frac{p_c z f}{f \sqrt{2 p_c z}}, \quad (14)$$

где z — число ближайших соседей. Для случая прямого обмена условие $\frac{H_0}{B} < 1$ означает исчезновение протекающего кластера. При

$$\frac{H_0}{B} < 1 \quad (15)$$

и T ниже парамагнитной точки Кюри возможно упорядочение типа кластерного стекла.

Мы уже отметили выше, что в случае прямого обмена, то есть обмена только с ближайшими соседями, критическое значение концентрации близко к значениям, при которых исчезает протекающий кластер в теории перколяции. Соответственно, исчезает дальний порядок, но еще сохраняется ближний в кластерах. При переходе к теории молекулярного поля, которая не делает различия между дальним и ближним порядком, точка Кюри является температурой разрушения и ближнего порядка в том числе. Как было показано в нашей работе [17], обратная магнитная восприимчивость обращается в бесконечность в точке Кюри и при температуре выше точки Кюри асимптотически стремится к значению, которое следует из теории молекулярного поля. Именно температура разрушения ближнего порядка называется парамагнитной точкой Кюри, что подробно описано в монографии [18].

При $B \rightarrow 0$ для определения парамагнитной точки Кюри получаем выражение $\frac{m_0 H}{k T_c} = 1$, что соответствует теории молекулярного поля. В свою очередь, отношение $\frac{H_0}{B}$ для простых решеток не зависит от обменного интеграла и определяется только числом ближайших соседей z . Если концентрация взаимодействующих ионов меньше $p_c = \frac{2}{z}$, $\frac{H_0}{B} < 1$, термодинамически и конфигурационно среднее значение магнитного момента M обращается в нуль. Так как $\frac{2}{z}$ близки к критическим значениям теории протекания, равенство $M = 0$ можно интерпретировать как разрушение протекающего кластера и переход в фазу кластерного стекла.

Как было показано в нашей работе [14], для двухподрешеточного ферромагнетика выражение, определяющее точку Кюри T_c выглядит более сложно, но в случае отсутствия внутривидовых взаимодействий $p_c = \frac{2}{z_1 z_2}$, где z_1 и z_2 — ближайшие соседи ионов из соседних подрешеток.

ВИДЫ МАГНИТНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В СПЛАВЕ $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$

В качестве примера работы методы случайных полей взаимодействия можно рассмотреть сплав $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$. Его компонент FeCr_2S_4 принадлежит к хорошо известному семейству шпинелей с формулой AB_2X_4 , где A — катион двухвалентного металла (Ni^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+}), B — катион трехвалентного металла (Al^{3+} , U^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+}), X — анион (F^- , Cl^- , CN^- , Se^{2-} , S^{2-} , Te^{2-}). Кристалл шпинели имеет ГЦК-решетку, в узлах которой расположены анионы серы, образующие плотнейшую кубическую трехслойную упаковку. В структуре шпинели имеются две различные катионные подрешетки: тетраэдрическая, или A -подрешетка (заполнены 1/8 позиций) и октаэдрическая, или B -подрешетка (заполнены 1/2 позиций). В нормальных шпинелях катионы Fe^{2+} занимают тетраэдрические A -, а катионы Cr^{3+} октаэдрические B -междоузлия (см. рис. 1) [16].

Тетраэдрический ион Fe^{2+} в FeCr_2S_4 окружен 12 ближайшими октаэдрическими ионами Cr^{3+} . В свою очередь, октаэдрический ион Cr^{3+} окружен 6 ближайшими тетраэдрическими ионами Fe^{2+} [11]. Число действующих соседей Cr^{3+} через ионы серы равно 4. В свою очередь 3 иона Fe^{2+} могут быть связаны с 12 ионами Cr^{3+} , т.е. фактически на ион хрома действует 3 иона железа и 3 иона хрома. Взаимодействие ионов хрома между собой, а также

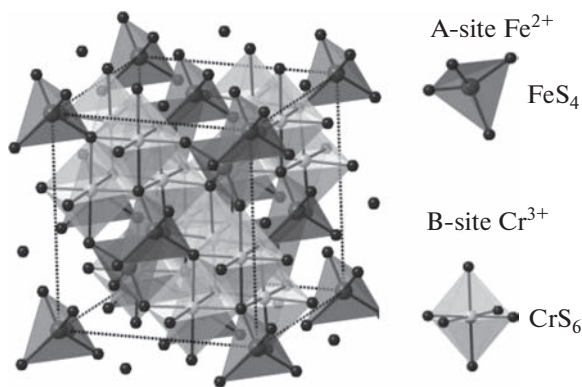


Рис. 1. Схема кристаллической структуры FeCr_2S_4 . Ионы Fe^{2+} и Cr^{3+} расположены в центре тетраэдрических и октаэдрических S^{2-} -ячеек.

ионов хрома с ионами железа, представляет собой косвенный обмен через ионы серы, поэтому можно предположить, что в случае существенного превышения интенсивности обменного взаимодействия $\text{Fe}-\text{Cr}$ над $\text{Cr}-\text{Cr}$ критическое значение плотности ионов Fe^{2+} составляет $\rho_c = \frac{2}{z_1} \frac{2}{z_2} = \frac{22}{34} = 0.33$.

Обменное взаимодействие в подрешетке Fe является слабым и подавляется гораздо более сильным АФМ обменом $\text{Fe}^{2+}-\text{Cr}^{3+}$, который приводит к ферромагнитному упорядочению с взаимодействующими Cr^{3+} и Fe^{2+} подрешетками при температуре $T = T_N \sim 180 \text{ K}$ [1].

Схема расположения ионов Fe и Cr в сплаве $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ представлена на рис. 2. Стрелками показаны взаимодействия между группами ионов. Ионы Cr разбиты на 2 группы, так как при 100% содержании немагнитных ионов Zn в сплаве $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ остается только взаимодействие $\text{Cr}-\text{Cr}$, которое обычно описывают в рамках двухподрешеточных моделей.

Таким образом, в рамках нашей модели, следуя формулам (5), для соединения $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ (см. рис. 2) можно записать моменты функции распределения в следующем виде:

$$\begin{aligned} H_{21} &= z_1 m_1 J_{21} (1-x); & H_{31} &= z_1 m_1 J_{31} (1-x); \\ H_{13} &= z_2 m_3 J_{13}; & H_{12} &= z_2 m_2 J_{12}; \\ H_{23} &= z_1 m_3 J_{23}; & H_{32} &= z_1 m_2 J_{32}; \\ B_1 &= \sqrt{2(z_2 (M_2 J_{12})^2 + z_2 (m_3 J_{13})^2)}; \\ B_2 &= \sqrt{2(z_1 (1-x) (m_1 J_{21})^2 + z_1 (m_3 J_{23})^2)}; \\ B_3 &= \sqrt{2(z_1 (1-x) (m_1 J_{13})^2 + z_1 (m_2 J_{32})^2)}. \end{aligned} \quad (16)$$

Здесь H_{ij} — поля, действующие на ионы i -ой группы со стороны ионов j -ой группы; J_{ij} — обменные интегралы между ионами групп i и j ; B_1 —

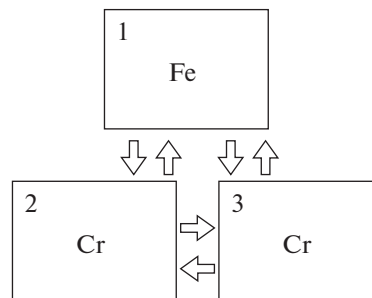


Рис. 2. Схема расположения ионов хрома в FeCr_2S_4 .

дисперсия, определяющая поля, действующие на ионы Fe первой группы, со стороны ионов Cr, принадлежащих второй и третьей группе; B_2 — дисперсия, определяющая поля, действующие на ионы Cr второй группы, со стороны ионов Fe, принадлежащих первой группе и ионов Cr третьей группы; B_3 — дисперсия, определяющая поля, действующие на ионы Cr третьей группы, со стороны ионов Fe, принадлежащих первой группе и ионов Cr второй группы; магнитные моменты ионов хрома из третьей и второй групп $m_3 = m_2 = 3\mu_B = 3 \times 927 \times 10^{-26} \text{ Дж/Тл}$, магнитный момент иона железа из первой группы $m_1 = 4\mu_B = 4 \times 927 \times 10^{-26} \text{ Дж/Тл}$, константа Больцмана $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ Дж/К}$, $z_1 = 3$, $z_2 = 4$, x — степень замещения ионов Fe ($p = 1 - x$).

Относительные магнитные моменты M_1, M_2, M_3 , соответствующие каждой группе (рис. 2), можно вычислить, используя формулы теории случайного поля [12]:

$$\begin{aligned} M_1 &= \frac{1}{2B_1} \int_{-B_1}^{B_1} \text{th} \left[\frac{m_1}{kT} (H_1 + M_2 H_{12} + M_3 H_{13}) \right] dH_1; \\ M_2 &= \frac{1}{2B_2} \int_{-B_2}^{B_2} \text{th} \left[\frac{m_2}{kT} (H_2 + M_3 H_{23} + M_1 H_{21}) \right] dH_2; \\ M_3 &= \frac{1}{2B_3} \int_{-B_3}^{B_3} \text{th} \left[\frac{m_3}{kT} (H_3 + M_1 H_{31} + M_2 H_{32}) \right] dH_3. \end{aligned} \quad (17)$$

В первом приближении по M_k вблизи точки фазового перехода намагниченность принимает вид:

$$\begin{aligned} M_1 &= \frac{1}{B_1} \text{th} \left[\frac{m_1 B_1}{kT} \right] (M_2 H_{12} + M_3 H_{13}); \\ M_2 &= \frac{1}{B_2} \text{th} \left[\frac{m_2 B_2}{kT} \right] (M_1 H_{21} + M_3 H_{23}); \\ M_3 &= \frac{1}{B_3} \text{th} \left[\frac{m_3 B_3}{kT} \right] (M_1 H_{31} + M_2 H_{32}). \end{aligned} \quad (18)$$

Определитель системы уравнений относительно M_k равен:

$$\begin{vmatrix} 1 & -\frac{H_{12}}{B_1} \text{th} \left[\frac{m_1 B_1}{kT} \right] & -\frac{H_{13}}{B_1} \text{th} \left[\frac{m_1 B_1}{kT} \right] \\ -\frac{H_{21}}{B_2} \text{th} \left[\frac{m_2 B_2}{kT} \right] & 1 & -\frac{3}{B_2} \text{th} \left[\frac{m_2 B_2}{kT} \right] \\ -\frac{H_{31}}{B_3} \text{th} \left[\frac{m_3 B_3}{kT} \right] & -\frac{H_{32}}{B_3} \text{th} \left[\frac{m_3 B_3}{kT} \right] & 1 \end{vmatrix}. \quad (19)$$

При $T = T_N$ определитель обращается в 0.

Теперь можно найти значение обменного интеграла $J_{23} = J_{32}$, ответственного за взаимодействие между ионами хрома второй и третьей групп по экспериментальной температуре Нееля антиферромагнетика $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ при $x = 1$. Как следует из рис. 3 [11], $T_N = 18$ К.

В этом случае магнитные ионы Fe^{2+} замещаются только немагнитными ионами Zn^{2+} , так как имеют одинаковый ионный радиус (0.83 Å), поэтому $J_{21} = J_{12} = J_{13} = J_{31} = 0$, тогда значение определителя имеет вид:

$$1 - \frac{1}{B_2 B_3} H_{23} H_{32} \text{th} \left[\frac{B_2 m_2}{kT} \right] \text{th} \left[\frac{B_3 m_3}{kT} \right] = 0. \quad (20)$$

При подстановке формул (16) в уравнение (20) получим $J_{23} = J_{32} = -1.5 \times 10^{23}$ Тл²/Дж.

Из рис. 3 видно, что температура Нееля ферри-магнетика $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ при $x = 0$ составляет $T_N = 180$ К. Значение определителя для ферри-магнетика в этом случае:

$$\begin{aligned} & 1 - \frac{H_{12} H_{21}}{B_1 B_2} \text{th} \left[\frac{m_1 B_1}{kT} \right] \text{th} \left[\frac{m_2 B_2}{kT} \right] - \frac{H_{13} H_{31}}{B_1 B_3} \times \\ & \times \text{th} \left[\frac{m_1 B_1}{kT} \right] \text{th} \left[\frac{m_3 B_3}{kT} \right] - \frac{H_{23} H_{32}}{B_2 B_3} \text{th} \left[\frac{m_2 B_2}{kT} \right] \text{th} \left[\frac{m_3 B_3}{kT} \right] - \\ & - \frac{H_{12} H_{23} H_{31}}{B_1 B_2 B_3} \text{th} \left[\frac{m_1 B_1}{kT} \right] \text{th} \left[\frac{m_2 B_2}{kT} \right] \text{th} \left[\frac{m_3 B_3}{kT} \right] - \\ & - \frac{H_{13} H_{21} H_{32}}{B_1 B_2 B_3} \text{th} \left[\frac{m_1 B_1}{kT} \right] \text{th} \left[\frac{m_2 B_2}{kT} \right] \text{th} \left[\frac{m_3 B_3}{kT} \right] = 0. \end{aligned} \quad (21)$$

Из уравнения (21) можно найти значение интеграла обменного взаимодействия между ионами железа и хрома: $J_{21} = J_{12} = J_{13} = J_{31} = -6.5 \times 10^{23}$ Тл²/Дж.

Тогда, изменяя концентрацию ионов цинка x от 0 до 1, с учетом полученных обменных интегралов, используя формулу (21), можно построить график зависимости температуры от концентрации x для сплава $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ (рис. 4). Как видно из графика, для концентраций x от 0 до 0.66 соединение находится в ферримагнитном состоянии и кривая, полученная нами, согласуется с экспериментальными данными. Для более высо-

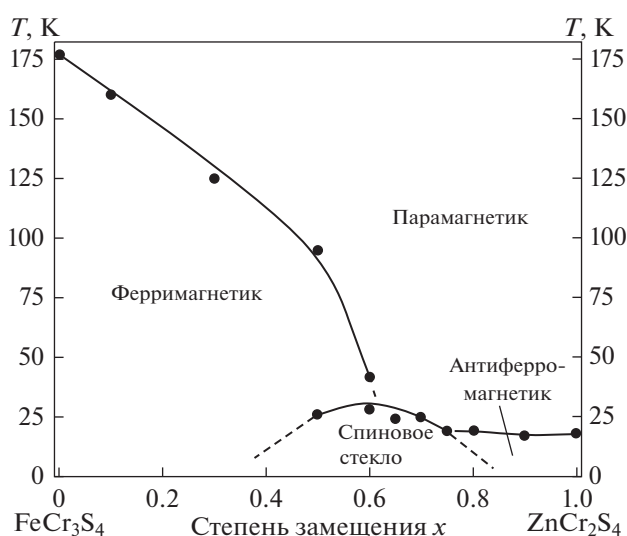


Рис. 3. Магнитная фазовая диаграмма системы FeCr_2S_4 – ZnCr_2S_4 [11].

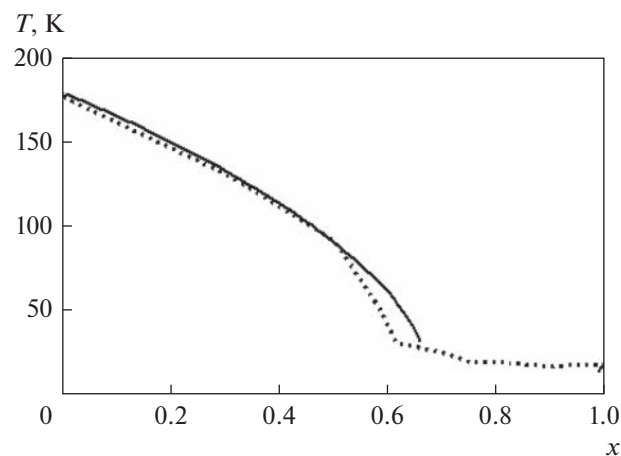


Рис. 4. Магнитная фазовая диаграмма системы FeCr_2S_4 – ZnCr_2S_4 . Пунктирная линия – экспериментальные данные [11], сплошная линия – результаты расчета.

ких концентраций определитель не имеет решения, что соответствует спин-стеклольному упорядочению, при $x = 0.99$ сплав переходит в антиферромагнетик (что также следует из наших расчетов).

Если мы устремим $B_1 \rightarrow 0$, $B_2 \rightarrow 0$, $B_3 \rightarrow 0$, т.е. перейдем к теории молекулярного поля, и рассчитаем парамагнитную точку Кюри из уравнения (21), то получим график (рис. 5), из которого видно, что на интервале x от 0.66 до 0.99 разрушается дальний порядок, но все еще присутствует ближний порядок.

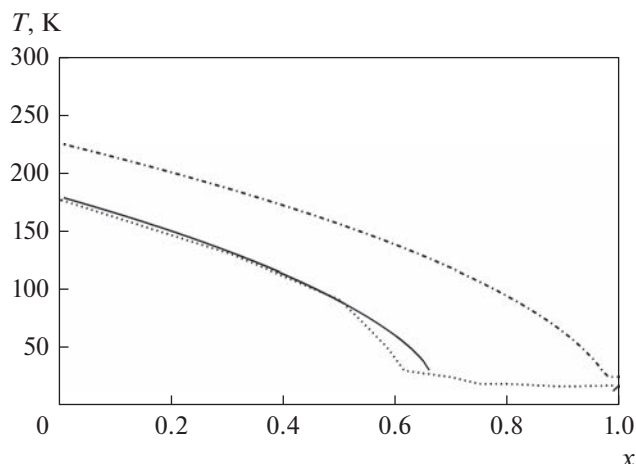


Рис. 5. Магнитная фазовая диаграмма системы $\text{FeCr}_2\text{S}_4\text{--ZnCr}_2\text{S}_4$. Пунктирная линия — экспериментальные данные [11], сплошная линия — результаты расчета для точки Нееля, пунктирная с точкой линия — результаты расчета для парамагнитной точки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, метод случайных полей взаимодействия позволяет достаточно точно описать зависимость температуры фазового перехода $\text{FeCr}_2\text{S}_4\text{--ZnCr}_2\text{S}_4$ от концентрации ионов железа и определить критическую концентрацию, соответствующую переходу в состояние кластерного стекла.

Результаты исследований, представленные в статье, получены за счет средств гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (НШ-2559.2022.1.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Berry F.J., Dmitrieva T.V., Ovanesyan N.S., Lyubutin I.S., Thomas M.F., Sarkisyan V.A., Ren X., Aminov T.G., Shabunina G.G., Rudenko V., Vorotyнов A., Dubinskaya Yu.L. Magnetic order in FeCr_2S_4 -type chalcogenide spinels // *J. Phys.: Condensed Matter*. 2007. V. 19. № 26. P. 266204.
2. Ramirez A.P., Cava R.J., Krajewski J. Colossal Magnetoresistance in Cr-Based Chalcogenide Spinels // *Nature*. 1997. V. 386. P. 156.
3. Fritsch V., Deisenhofer J., Fichtl R., Hemberger J., Krug von Nidda H.-A., Mücksch M., Nicklas M., Samusi D., Thompson J.D., Tidecks R., Tsurkan V., Loidl A. Anisotropic colossal magnetoresistance effects in $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ // *Phys. Rev. B*. 2003. V. 67. P. 144419.
4. Hemberger J., Lunkenheimer P., Fichtl R. et al. Relaxor ferroelectricity and colossal magnetocapacitive coupling in ferromagnetic CdCr_2S_4 // *Nature*. 2005. V. 434. P. 364.
5. Yamasaki Y., Miyasaka S., Kaneko Y., He J.-P., Arima T., Tokura Y. Magnetic Reversal of the Ferroelectric Polarization in a Multiferroic Spinel Oxide // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 96. P. 207204.
6. Weber S., Lunkenheimer P., Fichtl R., Hemberger J., Tsurkan V., Loidl A. Colossal Magnetocapacitance and Colossal Magnetoresistance in HgCr_2S_4 // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 96. P. 157202.
7. Mertinat M., Tsurkan V., Samusi D., Tidecks R., Haider F. Low-temperature. Structural transition in FeCr_2S_4 // *Phys. Rev. B*. 2005. V. 71. P. 100408(R).
8. Kalvius G.M. Low temperature incommensurately modulated and noncollinear spin structure in FeCr_2S_4 // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2010. V. 22. P. 052205.
9. Choi K.Y. Anomalous electronic, phonon, and spin excitations in the chalcogenide spinel FeCr_2S_4 // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2007. V. 19. P. 145260.
10. Aminov T.G., Kirdyankin D.I., Shabunina G.G., Novotortsev V.M. The study of magnetic phase diagram of $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ solid solutions // *J. Solid State Chemistry*. 2013. V. 204. P. 123.
11. Аминов Т.Г., Кирдянкин Д.И., Шабунина Г.Г., Мыслицкий О.Е., Новоторцев В.М. Магнитная фазовая диаграмма твердых растворов $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2012. Т. 14(4). С. 405.
12. Belokon V., Semkin S. Random field method in the theory of ferromagnetism of binary alloys // *J. Exp. Theor. Phys.* 1993. V. 104 (5). P. 3784.
13. Belokon V., Nefedev K. Distribution function for random interaction fields in disordered magnets: Spin and macrospin glass // *J. Exp. Theor. Phys.* 2001. V. 93(1). P. 136.
14. Belokon V.I., Dyachenko O.I., Lapenkov R.V., Chibiriak E.V. Variety of Types of Magnetic Ordering: The Method of Random Exchange Interaction Fields // *Phys. Met. Metal.* 2020. V. 121(8). P. 729.
15. Belokon V., Trofimov A., Dyachenko O. Oguchi's method and random interaction fields' method: Investigation of properties of ferromagnetic materials // *J. Magn. Mater.* 2019. V. 471. P. 501.

16. Lin L., Zhu H.X., Jiang X.M., Wang K.F., Dong S., Yan Z.B., Yang Z.R., Wan J.G., Liu J.-M. Coupled ferroelectric polarization and magnetization in spinel FeCr_2S_4 // Sci. Rep. 2014. V. 4. P. 6530.
17. Белокопъ В.И., Лапенков Р.В., Дьяченко О.И. Магнитная восприимчивость сплавов ниже порога перколяции // ФММ. 2023. Т. 124(1). С. 24.
18. Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука, 1984. С. 208.

Magnetic Phase Transitions in $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ Alloy: Method of Random Exchange Interaction Fields

V. I. Belokon¹ and O. I. Dyachenko^{1, *}

¹Far Eastern Federal University, Russky Island, Vladivostok, 690922 Russia

*e-mail: dyachenko.oi@dyfu.ru

Abstract—The article studies the magnetic properties of the $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ alloy using the method of random fields of exchange interaction. The critical concentrations are determined at which a transition from the ferrimagnetic state to the spin-glass state ($x = 0.66$) is observed, followed by a transition to the antiferromagnetic state ($x = 0.99$). A magnetic phase diagram is constructed, which compares the results of calculation with experiment.

Keywords: method of random fields, Ising model, magnetic ordering

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.216.2:537.624

МЕЖСЛОЕВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И КОЭРЦИТИВНАЯ СИЛА ТРЕХСЛОЙНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ

© 2023 г. А. В. Чжан^{a, b, *}, В. А. Орлов^{a, c}, М. Н. Волочаев^c

^aСибирский федеральный университет, просп. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

^bКрасноярский государственный аграрный университет, просп. Мира, 79, Красноярск, 660049 Россия

^cИнститут физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Академгородок, 50/12, Красноярск, 660036 Россия

*e-mail: avchz@mail.ru

Поступила в редакцию 09.06.2023 г.

После доработки 31.07.2023 г.

Принята к публикации 17.08.2023 г.

Представлены результаты экспериментального и теоретического исследования коэрцитивной силы и поля смещения петли гистерезиса от толщины немагнитной прослойки в магнитных пленках, полученных химическим осаждением. С помощью модельных расчетов на основе уравнений Ландау–Гинзбурга исследованы обменные взаимодействия между магнитными слоями с участием атомов немагнитной прослойки. Полученное выражение для поля смещения хорошо описывает экспоненциальные изменения поля смещения от толщины прослойки в структурах как с магнитомягкими слоями, так и со слоями, существенно различающимися значениями коэрцитивной силы.

Ключевые слова: многослойные магнитные пленки, межслоевое взаимодействие, поле смещения, коэрцитивная сила

DOI: 10.31857/S0015323023600958, EDN: ZJDMAA

ВВЕДЕНИЕ

Повышенный интерес к трехслойным магнитным пленкам связан с необычными явлениями в системах, представляющих фундаментальную значимость и открывающих новые возможности практического применения данного типа материалов. Наиболее впечатляющими эффектами, наблюдаемыми в трехслойных пленках с немагнитной металлической прослойкой, является гигантское магнитосопротивление (GMR) [1] и обратный к нему эффект, в котором электрический ток приводит к контролируемому перевороту намагниченности в доменах [2, 3]. Наряду с этим многослойные структуры перспективны для создания новых материалов с улучшенными магнитомягкими свойствами. Так, трехслойные пленки на основе пермаллоя с тонкой немагнитной прослойкой, обладают значительно меньшей коэрцитивной силой [4, 5], чем монослойные пленки той же толщины, и имеют гораздо более высокую скорость переключения [6]. Такие материалы востребованы для создания тонкопленочных магнитных головок для записи и считывания информации с жестких дисков [7] или усилителей магнитного потока в высокочастотных устройствах [8]. Как показывают исследования, одну из ос-

новных ролей в перечисленных явлениях играют тип и толщина немагнитной прослойки, которые определяют характер взаимодействия магнитных слоев.

Целью настоящей работы является выяснение физических механизмов, вызывающих взаимодействие между магнитными слоями в трехслойных пленках, полученных химическим осаждением, в области малых толщин немагнитной прослойки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Трехслойные пленки получены химическим осаждением ионов Со вместе с Р на стеклянную подложку при температуре 100°C, которая поддерживалась с точностью 0.01°C. Применяемый способ позволяет создавать магнитные слои в разных кристаллических модификациях Со, в аморфном низкокоэрцитивном либо поликристаллическом высококоэрцитивном состояниях с помощью изменения кислотности рабочих растворов [9].

В работе исследованы трехслойные пленки двух типов, которые отличаются кристаллической структурой нижнего магнитного слоя. Плен-

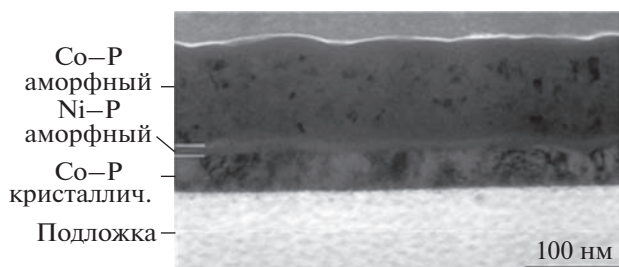


Рис. 1. Вид поперечного сечения трехслойной пленки CoP(аморф.)/NiP/CoP(крис.). Слой над пленкой соответствует защитной маске.

ки первого типа состояли из низкокоэрцитивного аморфного сплава $\text{Co}_{1-0.10}\text{P}_{0.10}$ (100 нм)/аморфного $\text{Ni}_{1-0.17}\text{P}_{0.17}(\text{t})$ /магнитожегкого кристаллического $\text{Co}_{1-0.04}\text{P}_{0.04}$ (40 нм) с коэрцитивной силой 500 Э. Образцы второго типа состояли из аморфного $\text{Co}_{1-0.10}\text{P}_{0.10}$ (100 нм)/аморфного $\text{Ni}_{1-0.17}\text{P}_{0.17}(\text{t})$ /аморфного $\text{Co}_{1-0.10}\text{P}_{0.10}$ (100 нм).

Промежуточный слой, полученный из аморфного сплава Ni–P, парамагнитный из-за высокого содержания фосфора ~17 ат. % (такой сплав переходит из ферромагнитного в парамагнитное состояние при концентрациях $P > 13.7$ ат. % [10]).

На рис. 1 показано изображение поперечного сечения образца с верхним аморфным и нижним поликристаллическим сплавами Co–P, которое получено с помощью просвечивающей электронной микроскопии на установке ФИП FB-2100 (Hitachi) по методике фокусируемого ионного пучка [11]. Различие в контрасте слоев объясняется их разной кристаллической структурой. В нижнем поликристаллическом слое кристаллиты по-разному ориентированы относительно пучка электронов, поэтому некоторые из них сильнее рассеивают электронный пучок. Более темные участки в верхнем аморфном слое связаны с наличием нанокристаллической фазы.

Электронно-микроскопические исследования были выполнены на оборудовании Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Толщину слоев определяли с помощью рентгенофлуоресцентного анализа [12] по времени осаждения и скорости роста. Погрешность не превышала 20%. Петли гистерезиса определяли с помощью меридионального магнитооптического эффекта Керра с частотой магнитного поля 0.01 Гц при комнатной температуре.

На рис. 2 приведен вид частной петли гистерезиса, соответствующий перемагничиванию магнитомягкого слоя при $H < H_c^h$, где H_c^h – коэрцитивная сила магнитожегкого слоя. Значение поля смещения H_D принимали равным $(H_1 + H_2)/2$, где H_1 и H_2 значения критических полей, соответ-

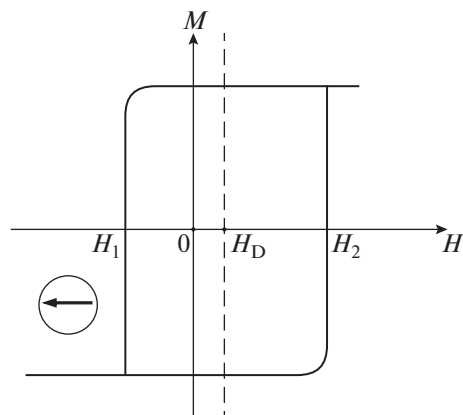


Рис. 2. Вид частной петли гистерезиса, соответствующий перемагничиванию магнитомягкого слоя. Стрелкой указано направление намагниченности магнитожегкого слоя.

ствующим восходящей и нисходящей ветвям петли гистерезиса. Смещение петли гистерезиса против намагниченности магнитожегкого слоя указывает на ферромагнитный характер взаимодействия между слоями или его положительный знак.

Коэрцитивную силу H_c в пленках с магнитожегким слоем определяли как полуширину петли гистерезиса, соответствующую перемагничиванию магнитомягкого слоя при $H > H_c^h$. Петли гистерезиса, соответствующие таким циклам, приведены в верхней части рис. 3.

Как показано на рис. 3, с изменением толщины прослойки t от 0 до 1 нм значение H_D испытывает резкое падение от 52 до 9.7 Э, при этом H_c уменьшается от 120 до 20 Э.

В образцах с магнитомягкими слоями наличие прослойки также приводит к смещению петли гистерезиса, которое наблюдается на частных циклах перемагничивания при $H < H_s$, где H_s – поле насыщения. Как показано на рис. 4, с ростом толщины прослойки H_D сначала растет от 0 до 4 Э, затем уменьшается и при $t > 1.8$ нм приобретает отрицательный знак и исчезает при $t > 8$ нм.

Смещение петли гистерезиса указывает на разную коэрцитивную силу магнитных слоев, хотя они имеют одинаковый состав и толщину: нижний слой оказывается более высококоэрцитивным, чем верхний из-за влияния подложки. Изменение знака H_D на отрицательный объясняется магнитоэстатическим взаимодействием между магнитными слоями, которое проявляется при уменьшении ферромагнитной связи.

Коэрцитивная сила в описываемых пленках определялась из полуширины петли гистерезиса, полученной при $H > H_s$, где H_s – поле насыщения. Вид петель гистерезиса, соответствующих такому

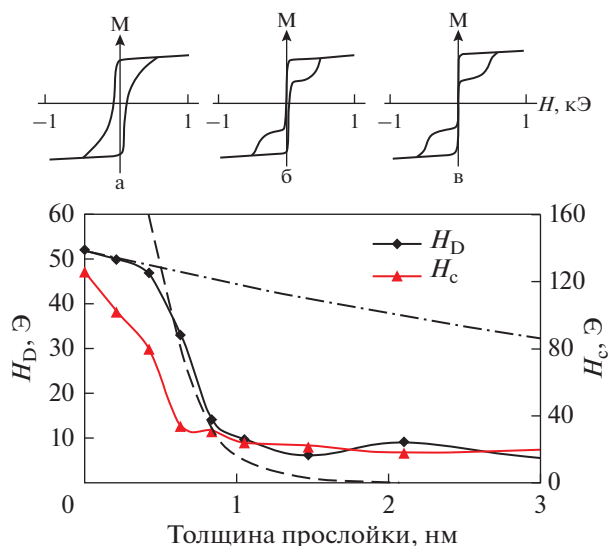


Рис. 3. Верхняя часть — петли гистерезиса при толщине прослойки: а) 0; б) 0.6; в) 2 нм. Нижняя часть — зависимость поля смещения и коэрцитивной силы магнитного слоя в пленках CoP(аморф.)/NiP/CoP(крист.) от толщины прослойки. Штрихпунктирной и штриховой линиями показаны теоретические кривые для поля сдвига, полученные из уравнения (1) и (8) соответственно.

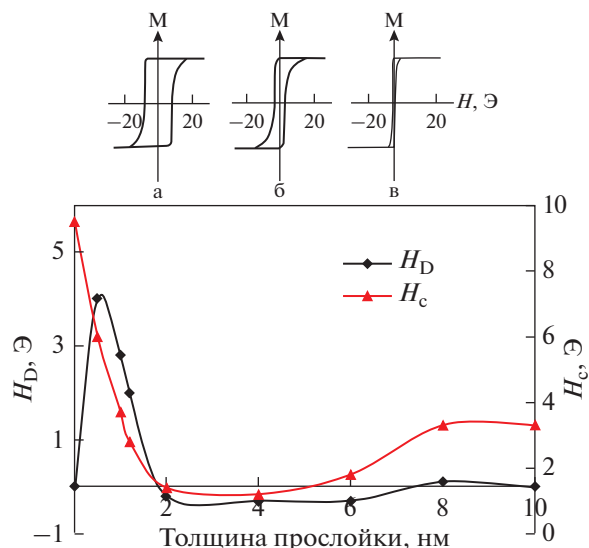


Рис. 4. Верхняя часть — петли гистерезиса при толщине прослойки: а) 0; б) 0.6; в) 2 нм. Нижняя часть — зависимость поля смещения и коэрцитивной силы пленок CoP(аморф.)/NiP/CoP(аморф.) от толщины прослойки.

перемангничиванию, показан в верхней части рис. 4. Изменение H_c от t , так же, как и H_D имеет немонотонную зависимость. H_c уменьшается от 9.5 до 1.4 Э при росте t от 0 до 2 нм и затем растет до 3.3 Э при $t \sim 8$ нм (рис. 4).

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Межслоевое взаимодействие положительного знака в трехслойной пленке с металлической прослойкой может быть обусловлено несколькими причинами:

- косвенным обменом через электроны проводимости (РККУ взаимодействие);
- шероховатостью граничного слоя (механизм Нееля) [13];
- несовершенствами прослойки, обусловленными ее несплошностью и разной толщиной по площади пленки [4];
- косвенным взаимодействием между ФМ-слоями вследствие спиновой поляризации атомов парамагнитной прослойки из-за влияния пограничных атомов ФМ-слоев — эффект, подобный наблюдаемому в сильных парамагнетиках [14, 15].

Для взаимодействия РККУ характерен выраженный знакопеременный эффективный обмен между ФМ-слоями, что не соответствует результатам эксперимента (см. рис. 3).

В модели Нееля шероховатость на верхней и нижней границах промежуточного слоя аппроксимируются гармонической функцией, зависящей от амплитуды h и длины шероховатости λ . Амплитуда поля связи в этом случае определяется выражением [16, 17]:

$$H_D = \frac{\pi^2}{\sqrt{2}} \frac{h^2}{\lambda t_f} M_s \exp\left(-\frac{2\pi\sqrt{2}t}{\lambda}\right), \quad (1)$$

где M_s , t_f — намагниченность и толщина низкокоэрцитивного слоя, t — толщина прослойки.

Параметры шероховатости определяли в пикселях непосредственно на снимке поперечного сечения пленки (рис. 1) с помощью программы Image J и затем переводили в нм. Средний размер h и λ составлял (4 ± 1) нм и (55 ± 20) нм соответственно. Ожидаемое изменение поля смещения от толщины прослойки, найденное из (1) при указанном значении λ , значительно отличается от экспериментальной кривой (рис. 3).

Как следует из работы [4], в трехслойных пленках несовершенства прослойки, обусловленные ее несплошностью и разной толщиной по площади пленки, оказывают сильное влияние на коэрцитивную силу. Показано, что область толщин прослойки, где наблюдается резкий спад H_c , зависит от процессов диффузии атомов на границе контактирующих слоев. Из работы [18] следует, что сплавы Co—P в аморфной и кристаллической фазах обладают разной степенью упорядочения атомов, при этом процессы диффузии атомов возможны лишь в аморфной фазе. Как следует из рис. 3 и 4, в пленках с разной структурой нижних

слоев, выполненных из кристаллического или аморфного сплавов Со–Р, резкий спад значений H_D и H_c происходит в одном и том же промежутке толщин прослойки.

Поэтому для полноты объяснения предлагается рассмотреть последний из обсуждаемых здесь типов взаимодействий, за который ответственен короткодействующий локальный обмен между атомами парамагнитной прослойки и атомами ферромагнитных слоев. Характерный радиус этого взаимодействия имеет порядок десятка межатомных расстояний.

Для количественных оценок поля сдвига H_D воспользуемся подходом, основанным на решении уравнения Ландау–Гинзбурга [19–21]. Суть метода заключается в представлении функционала свободной энергии как разложения по параметру порядка, в роли которого выступает локальная намагниченность M . Магнитная энергия парамагнитного слоя может быть представлена в виде:

$$E = \frac{1}{2} \int \left[\frac{J_1}{a} (\nabla M)^2 + \frac{J_2}{a^3} M^2 \right] dV = \frac{1}{2} S \int \left[\frac{J_1}{a} (\nabla M)^2 + \frac{J_2}{a^3} M^2 \right] dx, \quad (2)$$

где S – площадь границы раздела слоев, J_1 – постоянная межатомного обмена, a – межатомное расстояние, J_2 – постоянная внутриатомного обмена, M – локальная намагниченность. Интегрирование (2) следует проводить по объему парамагнитного слоя. В нашем случае $t \ll \sqrt{S}$, следовательно, расчет может быть сведен к однократному интегралу по координате x .

Уравнению Эйлера–Лагранжа для функционала (2) удовлетворяет функция:

$$M(x) = m_{01} e^{\xi x} + m_{02} e^{-\xi x}, \quad (3)$$

где постоянные m_{01} и m_{02} определяют из граничных условий.

Для оценки эффективного параметра обменной связи между магнитными подсистемами ферромагнитных слоев рассматриваются два крайних случая: 1) намагниченности магнитных слоев ориентированы параллельно, 2) намагниченности ориентированы антипараллельно. Для этих случаев граничные условия принимают вид:

$$M\left(\pm \frac{t}{2}\right) = M_0, \quad M\left(\pm \frac{t}{2}\right) = \pm M_0. \quad (4)$$

Распределения намагниченности в парамагнитном слое для этих случаев соответственно принимают вид ($\xi^2 = J_2/J_1 a^2$):

$$M_{\text{fm}} = M_0 \frac{\text{ch}(\xi x)}{\text{ch}\left(\xi \frac{t}{2}\right)}, \quad M_{\text{afm}} = M_0 \frac{\text{sh}(\xi x)}{\text{sh}\left(\xi \frac{t}{2}\right)}. \quad (5)$$

Тогда для энергий из (1) получим:

$$E_{\text{fm}} = \frac{SJ_1 \xi M_0^2}{a} \text{th}\left(\xi \frac{t}{2}\right); \quad E_{\text{afm}} = \frac{SJ_1 \xi M_0^2}{a} \frac{1}{\text{th}\left(\xi \frac{t}{2}\right)}. \quad (6)$$

Эффективная константа обмена оценивается из соотношения:

$$J_{\text{eff}} = \frac{E_{\text{eff}}}{S} \approx E_{\text{afm}} - E_{\text{fm}} = \frac{J_1 \xi M_0^2}{a} \left[\frac{1}{\text{th}\left(\xi \frac{t}{2}\right)} - \text{th}\left(\xi \frac{t}{2}\right) \right] = \frac{2J_1 \xi M_0^2}{a \text{sh}(\xi t)}. \quad (7)$$

Принимая во внимание (7), получим оценку для поля сдвига:

$$H_D(t) = \frac{J_{\text{eff}}}{M_0 t_F} \approx \frac{2J_1 \xi M_0}{t_F a} \frac{1}{\text{sh}(\xi t)}. \quad (8)$$

Зависимость H_D от толщины прослойки, определяемая уравнением (8), качественно согласуется с экспериментальными результатами (см. рис. 3). Но есть и количественное согласие. Действительно, параметр ξ имеет порядок $1/a$ [20, 21], и для соединений никеля соответственно $\xi \approx 1/0.35 \text{ нм}^{-1}$. Характерную ширину парамагнитного слоя t_0 , на котором поле H_D спадает примерно в три раза, определим из уравнения: $\text{sh}(\xi t_0) = 3$. В данном случае $t_0 \approx 0.64 \text{ нм}$, что хорошо согласуется с результатами измерений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Взаимодействие ферромагнитных слоев в предлагаемом механизме имеет характер эффективного обмена, возникающего за счет короткодействующего взаимодействия между ближайшими атомами в парамагнитной прослойке. Несмотря на короткодействующий и слабый характер этого взаимодействия, большое количество атомов, вовлеченных в связи на границе раздела ферромагнетик-парамагнетик, делает это взаимодействие заметным, а ферромагнитный характер приводит к смещению петли гистерезиса.

Следует заметить, что в рассматриваемой системе нельзя исключать влияние несовершенств прослойки. Для определения, какой из двух механизмов является преобладающим в области толщин прослойки, где наблюдается резкий спад поля смещения и коэрцитивной силы, необходимы дополнительные исследования.

Авторы выражают благодарность Семену Яковлевичу Кипарисову за предоставленные образцы.

Нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Binasch G., Grunberg P., Saurenbach F., Zinn W.* Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange // *Phys. Rev.* 1989. V.39. P. 4828–4830.
2. *Myers E.B., Ralph D.C., Katine J.A., Louie R.N., Buhrman R.A.* Current-Induced Switching of Domains in Magnetic Multilayer Devices // *Science.* 1999. V. 285. P. 867–870.
3. *Pennec Y., Camarero J., Toussaint J. C., Pizzini S., Bonfim M., Petroff F., Kuch W., Offi F., Fukumoto K., Nguyen Van Dau F., Vogel J.* Switching-mode-dependent magnetic interlayer coupling strength in spin valves and magnetic tunnel junctions // *Phys. Review.* 2004. V. B 69. 180402(R)/1–4.
4. *Васьковский В.О., Савин П.А., Лепаловский В.Н., Кандаурова Г.С., Ярмошенко Ю.М.* Особенности гистерезисных свойств и доменной структуры слоистых магнитных плёнок // *ФММ.* 1995. Т.79. № 3. P. 70–77.
5. *Vas'kovskiy V.O., Lepalovskiy V.N.* Magnetization reversal features of $\text{Fe}_{15}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{65}$ sandwiches with various anisotropy of layers // *J. Phys. IV France.* 1998. V. 8. P. 441–444.
6. *S.Herd R., Ahn K.Y.* Magnetic domain structures in multilayered NiFe films // *J. Appl. Phys.* 1979. V. 50. P. 2384–2386.
7. *Gayen A., Umadevi K., Chelvane A., Alagarsamy P.* Tuning Magnetic Properties of Thick CoFeB Film by Interlayer Coupling in Trilayer Structured Thin Films // *J. Mater. Sci. Eng.* 2018. V. 7. P. 1–10.
8. *Kazmierczuk M.K.* High-Frequency Magnetic Components, 2nd Edition. John Wiley & Sons, Ltd. 2014. 760 p.
9. *Chzhan A.V., Podorozhnyak S.A., Shahov A.N., Velikanov D.A., Patrin G.S.* Thickness dependences of coercivity on in three layer films obtained by chemical deposition // *J. Phys.: Conference Series. VII Euro-Asian Symposium "Trends in Magnetism".* 2019. V. 1389. P. 1–6.
10. *Бондарь В.В.* Электрохимия-1966. М.: ВИНТИ, 1968. 146 с.
11. *Volochaev M.N., Shcheglova M.S., Balashov Yu.Yu., Loginov Yu.Yu.* Features of large-scale thin foils fabrication for transmission electron microscopy by focused ion beam // *JOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* 2020. V. 822. P. 012028.
12. *Поляков В.В., Полякова К.П., Середкин В.А., Патрин Г.С., Бондаренко Г.В.* Магнитооптические свойства наногранулированных пленок Co-Ti-O // *Изв. РАН. Сер. физич.* 2011. Т. 75. № 8. С. 1168–1169.
13. *Neel L.* Sur un nouveau monde de couplage entre les aimantations de deux couches minces ferromagnétiques // *C.R. Acad. Sci. D.* 1962. V. 255. P. 1676–1681.
14. *Edwards M., Mathon J., Wohlfarth E.P.* A phenomenological theory of strongly paramagnetic and weakly ferromagnetic dilute alloys // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1975. V. 5. P. 1619–1624.
15. *Mathon J.* Magnetisation of a strongly paramagnetic layer in contact with a ferromagnetic substrate // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1986. V. 16. P. L217–L221.
16. *Schrag B.D., Anguelouch A., Ingvarsson S., Gang Xiao Yu Lu, Trouilloud P.L., Gupta A., Wanner R.A., Gallagher W.J., Rice P.M., Parkin S.S. P.* Néel “orange-peel” coupling in magnetic tunneling junction devices // *Appl. Phys. Letters.* 2000. V. 77. P. 2373–2375.
17. *Tegen S., Mönch I., Schumann J., Vinzelberg H., Schneider C.M.* Effect of Néel coupling on magnetic tunnel junctions // *J. Appl. Phys.* 2001. V. 89. P. 8169–8174.
18. *Chzhan A.V., Podorozhnyak S.A., Zharkov S.M., Gromilov S.A., Patrin G.S.* Induced magnetic anisotropy of Co-P thin films obtained by electroless deposition // *JMMM.* 2021. V. 537. P. 168129–168133.
19. *Skomski R., Komesu T., Jeong H.-K., Borca C.N., Dowben P.A., Ristoiu D., Nozieres J.P.* A Landau-Ginzburg description of Sb overlayers // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 2001. V. 674. P. U7.10.1–7.10.6.
20. *Dowben P.A., Hürsch W.W., Landolt M.* The experimentally determined thin-film limit to the Ginzburg-Landau model of thin-film magnetism // *JMMM.* 1993. V. 125. P. 120–124.
21. *Oleinik I.I., Tsymbal E.Y., Pettifor D.G.* Structural and electronic properties of $\text{Co/Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ magnetic tunnel junction from first principles // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 62. P. 3952–3959.

Interlayer Interaction and Coercivity of Three-Layer Films Obtained by Chemical Deposition

A. V. Chzhan^{1, 2, *}, V. A. Orlova^{1, 3}, and M. N. Volochaev³

¹Siberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041 Russia

²Krasnoyarsk State Agrarian University, Krasnoyarsk, 660049 Russia

³Kirensky Institute of Physics, Krasnoyarsk, 660036 Russia

*e-mail: avchz@mail.ru

Abstract—The results of experimental and theoretical studies of the coercivity and the displacement field of the hysteresis loop on the thickness of the nonmagnetic interlayer in magnetic films obtained by electroless plating are presented. With the help of model calculations based on the Landau–Ginzburg equations, the exchange interactions between magnetic layers with the participation of atoms of the nonmagnetic layer are studied. The resulting expression for the displacement field describes well the exponential changes in the displacement field as a function of the interlayer thickness in structures with both magnetically soft layers and layers with significantly different values of the coercivity.

Keywords: multilayer magnetic films, interlayer interaction, displacement field, coercivity

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 621.928.8

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МАГНИТНОГО ПОЛЯ В УСТРОЙСТВАХ ДЛЯ МАГНИТНОЙ СЕДИМЕНТАЦИИ НАНОЧАСТИЦ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

© 2023 г. М. С. Филинкова^{a, *}, И. В. Медведева^{a, b}, С. В. Жаков^a, Ю. А. Бахтеева^a

^aИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620990 Россия

^bУральский государственный горный университет, ул. Куйбышева, 30, Екатеринбург, 620144 Россия

*e-mail: filinkova-ms@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.06.2023 г.

После доработки 04.08.2023 г.

Принята к публикации 17.08.2023 г.

Магнитная седиментация с применением устройств на основе постоянных магнитов является перспективным энергоэффективным и безопасным методом удаления наноразмерных частиц из воды. Проведено численное моделирование распределения магнитного поля в магнитных устройствах, состоящих из комбинации чередующихся плоских постоянных магнитов и вставок из магнитомягкой стали. Рассмотрены два типа устройств с разным направлением намагниченности постоянных магнитов: вертикального (V) и горизонтального (G). Предложен критерий оценки эффективности магнитного устройства R , зависящий от эффективного объема области воды, где реализуется величина произведения $|B_z dB_z/dz| > 4 \text{ Тл}^2/\text{м}$, где B_z — вертикальная компонента магнитной индукции. Варьировали размеры постоянных магнитов и магнитомягких вставок вдоль горизонтальной оси x , соотношение толщин магнитных и стальных пластин и число пластин. Показано, что магнитное устройство типа V позволяет создать эффективный объем, в котором реализуется максимально возможный параметр эффективности $R = 31\%$ при толщине магнитных элементов $L_x = 30 \text{ мм}$ и толщине стальных элементов $L_s = 2.5 \text{ мм}$. Магнитное устройство типа G с такими же магнитами, намагниченными горизонтально, позволяет реализовать эффективный объем $R = 19\%$ при значениях $L_x = 12.5 \text{ мм}$ и $L_s = 10 \text{ мм}$. Оба магнитных устройства приемлемо эффективны при выбранных размерах магнитной системы для высоты слоя воды не более 20 мм.

Ключевые слова: магнитная седиментация, наночастицы

DOI: 10.31857/S0015323023600983, EDN: CBVPWD

ВВЕДЕНИЕ

В инновационных методах водоочистки для удаления примесей предлагается использовать наночастицы с различными свойствами — наносорбенты, нанокатализаторы и т.д. [1–3], что требует параллельного развития методов их эффективного удаления из воды после выполнения функций.

Одним из перспективных направлений развития методов безопасной обработки воды является использование магнитных сепараторов [4, 5]. В этих устройствах создается неоднородное магнитное поле, которое обеспечивает процесс магнитофореза — движение магнитных частиц в водной среде. Движение происходит под дей-

ствием равнодействующей сил, действующих на частицу:

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_{\text{mag}} + \mathbf{F}_g + \mathbf{F}_b + \mathbf{F}_a, \quad (1)$$

где $\mathbf{F}_g = m\mathbf{g}$ — сила тяжести (m — масса частицы), $\mathbf{F}_b = f(\eta, S, v)$ — сила вязкого сопротивления (η — коэффициент вязкости среды, v — скорость движения частицы, S — площадь сечения частицы, перпендикулярного скорости движения), $\mathbf{F}_a = \rho g V$ — выталкивающая сила (V — объем частицы, ρ — плотность воды), $\mathbf{F}_{\text{mag}} = (\mathbf{m} \cdot \text{grad})\mathbf{B}$ — сила, действующая на частицу со стороны магнитного поля ($\mathbf{B}$ — магнитная индукция в месте нахождения частицы, $\mathbf{m}$ — магнитный дипольный момент частицы, зависящий от намагничивающего поля $\mathbf{B}$ и природы магнетизма — ферромагнетизм, суперпарамагнетизм). В процессе седиментации пре-

обладает вертикальная компонента силы F_z , для которой:

$$F_{\text{mag } z} \sim B_z \frac{dB_z}{dz}. \quad (2)$$

Сила F_{mag} должна быть достаточно большой по величине, чтобы преодолеть силы противоположного направления, главным образом, силу вязкого сопротивления среды. Для генерации магнитного поля можно использовать как электромагниты, так и постоянные магниты [6–10].

Для магнитного отделения частиц от водной среды используют два типа устройств: низкоградиентные магнитные сепараторы (НГМС) ($dB_z/dz < 100$ Тл/м) и высокоградиентные магнитные сепараторы ВГМС ($dB_z/dz > 100$ Тл/м). В НГМС градиент поля создается постоянными магнитами в комбинациях с элементами из магнитомягкой стали. Такие магнитные сепараторы уже давно применяют в горнодобывающей промышленности [11]. Преимуществом этих устройств является простота в изготовлении и эксплуатации, а также отсутствие затрат на электроэнергию для генерации магнитного поля. Поэтому представляет интерес изучение перспективы их применения для очистки воды от мелкодисперсных примесей. На сегодняшний день такие устройства используют, в основном, в лабораторных целях для отделения наноразмерных магнитных мишеней, применяемых в биомедицине [12–15]. В перспективе для технологий очистки воды эти устройства могут применяться для удаления из воды магнитных нанофлокулянтов [16] и для preconcentрования микро- и наночастиц в процессе контроля качества воды [17].

Неоднородные поля различных конфигураций в НГМС создаются с помощью сборок постоянных магнитов с различными размерами и формой, в том числе разделенных вставками из магнитомягкой стали. Низкоградиентные сепараторы могут работать как в непрерывном, так и в периодическом режиме. Сборки постоянных магнитов могут быть с радиальными и параллельными конфигурациями [18]. В радиальных сборках постоянные магниты имеют трапецевидную форму, и их одноименные полюса направлены к центру устройства. В работе [18] проведены модельные эксперименты по магнитному осаждению наночастиц магнетита в периодическом режиме с использованием магнитной системы радиальной конфигурации, и с параллельным расположением плоских постоянных магнитов, между которыми помещали вставки из магнитомягкой стали [16]. В системах параллельных магнитов путем варьирования размеров постоянных магнитов и вставок можно изменять параметры магнитного поля, которые в значительной степени определяют эффективность магнитной сепарации частиц из во-

ды. Поиск оптимальных конфигураций систем из постоянных магнитов для магнитной сепарации мелкодисперсных примесей из воды можно проводить на основе численного моделирования пространственного распределения магнитного поля, для чего используют различные программы [19–23].

Для оценки эффективности магнитного устройства в работах по магнитной седиментации часто используют максимальные значения магнитной индукции B_z и градиента $\text{grad} B_z$ вдоль вертикальной оси осаждения [6, 19, 24]. Эти параметры информативны только для небольшой области обрабатываемого объема воды и не учитывают распределение поля в остальном объеме воды. Целью нашей работы является изучение влияния геометрических параметров магнитной системы на распределение магнитного поля в магнитном сепараторе с плоскопараллельными постоянными магнитами для магнитной седиментации наночастиц в воде. Расчеты проводили по программе Comsol Multiphysics.

ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛИ И ОБОСНОВАНИЕ КРИТЕРИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ МАГНИТНОЙ СЕДИМЕНТАЦИИ

Рассмотрена модельная ситуация — седиментация частиц в водной суспензии, находящейся в кювете (С), расположенной на сборке из постоянных магнитов (рис. 1а). Магнитная система состоит из плоских постоянных магнитов размером $L_x \times L_y \times L_z$, чередующихся со вставками из магнитомягкой стали, толщина которых L_s является варьируемым параметром. Другие размеры магнитов и вставок совпадают. Дно кюветы с водной суспензией находится на торцах сборки, высота слоя водной суспензии $h = 20$ мм. Были выбраны магниты NdFeB (BMN 50), так как они обладают высокими значениями магнитной индукции ($B_{\text{max}} = 1.4$ Тл) и широко используются в магнитных устройствах. Высокая коэрцитивная сила этого материала позволяет считать, что намагниченность однородна по объему магнита. При расчете распределения магнитной индукции в программе Comsol Multiphysics использована кривая намагниченности магнитомягкой стали с максимальным значением $\mu = 1200$. Сетку для расчетов задавали в диапазоне 0.018–0.5 мм.

Рассматривается два типа систем, отличающихся направлением намагниченности постоянных магнитов: в системе типа G вектор магнитной индукции каждого магнита направлен вдоль оси x, в системе типа V вектор магнитной индукции магнита направлен вдоль оси z (рис. 1б). Численное моделирование применено для построения пространственного распределения компонент вектора магнитной индукции $\mathbf{B}$ двух рас-

смаатриваемых конфигураций магнитов. В частности, на рис. 2 представлено распределение z компоненты магнитной индукции $\mathbf{B}$ в плоскости xz . На рис. 3 показана зависимость $|B_z dB_z/dz|$ от координаты z в кювете в разных сечениях вдоль оси x для устройства типа G. В сечении, соответствующем области над поверхностью постоянного магнита, B_z слабо зависит от z , поскольку магниты намагничены вдоль оси x . Максимальное изменение B_z происходит над поверхностью стального элемента.

Магнитное поле сильно неоднородно в пространстве над сборкой магнитов. Эксперименты показывают, что осаждение наночастиц во всем объеме идет достаточно эффективно [24], несмотря на существование областей с очень малыми значениями параметра $|B_z dB_z/dz|$. Отсюда следует, что оценка эффективности магнитного сепаратора по максимальному значению градиента поля и максимальному значению магнитной индукции не является достаточно информативной.

Для более корректной оценки магнитных устройств с сильно неоднородным пространственным распределением магнитного поля предлагается ввести полуэмпирический критерий R , определяемый как относительный объем, в котором наблюдается достаточно эффективный процесс магнитной седиментации:

$$R = \frac{V_{\text{eff}}}{V}, \quad (3)$$

где V – объем всей кюветы: $V = hL_y(nL_x + (n-1)L_s)$, V_{eff} – эффективный объем области кюветы, где выполняется неравенство $|B_z dB_z/dz| > |(B_z dB_z/dz)_{\text{eff}}|$. В работе [6] было экспериментально показано, что в неоднородном магнитном поле с максимальными значениями $B_z = 0.2$ Тл, $|\text{grad} B_z| = 20$ Тл/м сферические магнитные наночастицы магнетита (диаметр 200 нм) оседают достаточно эффективно в течение 60 мин. Отсюда для определения эффективного объема было взято произведение $|(B_z dB_z/dz)_{\text{eff}}| = 0.2 \times 20 = 4$ Тл²/м.

МОДЕЛИРОВАНИЕ МАГНИТНОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ МАГНИТНОЙ СЕДИМЕНТАЦИИ НАНОЧАСТИЦ

Поле, создаваемое постоянным магнитом в каждой точке нахождения частицы, определяется размерами магнита и расстоянием до магнита. Оптимальные размеры магнитов, обеспечивающие необходимую величину параметра R , зависят от толщины слоя жидкости h , в котором происходит магнитная седиментация. С другой стороны, критерий эффективности магнитной седиментации зависит от геометрических размеров магнитов (L_x , L_y , L_z), толщины магнитомягкой вставки L_s , числа чередующихся элементов n .

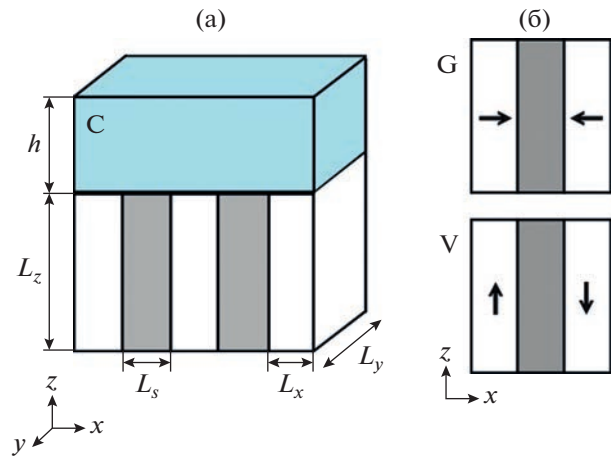


Рис. 1. Схема ячейки для магнитной седиментации (а), схемы намагничивания в сборках постоянных магнитов (б).

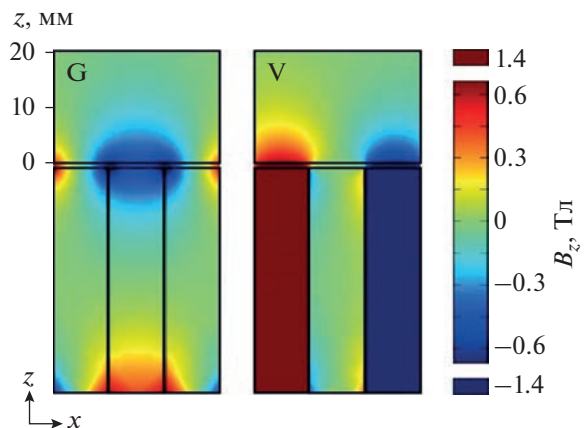


Рис. 2. Распределение значений z компоненты магнитной индукции в плоскости xz для конфигураций G и V.

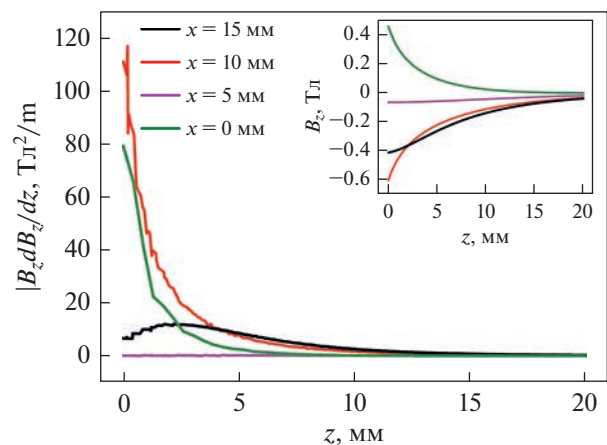


Рис. 3. Изменения значений $|B_z dB_z/dz|$ и B_z в зависимости от высоты z в устройстве типа G на вертикалях, соответствующих $x = 0; 5; 10; 15$ мм.

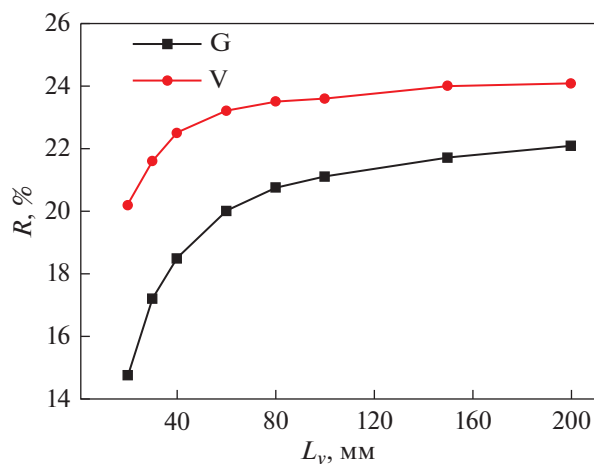


Рис. 4. Зависимость критерия эффективности R от значения размера магнитных пластин L_y (при $L_z = 40$ мм, $L_x = 10$ мм) для магнитных систем типа G и V.

Варьирование размеров магнитных пластин L_y и L_z

В данной работе высота слоя водной суспензии наночастиц была выбрана равной $h = 20$ мм, поскольку в наших моделируемых устройствах при $h > 20$ мм значение $|B_z dB_z/dz| < 4$ Тл²/м не обеспечивало требуемый критерий эффективности. В то же время при высоте слоя жидкости $h = 20$ мм обеспечивается обработка объема жидкости, необходимого в лабораторных установках. На рис. 4 представлено рассчитанное изменение параметра эффективности R в зависимости от L_y для двух конфигураций V и G. В обоих случаях

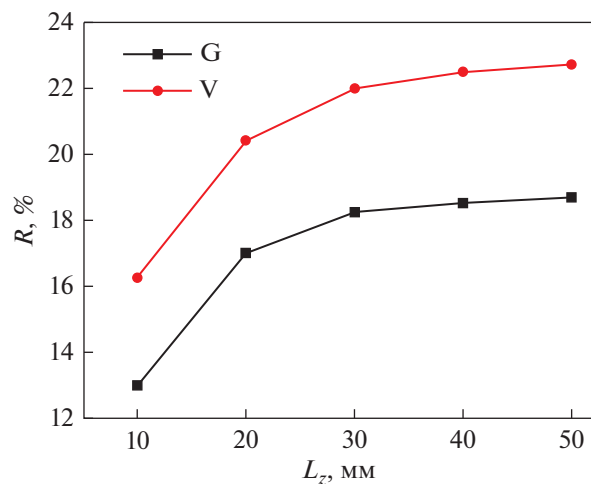


Рис. 5. Зависимость критерия эффективности R от размера магнитных пластин L_z ($L_y = 40$ мм, $L_x = 10$ мм) для магнитных систем типа G и V.

увеличение L_y способствует сначала быстрому росту параметра R , а затем при $L_y > 50$ мм параметр R изменяется незначительно. Поэтому в дальнейших расчетах принимали $L_y = 40$ мм. Из рис. 5 следует, что при L_z больше 40 мм заметного увеличения R не происходит, поэтому было выбрано: $L_z = 40$ мм.

Варьирование толщины стальной вставки L_s

Для оценки влияния толщины стальной вставки L_s на критерий эффективности проводили расчет распределения магнитного поля для сборки из трех элементов (магнит—сталь—магнит) с фиксированным размером магнитных элементов $L_x = 10$ мм. На рис. 6 представлена зависимость модуля параметра $|B_z dB_z/dz|$ от толщины магнитомягкого элемента L_s . Видно, что в конфигурации типа G достигаются более высокие значения параметра $|B_z dB_z/dz|$.

Зависимость критерия эффективности R от толщины стального элемента L_s представлена на рис. 7. Характер изменения значений R для обоих типов магнитных устройств нелинейный.

Значение R для магнитной системы типа G достигает максимума при значениях L_s от 7.5 до 12.5 мм, для системы типа V максимум R достигается при значениях L_s от 0 до 2.5 мм. Во всей исследуемой области наиболее эффективно устройство типа V, что, однако, не подтверждает предположения, сделанного на основании рис. 6. Несмотря на более низкие значения $|B_z dB_z/dz|$, в конфигурации типа V может реализоваться эффективность магнитной сепарации, превышающая в 1.6 раза эффективность в системе типа G.

Последующее моделирование проводили в условиях сохранения соотношения толщины

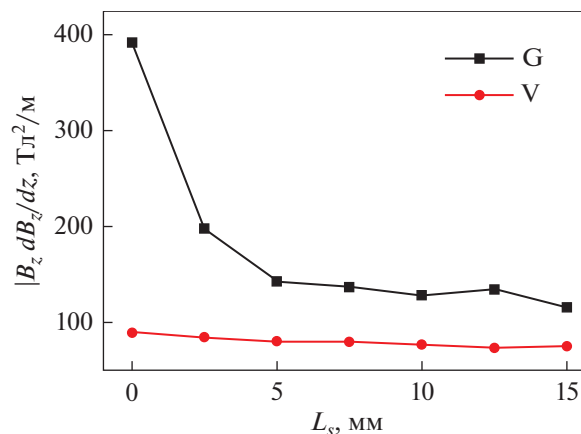


Рис. 6. Зависимость параметра $|B_z dB_z/dz|$ от толщины магнитомягкого элемента L_s .

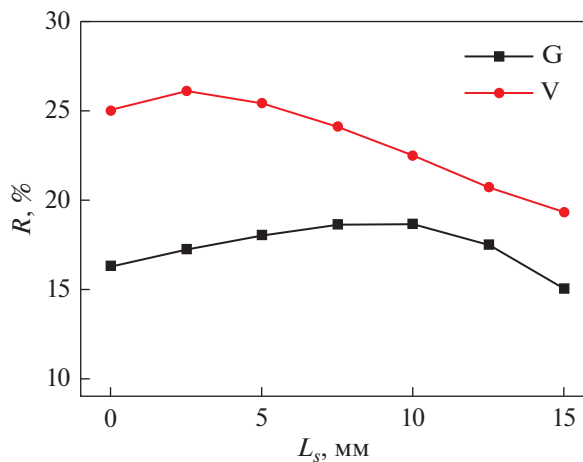


Рис. 7. Зависимость критерия эффективности R от толщины магнитного элемента L_s .

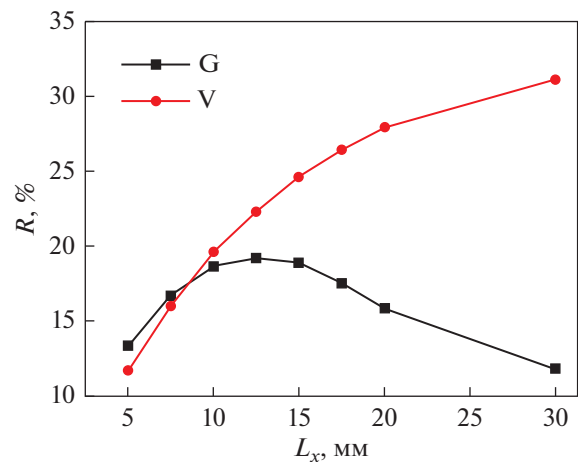


Рис. 8. Зависимость критерия эффективности R от толщины магнитного элемента L_x .

магнитного и стального элементов $L_x/L_s = 1/1$ в устройстве типа G, и $L_x/L_s = 4/1$ — в устройстве типа V, так как при этих соотношениях критерий эффективности достигает максимального значения.

Варьирование толщины магнитного элемента L_x

Зависимость критерия эффективности R от толщины магнитных элементов L_x представлена на рис. 8. Изменение значения L_x от 5 до 30 мм с сохранением пропорции толщин магнитов и стали нелинейно. В устройстве типа V наблюдали монотонный рост значения R , в устройстве типа G зависимость $R(L_x)$ немонотонная, с максимумом вблизи $L_x = 10$ –15 мм.

Варьирование числа магнитных и стальных элементов

Для обработки достаточно больших объемов воды методом магнитной седиментации представляет интерес прогнозировать возможность масштабирования магнитного устройства на большие размеры. Рассмотрено влияние числа n магнитных и стальных элементов магнитных систем G и V на критерий эффективности магнитной сепарации. На рис. 9 представлена зависимость критерия эффективности от параметра n при его изменении в интервале от 2 до 23. Увеличение количества элементов в устройстве типа V приводит к снижению эффективного объема и, соответственно, снижению значения R в отличие от устройства типа G. Отсюда следует, что конфигурация V является менее предпочтительной.

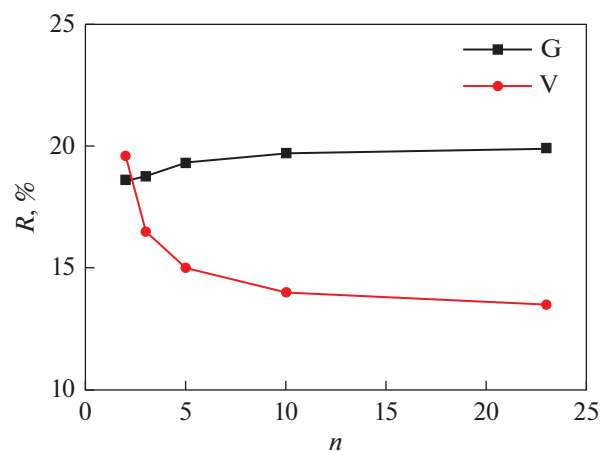


Рис. 9. Зависимость критерия эффективности R от количества магнитных элементов n .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено численное моделирование пространственного распределения магнитного поля. Показано, что устройство типа V с плоскими магнитами, намагниченными вертикально вдоль направления седиментации частиц, позволяет создать эффективный объем, в котором реализуется максимально возможный параметр эффективности $R = 31\%$ при значениях толщины магнитных элементов $L_x = 30$ мм и толщины стальных элементов $L_s = 2.5$ мм. Магнитное устройство типа G с такими же магнитами, намагниченными горизонтально, позволяет реализовать эффективный объем $R = 19\%$ при значениях $L_x = 12.5$ мм, $L_s = 10$ мм. Оба магнитных устройства приемлемо эффективны при выбранных размерах магнитной системы для высоты слоя воды не более 20 мм.

Эту высоту можно увеличить за счет масштабирования магнитной системы. Увеличение размера вдоль направления оси x магнитной системы типа G за счет увеличения числа элементов n до 23 позволяет достичь значения $R = 20\%$.

Рассмотрение вклада от магнитомягких вставок в изменение распределения магнитного поля показывает, что в сборке типа V магнитомягкие вставки приводят к замыканию магнитного потока и снижению напряженности и градиента магнитного поля. Поэтому магнитомягкая сталь может быть заменена на любой немагнитный материал, например, на пластик с подходящими механическими свойствами. В сборке типа G магнитомягкие вставки концентрируют магнитный поток в области, где происходит осаждение частиц. Для повышения эффективности можно уменьшить высоту стального элемента L_z до 20 мм, так как нижняя область вставки намагничена противоположно верхней и создает поле противоположного направления в рабочей области.

Предложенный критерий эффективности может быть использован при разработке магнитных систем для НГМС.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБНАУКИ России (тема “Магнит”, номер госрегистрации 122021000034-9, “Давление”, номер госрегистрации 122021000032-5).

Нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Медведева И.В., Медведева О.М., Студенок А.Г., Студенок Г.А., Цейтлин Е.М. Новые композитные материалы и процессы для химических, физико-химических и биохимических технологий водочистки // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2022. Т. 66. № 1. С. 6–27.
2. Treviño M.J.S., Zarazúa S., Płotka-Wasyłka J. Nanosorbents as materials for extraction processes of environmental contaminants and others // *Molecules*. 2022. V. 27(3). P. 1067.
3. Ningthoujam R., Singh Y.D., Babu P.J., Tirkey A., Pradhan S., Sarma M. Nanocatalyst in remediating environmental pollutants // *Chem. Phys. Impact*. 2022. V. 4. P. 100064.
4. Leong S.S., Ahmad Z., Low S.Ch., Camacho J., Faraudo J., Lim J.K. Unified view of magnetic nanoparticle separation under magnetophoresis // *Langmuir*. 2020. V. 36(28). P. 8033–8055.
5. Gomez-Pastora J., Xue X., Karampelas I.H., Bringas E., Furlani E.P., Ortiz I. Analysis of separators for magnetic beads recovery: From large systems to multifunctional microdevices // *Sep. Pur. Technol.* 2017. V. 172. P. 16–31.
6. Yeap S.P., Leong S.S., Ahmad A.L., Ooi B.S., Lim J.K. On size fractionation of iron oxide nanoclusters by low magnetic field gradient // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. P. 24042–24054.
7. Yavuz C.T., Mayo J.T., Yu W.W., Prakash A., Falkner J.C., Yean S., Cong L., Shipley H.J., Kan A., Tomson M., Natelson D., Colvin V. Low-field magnetic separation of monodisperse Fe_3O_4 nanocrystals // *Sci*. 2006. V. 314. P. 964–967.
8. Moeser G.D., Roach K.A., Green W.H., Hatton T.A., Laibinis P.E. High-gradient magnetic separation of coated magnetic nanoparticles // *AIChE J.* 2004. V. 50(11). P. 2836–2848.
9. Ditsch A., Lindenmann S., Laibinis P.E., Wang D.I.C., Hatton T.A. High-gradient magnetic separation of magnetic nanoclusters // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. V. 44. P. 6824–6836.
10. De Las Cuevas G., Faraudo J., Camacho J. Low-gradient magnetophoresis through field-induced reversible aggregation // *J. Phys. Chem. C*. 2008. V. 112. P. 945–950.
11. Svoboda J. Magnetic techniques for the treatment of materials // Springer Science. 2004. P. 642.
12. Munaz A., Shiddiky M.J.A., Nguyen N.-T. Recent advances and current challenges in magnetophoresis based micro magnetofluidics // *Biomicrofluidics*. 2018. V. 12. P. 031501.
13. Lim B., Vavassori P., Sooryakumar R., Kim Ch. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2017. V. 50. P. 033002.
14. Zhang H., Ding W., Li Sh., Ya Sh., Li F., Qiu B. On-chip analysis of magnetically labeled cells with integrated cell sorting and counting techniques // *Talanta*. 2020. V. 220. 1. P. 121351.
15. Borlido L., Azevedo A.M., Roque A.C.A., Aires-Barros M.R. Magnetic separation in biotechnology // *Biotech. Adv.* 2013. V. 31. P. 1374–1385.
16. Medvedeva I., Bakhteeva Yu., Zhakov S., Revvo A., Byzov I., Uimin M., Yermakov A., Mysik A. Sedimentation and aggregation of magnetite nanoparticles in water by a gradient magnetic field // *J. Nanopart. Res.* 2013. V. 15. P. 2054.
17. Bakhteeva Yu., Medvedeva I., Filinkova M., Byzov I., Uimin M., Tseitlin E. Magnetic nanoparticles for monitoring microplastics pollution in the surface waters // *Reliability: Theory and Applications*. 2022. V. 17. P. 458–463.
18. Bakhteeva I., Medvedeva I., Filinkova M., Byzov I., Minin A., Zhakov S., Uimin M., Patravov E., Novikov S., Suntsov A., Demin A. Removal of microplastics from water by using magnetic sedimentation // *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2023.
19. Fratzl M., Delshadi S., Devillers T., Bruckert F., Cugat O., Dempsey N.M., Blaire G. Magnetophoretic induced convective capture of highly diffusive superparamagnetic nanoparticles // *Soft Matter*. 2018. V. 14. P. 2671–2681.
20. Zheng X., Wang Y., Lu D., Li X., Li S., Chu H. Comparative study on the performance of circular and elliptic cross-section matrices in axial high gradient magnetic separation: Role of the applied magnetic induction // *Miner. Eng.* 2017. V. 110. P. 12–19.
21. Okada H., Mitsuhashi K., Ohara T., Whitby E.R., Wada H. Computational fluid dynamics simulation of high gradient magnetic separation // *Sep Sci Technol.* 2005. V. 40. P. 1567–1584.

22. *Karampelas H., Gomez-Pastora J.* Novel Approaches Concerning the Numerical Modeling of Particle and Cell Separation in Microchannels: A Review // Special Issue "Particle and Cell Separation Processes in Microfluidics". 2022. V. 10(6). P. 1226.
23. *Prigiobbe V., Ko S., Huh Ch., Bryant S.L.* Measuring and modeling the magnetic settling of superparamagnetic nanoparticle dispersions // J. Colloid Interface Sci. 2015. V. 447. P. 58–67.
24. *Bakhteeva Iu.A., Medvedeva I.V., Uimin M.A., Byzov I.V., Zhakov S.V., Yermakov A.E., Shchegoleva N.N.* Magnetic sedimentation and aggregation of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanoparticles in water medium // Sep. Pur. Tech. 2016. V. 159. P. 35–42.

Numerical Simulation of the Spatial Distribution of the Magnetic Field in Devices for the Magnetic Sedimentation of Nanoparticles from Aqueous Media

M. S. Filinkova^{1, *}, I. V. Medvedeva^{1, 2}, S. V. Zhakov¹, and Yu. A. Bakhteeva¹

¹*Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620990 Russia*

²*Ural State Mining University, Ekaterinburg, 620144 Russia*

*e-mail: filinkova-ms@yandex.ru

Abstract—A method of magnetic sedimentation using a permanent magnets is a promising “green” technology to separate nanoparticles from water. In this work, numerical simulation of the magnetic field distribution in the devices based on combination of alternating flat permanent magnets (NdFeB) and soft magnetic steel inserts is carried out. Two types of devices with different magnetization directions of permanent magnets are considered: vertical (V) and horizontal (G). A criterion for evaluating the performance of the magnetic device R is proposed, depending on the effective volume of the water area, where the value of the product $|B_z dB_z/dz| > 4 \text{ T}^2/\text{m}$ is realized, where B_z is the vertical component of magnetic induction. The dimensions of the permanent magnets and soft magnetic inserts along the horizontal x axis, the ratio of the thicknesses of magnetic and steel plates, and the number of plates are varied. It is shown that the maximum value $R = 31\%$ is performed using the V-type magnetic device with the thickness of the magnetic (L_x) and the steel (L_s) elements 30 mm and 2.5 mm, respectively. For G-type magnetic device maximum value $R = 19\%$ is realized at $L_x = 12.5 \text{ mm}$ and $L_s = 10 \text{ mm}$. Magnetic devices are effective for the height of a water layer 20 mm at the given dimensions of the magnetic system.

Keywords: magnetic sedimentation, nanoparticles

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 669.3:621.7.044:620.186

МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ДЕФОРМАЦИИ И СХОЖДЕНИЯ МЕДНЫХ ТОЛСТОСТЕННЫХ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ОБОЛОЧЕК ПРИ ВЗРЫВНОМ НАГРУЖЕНИИ

© 2023 г. В. И. Зельдович^{а, *}, А. Э. Хейфец^а, С. В. Балускин^б, В. И. Беляков^б

^аИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620990 Россия

^бФГУП “РФЯЦ–ВНИИТФ” им. академ. Е.И. Забабахина, а/я 245, Снежинск, Челябинской обл., 456770 Россия

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

Поступила в редакцию 02.05.2023 г.

После доработки 25.07.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

Металлографическим методом исследован процесс схождения медных толстостенных цилиндрических оболочек под действием взрыва. Взрыв инициировали из восьми точек, равномерно расположенных по окружности на поверхности взрывчатого вещества, окружающего оболочку. На промежуточной стадии схождения образовалось восемь выбросов на внутренней поверхности оболочки. Схождение оболочек в цилиндр завершается за счет расширения и смыкания выбросов. Образование выбросов объяснено возникновением пластических (кумулятивных) струй на фронте деформации. Струи возникают при столкновении соседних деформационных выступов. Обнаружены участки локализованной деформации внутри и вокруг выбросов, что связано с данным методом инициирования взрыва. Установлено, что высокоскоростная деформация меди при схождении оболочек сопровождается образованием большого количества двойников. В наружных зонах оболочек двойников больше, чем во внутренних.

Ключевые слова: схождение медных оболочек, взрывное нагружение, высокоскоростная деформация, металлография, макро- и микроструктура, потеря устойчивости при схождении, откольные явления

DOI: 10.31857/S0015323023600703, **EDN:** DMJGMO

ВВЕДЕНИЕ

Схождение цилиндрических оболочек под действием взрыва представляет собой один из случаев кумуляции энергии, при котором возможно неограниченное возрастание энергии вдоль оси оболочки [1]. Процесс схождения определяется как размерами оболочки и физико-механическими свойствами материала, так и способом взрывного нагружения. В различных вариантах нагружения варьируется интенсивность воздействия за счет характеристик и количества взрывчатого вещества (ВВ), изменяется способ инициирования взрыва. Возможно использование специальных приемов: окружение слоя ВВ корпусом, задерживающим разлет продуктов взрыва; применение прокладок между слоем ВВ и оболочкой для управления формой импульса. В повседневной жизни схождение оболочек (труб) под действием взрыва может быть использовано для экстренного перекрытия трубопроводов при транспортировке жидкостей или газов [2, 3].

В работах [4–6] был исследован процесс схождения медных оболочек разных размеров под действием скользящей детонации. Малая оболочка диаметром 24 мм и толщиной стенки 2 мм разделилась в результате откола на две кольцевые ча-

сти. Внутренняя часть комкалась при схождении под действием деформации изгиба [4]. Оболочки средних размеров диаметром 48 мм и толщиной стенки 4 мм при схождении деформировались сдвигом-сжатием [5]. При неполном схождении оболочки была обнаружена потеря устойчивости гладкого фронта деформации, которая проявляется в виде гидродинамических выбросов [4, 5]. Большая оболочка диаметром 118 мм и толщиной стенки 5.9 мм была подвергнута интенсивному нагружению (толщина слоя ВВ была 40 мм). В полученном при схождении цилиндре образовались три зоны: широкая зона деформации, зона рекристаллизации и небольшая центральная зона, в которой медь испытала плавление [6]. Исследованные оболочки будем считать тонкостенными, отношение их толщины к радиусу δ/R было 0.166 и менее [7]. Представляло научный и практический интерес изучение схождения толстостенных оболочек, у которых значение δ/R существенно превышает 0.166. Цель настоящей работы состояла в исследовании особенностей процесса схождения и высокоскоростной деформации медных цилиндрических оболочек с большой толщиной стенки. При взрывном нагружении был использован спо-

Таблица 1. Размеры оболочек и характеристики взрывного нагружения

Номер оболочки	Диаметр/толщина оболочки до нагружения, мм	δ/R , δ толщина	Длина, мм	Толщина слоя ВВ, мм	Толщина корпуса, мм	Толщина прокладки, мм
1	60/8	0.266	250	2	20	5
2			300	3		

соб инициирования ВВ, отличающийся от скользящей детонации.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Цилиндрические толстостенные оболочки из меди М1 были подвергнуты взрывному нагружению. Размеры оболочек и детали нагружения представлены в табл. 1.

Средний участок оболочек был окружен слоем ВВ. Толщина слоя была разной для нагружаемых оболочек. Для задержки разлета продуктов взрыва и увеличения продолжительности действия ударного импульса, система была окружена корпусом из стали 10. Между поверхностью оболочек и слоем ВВ располагали прокладки из пенопласта, для сглаживания формы ударного импульса. Детонационная волна создавала на поверхности оболочек ударную волну, под действием которой происходило инерционное схождение оболочки к оси симметрии. В работах [4–7] схождение оболочек под действием скользящей детонации осуществляли с использованием кольцевой системы инициирования ВВ. Для такого способа инициирования требуется свободный доступ к торцу оболочки, что осложняет его применение. В настоящей работе инициирование накладного ВВ было выполнено из восьми точек, равномерно расположенных по окружности на цилиндрической поверхности оболочек. Этот способ более простой для практического применения.

На поперечных сечениях нагруженных оболочек были выполнены металлографические исследования. Наблюдения микроструктуры проводили на микроскопе EPIYU 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Процесс взрывного нагружения оболочки можно разделить на два этапа, отличающихся по времени. Первый этап состоит в действии ударной волны на материал оболочки. При скорости ударной волны ~ 5 км/с и толщине стенки оболочки 8 мм он длится 1–2 мкс. Второй этап начинается одновременно с первым и состоит в инерционном сжатии оболочки. На этом этапе происходит высокоскоростная деформация, и при полном сжатии оболочка преобразуется в ци-

линдр. Длительность второго этапа на порядок больше, чем первого.

На рис. 1 представлен вид поперечных сечений нагруженных оболочек. Шлифы отполированы, но не протравлены. Оболочка № 1 испытала неполное схождение (рис. 1а). Внутренняя поверхность оболочки (фронт деформации) существенно отклоняется от окружности, то есть осесимметричная деформация при сжатии резко нарушена. При сжатии образовалось восемь выбросов по числу точек инициирования. Между выбросами остались пустоты, у основания выбросов толщина пустот увеличена. Выбросы имеют округлую форму и отличаются от выбросов, наблюдавшихся при сжатии оболочек среднего размера под действием скользящей детонации [4, 5]. Оболочка № 2 на нагруженном участке сошла практически полностью (рис. 1б), и был получен цилиндр диаметром 40 мм. В центре цилиндра виден результат нарушения симметрии сжатия в виде восьми тонких пустот. Естественно считать, что при сравнении сжатия этих оболочек наблюдаются последовательные стадии развития одного процесса сжатия. Выбросы преобразовались в участки треугольной формы в оболочке № 2, которые сомкнулись в центре.

Вдоль окружности, расположенной на половине радиуса поперечного сечения оболочки № 1, видна система пор (рис. 1а). Поры имеют откольное происхождение, как и в ранее исследованных оболочках [4, 5]. В оболочке № 2 откольные поры отсутствуют, но это не значит, что их не было. Поры залечились при высокоскоростной деформации, как это наблюдалось в ранее изученных оболочках [4, 5].

Результаты расчета величины и скорости деформации при сжатии оболочки № 2 представлены в табл. 2. Время сжатия 30 мкс.

Таблица 2. Истинная деформация ϵ и скорость деформации для разных слоев оболочки № 2

Радиус слоя, мм	20	10	2	1
Истинная деформация	0.4	1.0	2.4	3.1
Скорость деформации, 10^4 с^{-1}	2.7	6.7	16.0	20.7

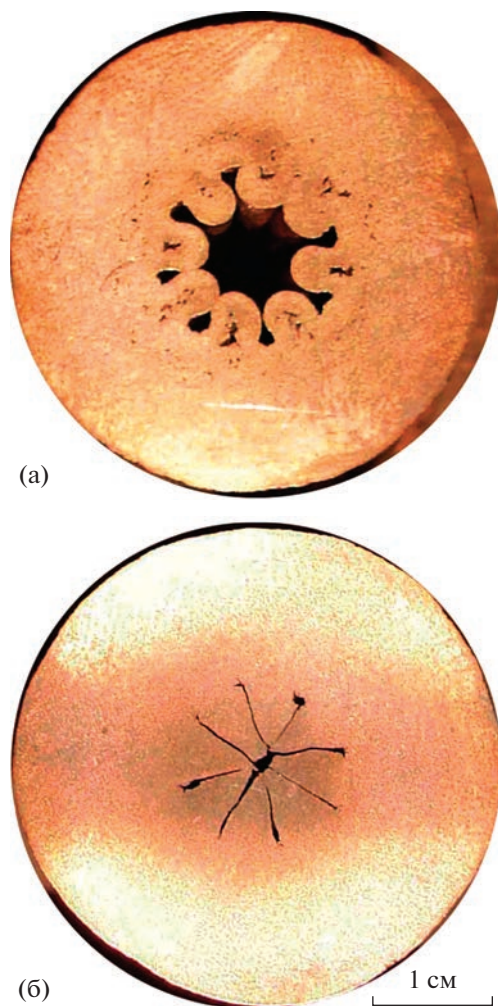


Рис. 1. Поперечные сечения оболочек № 1 (а) и № 2 (б).

Из-за нарушения симметрии схождения значения истинной деформации и скорости деформации для центральных слоев цилиндра являются усредненными. Из табл. 2 следует, что для слоев цилиндра, расположенных на радиусе 10 мм и глубже, скорость деформации достигает 10^5 с^{-1} .

На рис. 2а представлена макроструктура оболочки № 1 в поперечном сечении. Видно, что макроструктура состоит из двух кольцевых зон, разделенных окружностью, сформированной откольными порами. В наружной зоне отмечается образование большого количества двойников. На рис. 2б приведена микроструктура этой зоны с многочисленными тонкими двойниками. Толщина двойников составляет 5 мкм и менее. Двойники группируются в протяженные полосы. Полосы сильной деформации (с двойниками) чередуются с полосами слабой деформации. Между этими полосами можно провести границу вдоль границ зерен. По всей видимости, чередование полос отражает эффекты самоорганизации при высокоскоростной деформации на мезоуровне.

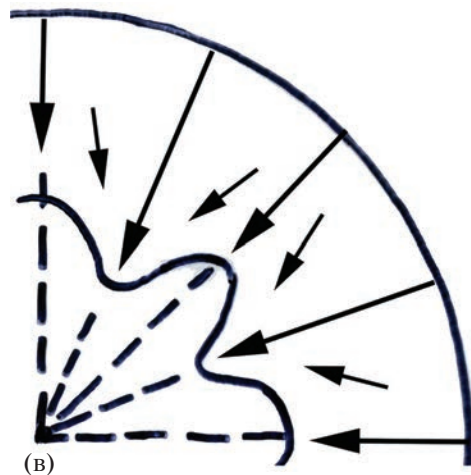
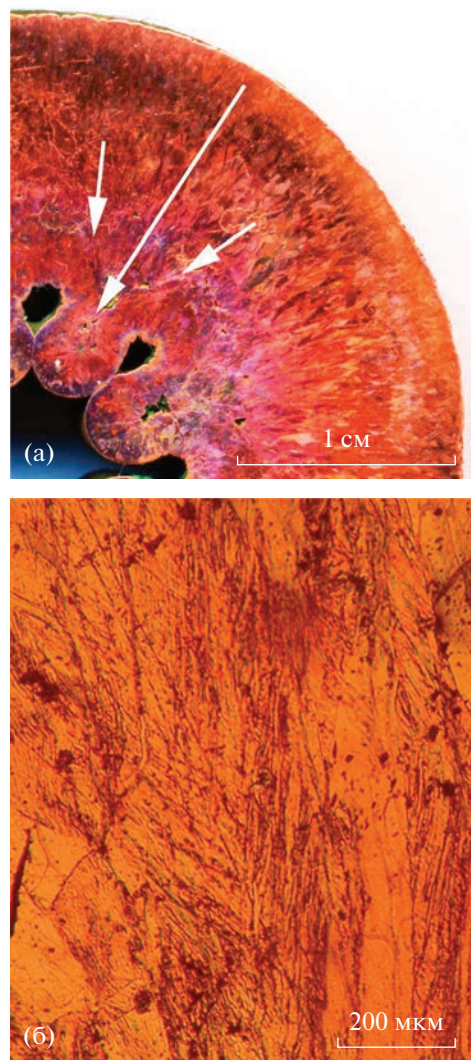


Рис. 2. Поперечное сечение оболочки № 1. Макроструктура (а), двойникование в наружной зоне (б) и схема изменения направления течения вещества (в).

Во внутренней зоне оболочки, включая выбросы, в структуре двойников меньше, чем в наружной зоне. Известно, что при квазистатической деформации медь деформируется скольжением. Но деформация при высокой скорости и/или при низкой температуре осуществляется преимущественно двойникованием. Двойникование меди в исследованных оболочках обусловлено высокой скоростью деформации, 10^4 – 10^5 с $^{-1}$. Однако в процессе схождения температура внутренней части оболочки повышается, и это приводит к изменению механизма высокоскоростной деформации. Вклад двойникования уменьшается, роль скольжения возрастает.

Макроструктура наружной зоны иллюстрирует радиальное течение вещества. Однако при большом увеличении видны периодические отклонения течения вещества от радиального направления, на ~ 20 град (указаны стрелками на рис. 2а). Такие отклонения связаны с необходимостью доставки вещества в выбросы. Схема течения поясняет, как возникают эти отклонения (рис. 2в).

На рис. 3а представлена макроструктура оболочки № 2 в поперечном сечении. Видны три зоны, отличающиеся по структуре.

В наружной кольцевой зоне микроструктура состоит из зерен с многочисленными двойниками (рис. 3б), как и в оболочке № 1. Течение вещества происходит в радиальном направлении, и зерна приобретают удлиненную форму. (В исходном состоянии зерна были равноосные и имели размер 200–300 мкм.) Зерна группируются в радиальные полосы. Как и в оболочке № 1, наблюдается чередование полос с сильной и слабой деформацией. В средней зоне, вплоть до треугольных участков, деформация не радиальная, а хаотическая (рис. 3в).

Из наших исследований схождения других оболочек [4, 5] следует, что хаотический характер деформации в этой зоне объясняется залечиванием откольных повреждений. Внутренняя зона почти полного схождения состоит из треугольных участков, сформировавшихся из выбросов.

Способ инициирования взрыва из восьми точек приводит к особенностям локализации деформации в отдельных участках оболочек. На рис. 4а приведена микроструктура треугольного участка оболочки № 2 со следами локализованной деформации. В центре участка видна область течения, в которой деформация резко возрастает. На рис. 4б представлена схема, поясняющая происхождение данной локализации деформации при образовании выброса в оболочке № 1 и дальнейшее течение в треугольном участке оболочки № 2.

Локализация деформации происходит также при заполнении промежутков (пустот) между выбросами. На рис. 5а видно, что в оболочке № 1 де-

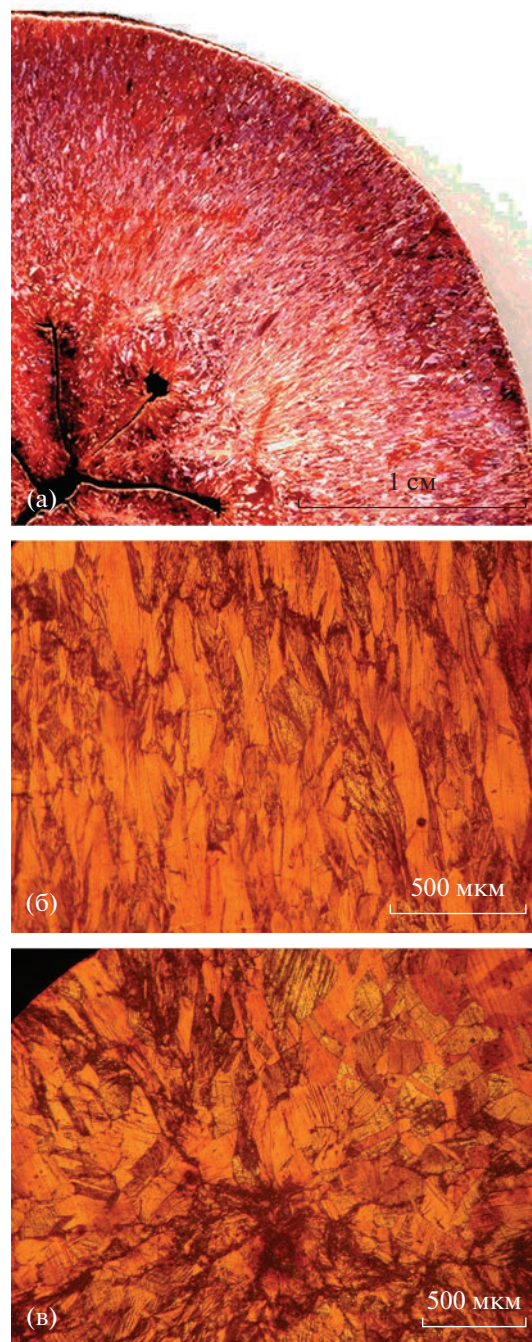


Рис. 3. Поперечное сечение оболочки № 2. Макроструктура (а), микроструктура наружной (б) и средней зоны (в).

формация локализуется вокруг острого угла промежутка (у основания выступов). В дальнейшем, два участка локализованной деформации вокруг углов сливаются в один в оболочке № 2 (рис. 5б). На рис. 5в показана схема течения вещества, участки локализованной деформации обведены штриховой линией.

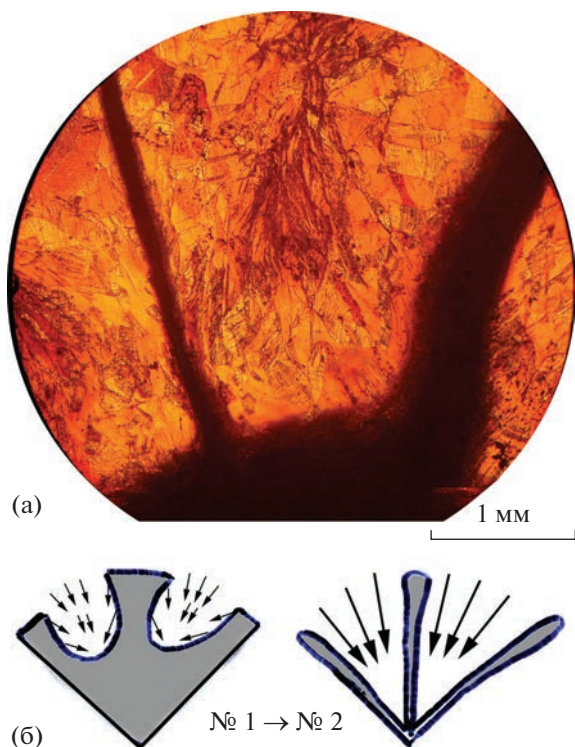


Рис. 4. Локализация деформации внутри треугольного участка оболочки № 2 (а) и схема образования локализации (б). Стрелками указаны направления течения вещества.

Необходимо отметить, что в выбросах иногда наблюдаются равноосные зерна. Это свидетельствует о локальном повышении температуры до температуры рекристаллизации, $\sim 500^\circ\text{C}$. В то же время, в микроструктуре не наблюдаются особенности, указывающие на прохождение кристаллизации. Значит, не было нагрева до температуры плавления меди, 1083°C .

СХЕМЫ СХОЖДЕНИЯ

Рассмотрим, как происходит процесс схождения исследованных оболочек. Главная особенность схождения состоит в образовании восьми выбросов, по числу точек инициирования ВВ. Будем считать, что фронт деформации при схождении состоит из восьми дугообразных участков, исходящих из точек инициирования. На рис. 6а представлена соответствующая схема схождения. Наружная поверхность исходной оболочки показана сплошной линией, внутренняя поверхность — штриховой. Большие дуги показывают фронт ударной волны в оболочке, малые дуги изображают последовательные положения внутренней поверхности оболочки при схождении, т.е. положение фронта деформации. Когда малые дуги сходятся в центре, схождение оболочки завершается.

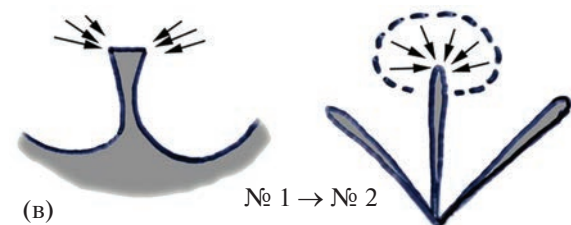
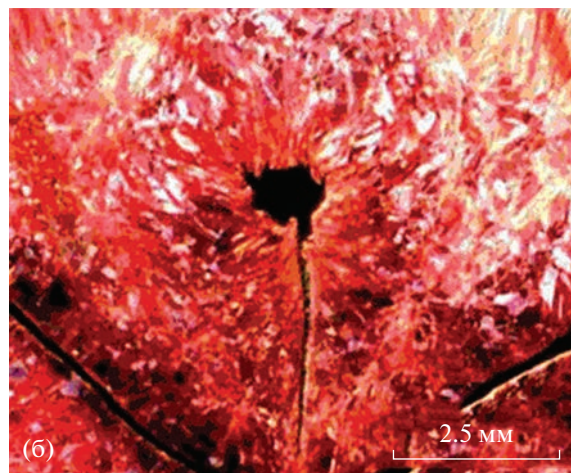
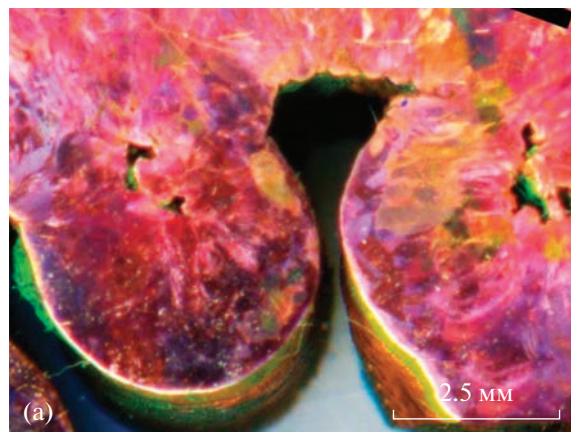


Рис. 5. Локализация деформации при заполнении промежутков между выбросами (а, б) и схема течения вещества (в). Стрелками указаны направления течения.

Такая схема схождения не соответствует реальности, так как не описывает образование выбросов.

Для объяснения образования выбросов используем термин “пластическая струя”. Он использован В.В. Рыбиным при исследовании структур, полученных при сварке взрывом [8]. По своему происхождению пластические струи по сути являются кумулятивными, возникающими при высокоскоростном соударении металлических пластин [1]. Можно предположить, что взаимодействие соседних дугообразных участков на фронте деформации при высокой скорости деформации приводит к образованию пластических (кумулятивных) струй, как показано на рис. 6б

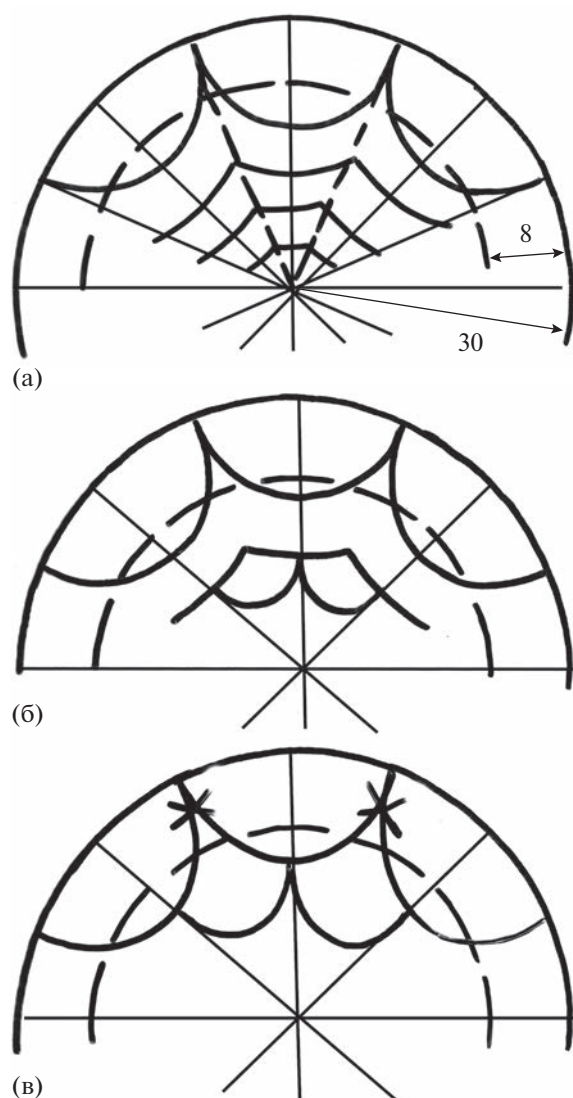


Рис. 6. Схемы возможного процесса схождения (пояснения в тексте) а — схема схождения при регулярном взаимодействии ударных волн, б — схема образования выбросов при схождении пластических струй, в — схема образования выбросов под действием маховской волны.

малыми дугами. В процессе схождения струи расширяются и преобразуются в выбросы. Схема на рис. 6б иллюстрирует это описание схождения. Важно, что по этой схеме выбросы возникают на некоторой промежуточной стадии схождения.

В приведенной на рис. 6а схеме схождения взаимодействие ударных волн, распространяющихся от соседних точек инициирования, регулярно. Однако большая толщина оболочек и геометрия расположения точек инициирования ВВ допускают возникновение маховских конфигураций (тришюков) [1, 9, 10]. Угол столкновения соседних ударных волн изменяется в широких пределах, и при углах 35° – 40° следует ожидать возникновение маховской волны [9, 10]. Давление в маховской волне увеличивается в несколько раз, и под ее действием формируется выброс. На рис. 6в представлена схема такого процесса. Места возникновения маховских волн отмечены крестиками. Эта схема схождения, как и предыдущая, объясняет образование выбросов. Важно отметить, что в данной схеме выбросы возникают в самом начале схождения.

Промежуточную стадию схождения оболочки № 2 можно наблюдать на внутренней поверхности оболочки. На участке неполного схождения видно восемь выбросов (рис. 7). Очевидно, что выбросы возникли на промежуточной стадии схождения, как и в оболочке № 1 (см. рис. 1). Отсюда следует, что из двух вариантов объяснения образования выбросов предпочтительным является вариант с пластическими (кумулятивными) струями (рис. 6б), которые возникают при столкновении соседних деформационных выступов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Медные толстостенные цилиндрические оболочки были подвергнуты действию взрыва, инициированного из восьми точек, равномерно расположенных по окружности на поверхности обо-

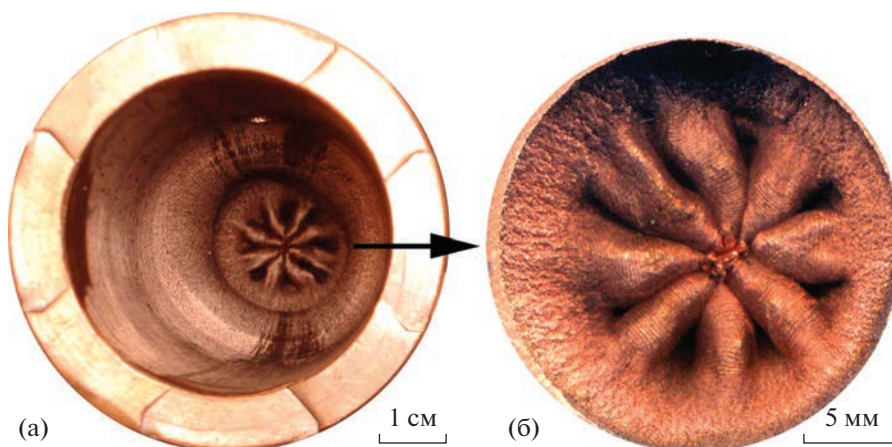


Рис. 7. Выбросы на внутренней поверхности оболочки № 2.

лочек. При неполном схождении на внутренней поверхности оболочки образовалось восемь выбросов, то есть произошла потеря устойчивости гладкого фронта деформации. Предложен механизм образования выбросов, основанный на возникновении пластических (кумулятивных) струй на фронте деформации. Струи возникают при столкновении соседних деформационных выступов. Образование и развитие выбросов является деформационным механизмом, посредством которого происходит схождение оболочки в цилиндр.

Установлено, что высокоскоростная деформация меди при схождении оболочек сопровождается образованием большого количества двойников. В наружных зонах оболочек двойников больше, чем во внутренних. Так как температура внутренней части оболочек повышается, изменяется механизм деформации: вклад двойникования уменьшается, вклад скольжения возрастает. Обнаружены участки локализованной деформации внутри и вокруг выбросов, что связано с данным методом инициирования взрыва.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме “Структура” Г. р. № 122021000033-2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Забабахин Е.И., Забабахин И.Е. Явления неограниченной кумуляции. М.: Наука, 1988. 172 с.
2. Иванов А.Г., Огородников В.А., Тюнькин Е.С. Поведение оболочек под действием импульсной нагрузки. Малые возмущения // Журн. Прикл. механики и техн. физики. 1992. № 6. С. 112–115.
3. Огородников В.А. Вязкость и ее роль в динамических процессах. Саров: ФГУП “РФЯЦ-ВНИИЭФ”, 2012. 238 с.
4. Зельдович В.И., Хейфец А.Э., Фролова Н.Ю., Хомская И.В., Смирнов Е.Б., Дегтярев А.А., Шорохов Е.В. Металлографическое исследование структурных изменений в меди, происходящих при схождении цилиндрических оболочек // ФММ. 2019. Т. 120. № 4. С. 381–388.
5. Зельдович В.И., Хейфец А.Э., Фролова Н.Ю., Дегтярев А.А., Смирнов Е.Б., Шорохов Е.В. Металлографическое исследование схождения медных цилиндрических оболочек при различной интенсивности взрывного нагружения // ФММ. 2021. Т. 122. № 6. С. 608–613.
6. Зельдович В.И., Фролова Н.Ю., Хейфец А.Э., Долгих С.М., Гаан К.В., Шорохов Е.В. Деформационные и термические процессы, происходящие при высокоскоростном схлопывании массивной цилиндрической оболочки из меди // ФММ. 2018. Т. 119. № 6. С. 573–581.
7. Зельдович В.И., Фролова Н.Ю., Хейфец А.Э., Хомская И.В., Дегтярев А.А., Шорохов Е.В., Смирнов Е.Б., Долгих С.М., Коваль А.В. Деформационные явления при схождении металлических цилиндрических оболочек. Потеря устойчивости // Физика горения и взрыва (ФГВ). 2019. Т. 55. № 4. С. 92–102.
8. Рыбин В.В., Ушанова Э.А., Золоторевский Н.Ю. Особенности строения разориентированных структур в бислойной пластине медь–медь, полученной сваркой взрывом // ЖТФ. 2013. Т. 83. С. 63–72.
9. Альтишулер Л.В., Кормер С.Б., Баканова А.А., Петрунин А.П., Фунтиков А.И., Губкин А.А. Нерегулярные режимы косоугольного столкновения ударных волн в твердых телах // ЖЭТФ. 1961. Т. 41. № 5 (11). С. 1382–1393.
10. Альтишулер Л.В. Применение ударных волн в физике высоких давлений // УФН. 1965. Т. 85. № 2. С. 197–258.

The Metallographic Study of High-Speed Deformation and Convergence of Thick-Walled Cylindrical Copper Shells under Explosive Loading

V. I. Ze'dovich^{1, *}, A. E. Kheifets¹, S. V. Valushkin², and V. I. Belyakov²

¹Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620990 Russia

²Federal State Unitary Enterprise “Russian Federal Nuclear Center—Zababakhin All—Russia Research Institute of technical Physics” (RFNC-VNIITF), Snezhinsk, Chelyabinsk region, 456770 Russia

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

Abstract—Metallographic method investigated the process of convergence of thick-walled cylindrical copper shells under the action of an explosion. The explosion was initiated from eight points evenly spaced in a circle on the surface of the explosive surrounding the shell. At the intermediate stage of convergence, eight outliers formed on the inner surface of the shell. The convergence of the shells into the cylinder is completed by expanding and closing the emissions. The formation of outliers is explained by the occurrence of plastic (cumulative) jets at the deformation front. Jets occur when adjacent deformation projections collide. Areas of localized deformation were found inside and around the ejections, which is associated with this method of initiating an explosion. It is established that high-speed deformation of copper during the convergence of shells is accompanied by the formation of a large number of twins. There are more twins in the outer zones of the shells than in the inner ones.

Keywords: convergence of copper shells, explosive loading, high-speed deformation, metallography, macro- and microstructure, loss of stability during convergence, spalling phenomena

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 669.715

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПАДА ТВЕРДОГО РАСТВОРА Al–Sc ПРИ ОТЖИГЕ ДЕФОРМИРОВАННЫХ СПЛАВОВ Al–0.5% Mg–Sc

© 2023 г. Я. С. Шадрин^a, А. В. Нохрин^a*, А. А. Бобров^a, О. Г. Крутова^a, Е. О. Шишулин^a,
Г. В. Щербак^a, В. И. Копылов^a, В. Н. Чувильдеев^a, Е. С. Смирнова^a, Н. Ю. Табачкова^{b, c}

^aНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
просп. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

^bНИТУ “МИСИС”, Ленинский просп., 7, Москва, 119049 Россия

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

*e-mail: nokhrin@nifti.unn.ru

Поступила в редакцию 16.11.2022 г.

После доработки 02.08.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

Представлены результаты исследований кинетики распада твердого раствора при отжиге мелкозернистых (МЗ) проводниковых сплавов Al–0.5% Mg–Sc с различным содержанием скандия. Сплавы получены методом индукционного литья, а МЗ микроструктура сформирована с помощью равноканального углового прессования. Кинетика распада твердого раствора изучена с использованием методик измерения удельного электросопротивления и микротвердости. Анализ результатов проведен с использованием уравнения Джонсона–Мела–Аврами–Колмогорова. Показано, что при отжиге МЗ-сплавов наблюдается выделение частиц Al_3Sc по ядрам решеточных дислокаций, а также происходит прерывистый распад твердого раствора скандия в алюминии.

Ключевые слова: алюминий, скандий, частицы, диффузия, деформация

DOI: 10.31857/S0015323022601714, **EDN:** BOGZOZ

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время медные сплавы являются основным материалом для изготовления малогабаритных ($\varnothing 0.18$ – 0.5 мм) проводов бортовой сети современных самолетов [1]. Замена медных сплавов на алюминиевые позволит существенно снизить вес бортовой сети, поэтому в настоящее время активно разрабатываются новые проводниковые алюминиевые сплавы [2–4]. Компании Boeing и Airbus в своих самолетах применяют биметаллические провода на основе сложнолегированных алюминиевых сплавов [5], а в РФ разработан эвтектический сплав 01417 [1].

Разработка новых авиационных систем обуславливает повышение требований к физико-механическим свойствам сплавов: прочности, циклической долговечности, удельному электросопротивлению (УЭС), термостабильности, обеспечивающим их длительную работу при повышенных температурах.

Основное внимание исследователей в настоящий момент сосредоточено на разработке новых сплавов, легированных переходными металлами и редкоземельными элементами [2–4], а также на модификации микроструктуры сплавов системы Al–Mg–Si [6].

Несмотря на высокую стоимость Sc-содержащей лигатуры, сплавы Al–Sc остаются одними из наиболее перспективных материалов [7, 8]. Дополнительное повышение механических свойств алюминиевых сплавов обеспечивается за счет формирования мелкозернистой (МЗ) микроструктуры с использованием методов интенсивного пластического деформирования [9, 10]. Это позволяет в проводниковых алюминиевых сплавах обеспечивать сочетание необходимых характеристик [11].

Цель работы – исследование термической стабильности микроструктуры, УЭС и микротвердости сплавов Al–0.5 мас. % Mg с различным содержанием скандия. Магний позволяет обеспечить повышенную прочность и термическую стабильность МЗ-алюминия, но отрицательно влияет на его электропроводность. Магний приводит к повышению УЭС алюминиевого сплава, поэтому выбор концентрации магния (0.5% Mg) обусловлен требованиями к величине УЭС проводникового алюминиевого сплава (не более 3.0 – 3.1 мкОм см). МЗ-структура в сплавах сформирована с помощью одного цикла равноканально-углового прессования (РКУП) [9, 10], обеспечивающего эффективную проковку литой макроструктуры. Результаты исследований распада твердого раствора в литых

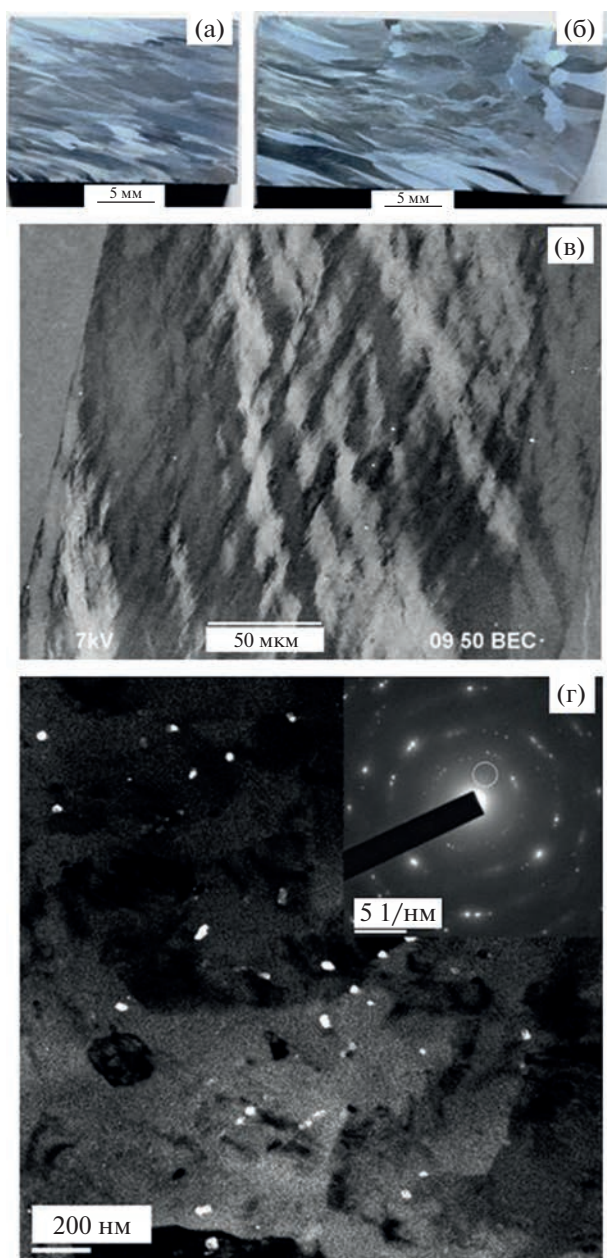


Рис. 1. Макроструктура (а, б) и микроструктура (в) сплава Al–0.5% Mg–0.4% Sc после РКУП: (а) центр заготовки (металлография); (б) край заготовки (металлография); (в) микроструктура центральной части заготовки (РЭМ); (г) выделение первичных частиц Al_3Sc (ПЭМ, темнопольное изображение).

сплавах, а также в МЗ-сплавах после многоциклового РКУП описаны в статье [12].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ

Объектами исследования выступали сплавы Al–0.5 мас. % Mg–(0.2, 0.3, 0.4) мас. % Sc, полученные методом индукционного литья с помощью литейной машины INDUTHERM VTC-200.

Измельчение литой макроструктуры осуществлялось методом РКУП при температуре 225°C ($N=1$) со скоростью деформирования 0.4 мм/с с помощью прессы Ficer HF400L (размер заготовки $20 \times 20 \times 185$ мм). Образцы вырезали вдоль оси заготовки, из ее центральной части. Сплавы отжигали в воздушной печи СНОЛ в интервале температур (T) от 100 до 475°C . На первом этапе исследования анализировали влияние температуры 30-минутного отжига на микротвердость и УЭС-сплава. На втором этапе проводили изотермические отжики длительностью до 72 ч при температурах 200, 325, 425°C . Точность поддержания T составляла $\pm 5^\circ\text{C}$.

Для исследования микроструктуры использовали растровый электронный микроскоп (РЭМ) Jeol JSM-6490, просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) Jeol JEM-2100F и металлографический микроскоп Leica DM IRM. Расчет среднего размера зерна и объемной доли рекристаллизованной структуры проводили с использованием программы GoodGrains. УЭС (ρ) измеряли вихретоковым методом с помощью прибора SIGMATEST 2.069. Точность измерения УЭС составляет ± 0.02 мкОм см. Исследования микротвердости (H_v) проводили с помощью твердомера HVS1000 при нагрузке 50 г. Точность измерения H_v составляет ± 30 – 35 МПа. Микротвердость исследовали в центре образца, вырезанного из центральной части поперечного сечения заготовки. Исследования УЭС для каждого образца проводили в его центре и по краям образца. Полученные результаты усредняли.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В исходном состоянии литые сплавы имеют однородную крупнозернистую макроструктуру, которая представляет собой совокупность равноосных зерен в центре заготовки и столбчатых кристаллов по краям поперечного сечения. При увеличении содержания скандия средний размер зерна литых сплавов уменьшается от ~ 1 до 0.1–0.2 мм (более подробно – см. [13]). В структуре сплавов присутствуют первичные субмикронные частицы Al_3Sc , количество которых увеличивается с повышением содержания Sc.

После первого цикла РКУП в центральной части заготовки формируется деформированная макроструктура, в которой зерна ориентированы под углом $\sim 20^\circ$ – 25° к оси заготовки (рис. 1а), в соответствии с ориентацией главных осей деформации при РКУП [10]. Микроструктура центральной части заготовки характеризуется наличием ярко выраженных полос локализованной деформации (рис. 1в). Край заготовки остается практически недеформированным (рис. 1б), что подтверждается результатами исследований рас-

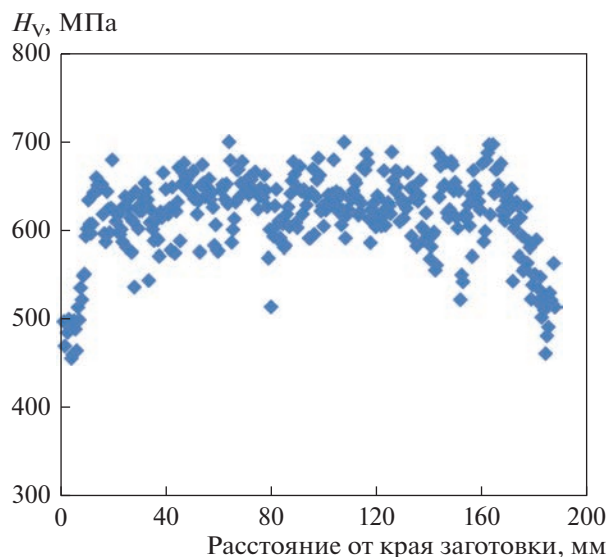


Рис. 2. Распределение микротвердости вдоль поперечного сечения заготовки из сплава Al–0.5% Mg–0.4% Sc после РКУП.

пределения H_V вдоль оси заготовки (рис. 2). Микроструктура образцов после РКУП может быть охарактеризована как сильнофрагментированная субзернистая структура; средний размер фрагментов составляет ~ 0.5 – 1 мкм. В объеме зерен присутствуют первичные частицы Al_3Sc (рис. 1г).

После РКУП величина УЭС образцов не изменяется и для МЗ сплавов с 0.2, 0.3 и 0.4% Sc составляет 3.39, 3.60 и 3.82 мкОм см, соответственно. Следовательно, распада твердого раствора при РКУП не происходит, а вклад дефектов в УЭС алюминия мал.

Микротвердость МЗ сплавов с 0.2, 0.3 и 0.4% Sc после РКУП составляет 555, 560 и 630 МПа, что в 1.5 раза превышает микротвердость H_V литых сплавов Al–0.5% Mg–Sc (см. [12]).

На рис. 3 представлены зависимости УЭС и H_V от температуры 30-минутного отжига МЗ-сплавов с различным содержанием скандия.

Зависимости $\rho(T)$ имеют трехстадийный характер. На первой стадии отжига ($T < T_1 \sim 200$ – 225°C) УЭС-сплавов не изменяются при увеличении температуры отжига, при нагреве до температуры $T \sim T_2 = 400$ – 450°C наблюдается быстрое уменьшение УЭС (рис. 3). После отжига при температуре T_2 величина УЭС-сплавов с 0.2, 0.3 и 0.4% Sc достигает 3.04, 3.07 и 3.16 мкОм · см соответственно.

Зависимость $H_V(T)$ в интервале температур $T_1 < T < T_2$ имеет немонотонный характер (рис. 3). В интервале температур отжига от ~ 250 до 325°C микротвердость увеличивается, а при дальнейшем повышении температуры отжига H_V сплавов уменьшается. Максимальные значения H_V , до-

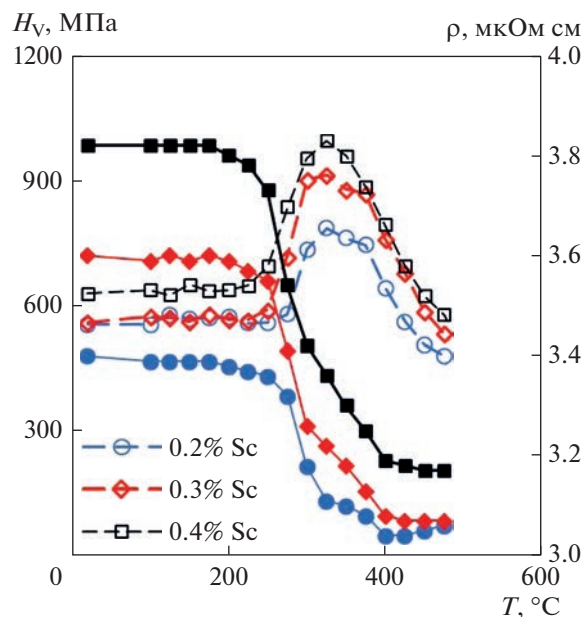


Рис. 3. Зависимости УЭС (сплошные линии, темные маркеры) и H_V (штриховые линии, светлые маркеры) от температуры отжига МЗ-сплавов Al–0.5% Mg с 0.2% Sc (круг), 0.3% Sc (ромб) и 0.4% Sc (квадрат).

стигаемые в результате отжига МЗ-сплавов при $T = 325^\circ\text{C}$, увеличиваются при повышении концентрации Sc в сплаве: в МЗ-сплавах с 0.2, 0.3 и 0.4% Sc максимальная H_V составляет 785, 915 и 1000 МПа соответственно. Поскольку микроструктура МЗ-алюминиевых сплавов остается стабильной до температуры $\sim 425^\circ\text{C}$ (см. ниже), то вероятной причиной снижения микротвердости при температурах более 350°C является процесс возврата, приводящий к уменьшению плотности решеточных дислокаций, и прерывистый распад твердого раствора Al–Sc, приводящий к образованию крупных частиц Al_3Sc веерообразной формы (см. ниже). В соответствии с уравнением Орована образование крупных частиц Al_3Sc будет приводить к снижению микротвердости МЗ-алюминиевых сплавов.

На рис. 4 представлены зависимости УЭС и микротвердости от времени изотермического отжига МЗ сплавов Al–0.5% Mg–Sc. Зависимости микротвердости от времени отжига $H_V(t)$ имеют двухстадийный характер. При низких температурах и/или малых временах отжига наблюдается повышение H_V , а при больших температурах и временах отжига наблюдается снижение микротвердости H_V . Максимальная микротвердость (1025 МПа) достигается в сплаве с 0.4% Sc после отжига 325°C (30 мин). Из рис. 4а видно, что с увеличением температуры и времени отжига УЭС-сплавов монотонно уменьшается. После длительного отжига при температурах 325 – 425°C величина УЭС стре-

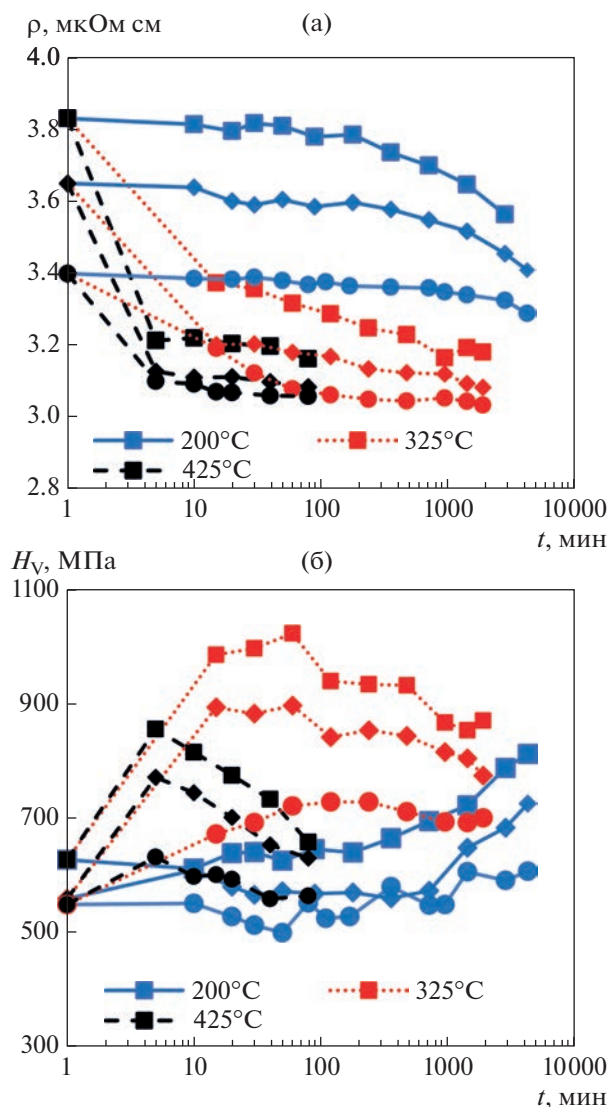


Рис. 4. Зависимости УЭС (а) и H_V (б) от времени отжига МЗ сплавов Al–0.5Mg с 0.2% Sc (круг), 0.3% Sc (ромб) и 0.4% Sc (квадрат) при $T = 200^\circ\text{C}$ (синяя линия on line), 325°C (красная линия on line) и 425°C (черная линия).

мится к УЭС сплава Al–0.5Mg (2.9–3.0 мкОм·см) (рис. 4). Это свидетельствует о том, что при длительном отжиге удастся обеспечить практически полный распад твердого раствора Al–Sc в МЗ-сплавах Al–0.5Mg–Sc.

Исследования микроструктуры показывают, что процесс рекристаллизации при отжиге МЗ-сплавов развивается очень медленно – в сплаве с 0.4% Sc объемная доля рекристаллизованной структуры после 60-минутной выдержки при $T = 425^\circ\text{C}$ не превышает 10–15%. Уменьшение содержания скандия до 0.2% приводит к увеличению объемной доли рекристаллизованной структуры до 30–40% при $T = 425^\circ\text{C}$. Таким образом, в

МЗ-сплавах Al–0.5Mg–Sc обеспечен высокий уровень термической стабильности МЗ-микроструктуры, что обусловлено, в первую очередь, выделением частиц Al_3Sc . Как видно из рис. 3, уменьшение УЭС в исследуемых сплавах начинается при температурах 250–300°C. Это свидетельствует о том, что частицы Al_3Sc выделяются в до-рекристаллизационном интервале температур.

После изотермического отжига в структуре сплавов Al–0.5% Mg–Sc наблюдается два типа частиц Al_3Sc – нанометровые частицы в объеме зерен (рис. 5а), расположенные преимущественно по ядрам решеточных дислокаций и дислокационным субграницам, о чем косвенно свидетельствует строчечный характер их распределения (рис. 5б), и вытянутые веерообразные частицы длиной до 100–150 нм, свидетельствующие о прерывистом распаде твердого раствора (рис. 5б).

На рис. 6 обобщены результаты исследований УЭС и микротвердости деформированных сплавов Al–0.5Mg с различным содержанием скандия.

Диаграмму “УЭС (ρ)–микротвердость (H_V)” удобно использовать для выбора режимов термической обработки, обеспечивающих оптимальное сочетание низкого УЭС и высокой H_V . Штриховыми линиями отмечен уровень характеристик, который должен быть обеспечен в новых проводниковых сплавах, которые могут быть заменой для промышленного сплава 01417 ($\rho \leq 3.0\text{--}3.1$ мкОм·см, предел прочности не менее 160–200 МПа). В проводниковых алюминиевых сплавах микротвердость H_V связана с пределом прочности (σ_B) соотношением $H_V = 3\sigma_B$ [14]. Таким образом, минимальная величина H_V в новых сплавах должна быть не менее 600 МПа.

Анализ представленных на рис. 6 данных показывает, что наиболее оптимальным сочетанием свойств обладает сплав Al–0.5% Mg–0.3% Sc после отжига 325°C (1440 мин.): $\rho = 3.09$ мкОм·см, $H_V = 805$ МПа. Отметим также, что сплав с пониженным содержанием скандия (0.2% Sc) после отжига 325°C (60 мин) имеет УЭС $\rho = 3.08$ мкОм·см и микротвердость $H_V = 725$ МПа. Минимальное УЭС (3.03 мкОм·см) обеспечивается в сплаве Al–0.5% Mg–0.2% Sc после отжига длительностью 1920 мин.; микротвердость при этом составляет $H_V = 700$ МПа. Данный уровень физико-механических свойств сплавов Al–0.5Mg–Sc превосходит аналогичные характеристики для промышленного сплава 01417 [1].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теоретическая величина УЭС может быть вычислена в предположении об аддитивном вкладе легирующих элементов (ЛЭ) [15]:

$$\rho_{th} = \rho_0 + K_{Mg}C_{Mg} + K_{Sc}C_{Sc}, \quad (1)$$

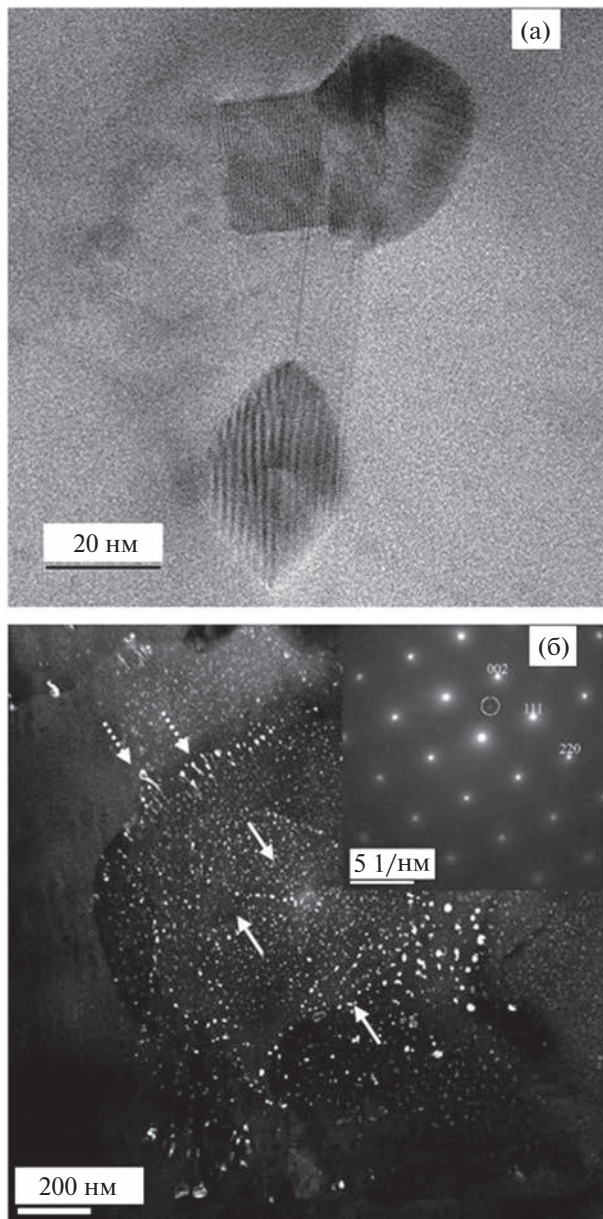


Рис. 5. Выделения частиц Al_3Sc в МЗ-сплаве Al–0.5% Mg–0.4% Sc после отжига при температуре 325°C (32 ч): (а) когерентные наночастицы Al_3Sc , (б) выделения частиц по ядрам дислокаций ($\rightarrow$) и прерывистый распад твердого раствора ($\dashrightarrow$).

где $\rho_0 = 2.65$ мкОм см – УЭС алюминия, C_{Mg} и C_{Sc} – концентрации Mg и Sc (в ат. %), K_i – вклад i -го ЛЭ в УЭС алюминия ($K_{\text{Mg}} = 0.49$ мкОм см/ат. %, $K_{\text{Sc}} = 3.32$ мкОм см/ат. % [15]). Теоретические значения УЭС для сплавов с 0.2, 0.3 и 0.4% Sc составляют 3.32, 3.52 и 3.72 мкОм см соответственно.

Сопоставление теоретической ρ_{th} и экспериментальной величины УЭС (ρ) позволяет оценить концентрацию ЛЭ в твердом растворе сплава. Анализ

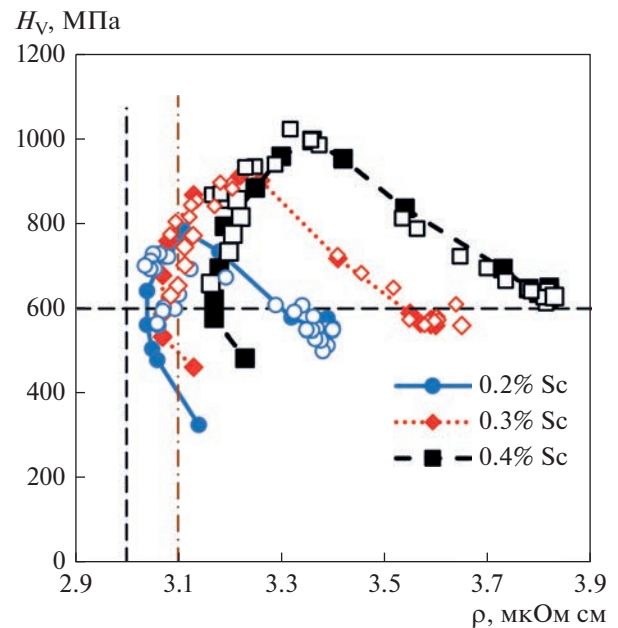


Рис. 6. Диаграмма “удельное электросопротивление (ρ)–микротвердость (H_v)” для МЗ-сплавов Al–0.5% Mg с 0.2% Sc (квадратные маркеры), 0.3% Sc (ромб) и 0.4% Sc (круг). Закрашенные маркеры – отжики при различных температурах (30 мин), светлые маркеры – изотермический отжиг при 325°C .

результатов показывает, что экспериментальная величина УЭС оказывается сопоставимой с ρ_{th} .

Связь между объемной долей частиц f_v и изменением УЭС сплава в процессе отжига $\Delta\rho(t, T)$ можно описать с помощью уравнения:

$$f_v(t, T) = A(t, T), \quad (2)$$

где A – численный коэффициент [15]. Уравнение (2) позволяет использовать зависимости $\rho(t, T)$ (рис. 4) для анализа кинетики выделения частиц при отжиге сплавов Al–0.5Mg–Sc.

Изменение величины f_v при распаде твердого раствора может быть описано уравнением Джонсона–Мела–Аврами–Колмогорова [17]:

$$f_v = f_{\text{max}} \left(1 - \exp \left(-(t/\tau)^n \right) \right), \quad (3)$$

где f_{max} – максимальная объемная доля частиц, n – численный коэффициент, $\tau = \tau_0 \exp(Q_1/kT)$, τ_0 – константа, Q_1 – энергия активации распада твердого раствора, k – постоянная Больцмана. В соответствии с [17], величины n и Q_1 характеризуют механизм выделения частиц второй фазы. В случае выделения частиц в объеме зерен $n = 1.5$, а Q_1 близка к энергии активации объемной диффузии ($Q_v \sim 18\text{--}22 kT_m$, где T_m – температура плавления алюминия) [17]. При выделении частиц по границам зерен $n = 1$, а Q_1 соответствует энергии активации зернограницной диффузии $Q_b = 8\text{--}12 kT_m$.

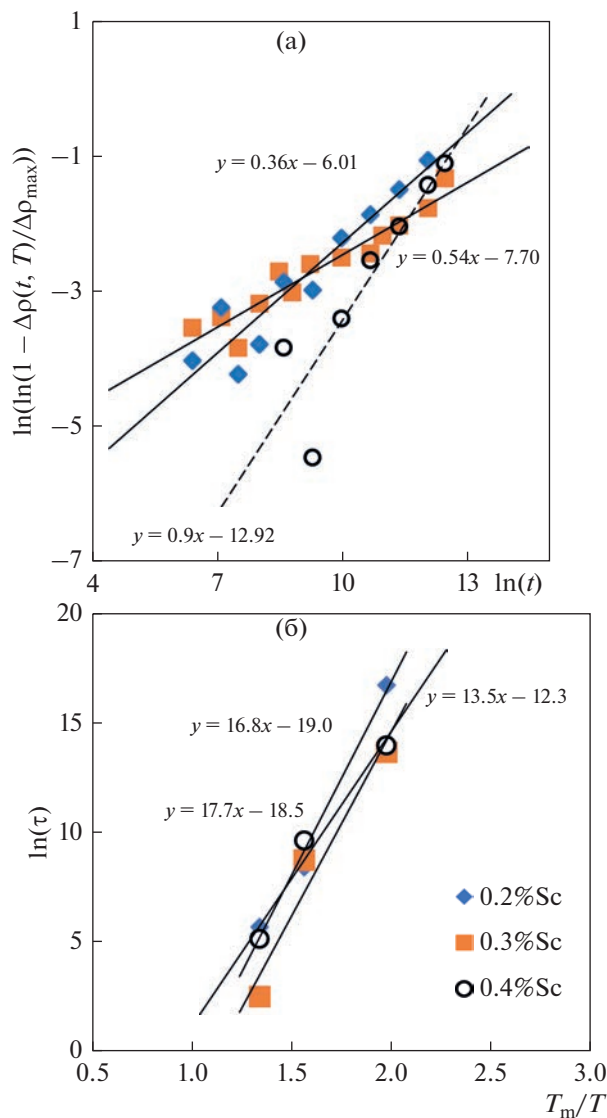


Рис. 7. Анализ результатов: (а) зависимости УЭС от времени отжига сплавов при $T = 200^\circ\text{C}$ в двойных логарифмических координатах $\ln[\ln(1 - \Delta\rho(t, T)/\Delta\rho_{\max})] - \ln t$; (б) зависимости $\ln(\tau) - T_m/T$.

[17]. При образовании частиц на ядрах дислокаций энергия активации Q_c составляет $\sim 8-12kT_m$, а величина n лежит в интервале от 0.33 до 0.75 [17]. Таким образом, определив величины n и Q_1 в уравнении (3), можно идентифицировать механизм выделения частиц Al_3Sc .

Величина n в уравнении (3) может быть, с учетом (2), определена по углу наклона зависимости изменения УЭС ($\Delta\rho$) от времени отжига в координатах $\ln[\ln(1 - \Delta\rho(t, T)/\Delta\rho_{\max})] - \ln t$, где $\Delta\rho_{\max}$ — максимальное изменение УЭС в процессе отжига (рис. 7а). Величина $\Delta\rho_{\max}$ может быть вычислена с помощью (1), в предположении, что изменение УЭС при отжиге связано только с уменьшением

концентрации Sc в решетке алюминия: $\Delta\rho_{\max} = K_{Sc}C_{Sc}$.

В соответствии с (2) и (3), свободный коэффициент линейной зависимости $\ln[\ln(1 - \rho(t, T)/\Delta\rho_{\max})] - \ln t$ соответствует величине $n \cdot \ln(\tau)$. Определив набор величин $\ln(\tau_1)$, $\ln(\tau_2)$, $\ln(\tau_3)$ для температур отжига T_1 , T_2 , T_3 , по углу наклона зависимости $\ln(\tau) - T_m/T$ можно определить энергию активации выделения частиц Q_1 (рис. 7б).

Из рис. 7а видно, что представленные на рис. 4а зависимости $\rho(t)$ с достаточной степенью точности могут быть интерполированы прямыми линиями в координатах $\ln[\ln(1 - \Delta\rho(t, T)/\Delta\rho_{\max})] - \ln t$. Величина коэффициента n не зависит от концентрации Sc и варьируется в интервале от ~ 0.4 до ~ 1 . Полученный результат позволяет сделать вывод, что при отжиге сплавов $\text{Al}-0.5\%\text{Mg}-\text{Sc}$ доминирующим механизмом распада твердого раствора является выделение частиц Al_3Sc на ядрах дислокаций.

Энергия активации распада твердого раствора составляет $Q_1 = 13.5-17.7kT_m$ (рис. 7б). Это промежуточное значение между характерными значениями энергии активации диффузии по ядрам дислокаций ($Q_c = 8-12kT_m$) и объемной диффузии $Q_v = 18-22kT_m$. По нашему мнению, повышенные значения Q_1 обусловлены тем, что при отжиге сплавов $\text{Al}-0.5\%\text{Mg}-\text{Sc}$, одновременно с выделением частиц на ядрах дислокаций, наблюдается прерывистый распад твердого раствора и образование частиц игольчатой формы, которые преимущественно расположены в объеме зерен МЗ-сплава.

Кинетика процесса образования частиц Al_3Sc по механизму прерывистого распада может лимитироваться интенсивностью процесса объемной диффузии ($Q_1 \sim Q_v$). Это приводит к тому, что эффективная энергия активации распада твердого раствора Q_1 имеет “промежуточное” значение между величиной $Q_v \sim 18-22kT_m$ и энергией активации диффузии по ядрам дислокаций ($Q_c \sim 8-12kT_m$).

В заключение коротко обсудим немонотонный ход зависимостей $H_V(t, T)$ и влияние частиц Al_3Sc на твердость сплавов $\text{Al}-0.5\%\text{Mg}-\text{Sc}$. Как было показано в [18], влияние частиц Al_3Sc на микротвердость алюминиевых сплавов хорошо может быть описано с использованием уравнения Орована:

$$H_V = \alpha_1 M G b \sqrt{f_v} / R, \quad (4)$$

где R — размер частиц, α_1 — численный коэффициент, M — фактор Шмидта, G — модуль сдвига, b — вектор Бюргерса.

Из рис. 3 и 4б видно, что зависимости $H_V(T)$ и $H_V(t)$ имеют немонотонный характер с максимумом. Отжиг при малых температурах или време-

нах приводит к повышению H_V . При больших временах отжига и/или повышенных температурах отжига величина микротвердости деформированных сплавов уменьшается. Как было показано выше, объемная доля рекристаллизованной структуры при отжиге деформированных сплавов Al–0.5% Mg–Sc очень мала. Следовательно, существенное снижение микротвердости при повышенных временах отжига не может быть связано с развитием процессов рекристаллизации. По нашему мнению, одной из основных причин снижения H_V является прерывистый распад твердого раствора, в процессе которого наблюдается выделение достаточно крупных ($R_2 \sim 100\text{--}150$ нм) частиц Al_3Sc . Увеличение размера частиц Al_3Sc , образующихся по механизму прерывистого распада твердого раствора, в соответствии с (4), будет приводить к снижению микротвердости алюминиевых сплавов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом индукционного литья и РКУП получены заготовки деформированных алюминиевых сплавов Al–0.5% Mg–(0.2, 0.3, 0.4)% Sc. Сплавы характеризуются высокой термической стабильностью деформированной микроструктуры. Оптимальное сочетание микротвердости и электропроводности удается добиться в сплаве Al–0.5% Mg–0.3% Sc после отжига 325°C (1440 мин): $\rho = 3.09$ мкОм см, $H_V = 805$ МПа. Сплав Al–0.5% Mg–0.2% Sc после отжига 325°C (60 мин) имеет $\rho = 3.08$ мкОм см и $H_V = 725$ МПа. Минимальное УЭС (3.03 мкОм см) обеспечивается в сплаве с 0.2% Sc после отжига 325°C (1920 мин); H_V при этом составляет 700 МПа. Эти значения превосходят характеристики промышленного сплава 01417, используемого для изготовления малогабаритных авиационных проводов.

2. Проведен анализ зависимостей УЭС от времени отжига с использованием уравнения Джонсона–Мела–Аврами–Колмогорова. Показано, что интенсивность распада твердого раствора при отжиге сплавов Al–0.5% Mg–Sc лимитируется одновременно выделением наночастиц в объеме зерен алюминия, преимущественно по ядрам решеточных дислокаций, а также выделением частиц по механизму прерывистого распада. Высказано предположение, что снижение микротвердости при больших временах и/или температурах отжига обусловлено преимущественным выделением частиц по механизму прерывистого распада.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-19-00672). Исследования микроструктуры с использованием метода ПЭМ проведены на оборудовании ЦКП “Материаловедение и металлургия” НИТУ “МИСИС”

при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект № 075-15-2021-696).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матвеев Ю.А., Гаврилова В.П., Баранов В.В. Легкие проводниковые материалы для авиапроводов // Кабели и провода. 2006. № 5(300). С. 22–24.
2. Телешов В.В., Захаров В.В., Запольская В.В. Развитие алюминиевых сплавов для термостойких проводов с повышенной прочностью и высокой удельной электропроводимостью // Технология легких сплавов. 2018. № 1. С. 15–27.
3. Барков Р.Ю., Яковцева О.А., Мамзурина О.И., Логинова И.С., Медведева С.В., Просвириков А.С., Михайловская А.В., Поздняков А.В. Влияние Yb на структуру и свойства электропроводного сплава Al–Y–Sc // ФММ. 2020. Т. 121. Вып. 6. С. 667–672.
4. Поздняков А.В., Осипенкова А.А., Попов Д.А., Махов С.В., Напалков В.И. Влияние малых добавок Y, Sm, Gd, Hf и Er на структуру и твердость сплава Al–0.2% Zr–0.1% Sc // МИТОМ. 2016. № 9(735). С. 25–30.
5. Yang C., Masquellier N., Gandiolle C., Sauvage X. Multifunctional properties of composition graded Al wires // Scripta Mater. 2020. V. 189. P. 21–24.
6. Sauvage X., Nasedkina Y., Bobruk E.V., Murashkin M.Y., Enikeev N.A., Valiev R.Z. Optimization of electrical conductivity and strength combination by structure design at the nanoscale in Al–Mg–Si alloys // Acta Mater. 2015. V. 98. P. 355–366.
7. Захаров В.В., Фисенко И.А. Влияние небольших добавок переходных металлов на структуру и свойства малолегированного сплава Al–Sc // Технология легких сплавов. 2020. № 3. С. 11–19.
8. Захаров В.В. Перспективы создания экономнолегированных скандием алюминиевых сплавов // МИТОМ. 2018. № 3(753). С. 40–44.
9. Segal V.M., Beyerlein I.J., Tome C.N., Chuvil'deev V.N., Kopylov V.I. Fundamentals and Engineering of Severe Plastic Deformation. N.Y.: Nova Science Publishers, 2010. 542 p.
10. Сегал В.М., Резников В.И., Копылов В.И., Павлик Д.А., Малышев В.Ф. Процессы пластического структурообразования металлов. Минск: Наука и техника, 1994. 230 с.
11. Орлова Т.С., Латынина Т.А., Мурашкин М.Ю., Казыханов В.У. Влияние дополнительной интенсивной пластической деформации при повышенных температурах на микроструктуру и функциональные свойства ультрамелкозернистого сплава Al–0.4Zr // ФТТ. 2019. Т. 61. № 12. С. 2477–2487.
12. Чувильдеев В.Н., Шадрин Я.С., Нохрин А.В., Копылов В.И., Бобров А.А., Грязнов М.Ю., Шотин С.В., Табачкова Н.Ю., Пискунов А.В., Чегуров М.К., Мелехин Н.В. Исследование термической стабильности структуры и механических свойств субмикроструктурных алюминиевых сплавов Al–0.5% Mg–Sc // Металлы. 2021. № 1. С. 10–28.
13. Gryaznov M., Shotin S., Nokhrin A., Chuvil'deev V., Likhniitskii C., Kopylov V., Chegurov M., Tabachkova N., Shadrina I., Smirnova E., Pirozhnikova O. Investigation

- of effect of preliminary annealing on superplasticity of ultrafine-grained conductor aluminum alloys Al–0.5% Mg–Sc // *Materials*. 2022. V. 15. № 1. P. 176.
14. Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Шадрина Я.С., Пискунов А.В., Копылов В.И., Берендеев Н.Н., Чепеленко В.Н. Исследование термической стабильности структуры и механических свойств мелкозернистых проводниковых алюминиевых сплавов Al–Mg–Zr–Sc(Yb) // *Металлы*. 2020. № 5. С. 64–76.
 15. Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Смирнова Е.С., Копылов В.И. Исследование механизмов распада твердого раствора в литых и микрокристаллических сплавах системы Al–Sc. III. Анализ экспериментальных данных // *Металлы*. 2012. № 6. С. 82–91.
 16. Шматко О.А., Усов Ю.В. Структура и свойства металлов и сплавов. Электрические и магнитные свойства металлов. Киев: Наукова думка, 1987. 325 с.
 17. Чувильдеев В.Н., Смирнова Е.С., Копылов В.И. Исследование механизмов распада твердого раствора в литых и микрокристаллических сплавах системы Al–Sc. II. Модель распада твердого раствора при образовании когерентных частиц второй фазы // *Металлы*. 2012. № 4. С. 70–84.
 18. Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Смирнова Е.С., Копылов В.И. Исследование механизмов распада твердого раствора в литых и микрокристаллических сплавах системы Al–Sc. IV. Влияние распада твердого раствора на механические свойства сплавов // *Металлы*. 2013. № 5. С. 52–67.

Investigation of the Decomposition of Al–Sc Solid Solution during Annealing of Deformed Al–0.5% Mg–Sc Alloys

Ya. S. Shadrina¹, A. V. Nokhrin¹, A. A. Bobrov¹, O. G. Krutova¹, E. O. Shishulin¹, G. V. Shcherbak¹, V. I. Kopylov¹, V. N. Chuvil'deev¹, E. S. Smirnova¹, and N. Yu. Tabachkova^{2,3}

¹Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, 603022 Russia

²MISiS National University of Science and Technology, Moscow, 119049 Russia

³Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: nokhrin@nifti.unn.ru

Abstract—The results of studies of the kinetics of solid solution decomposition during firing of fine-grained conductive alloys Al–0.5% Mg–Sc with different scandium content are presented. The alloys were obtained by induction casting, and the fine-grained microstructure was formed using equal-channel angular pressing. The kinetics of the decomposition of a solid solution has been studied using methods for measuring electrical resistivity and microhardness. The results were analyzed using the Johnson–Mel–Avrami–Kolmogorov equation. It is shown that during the firing of fine-grained alloys, the separation of Al₃Sc particles along the nuclei of lattice dislocations is observed, and discontinuous precipitation of scandium in aluminum also occurs.

Keywords: aluminum, scandium, particles, diffusion, deformation

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 669.275

ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА ПЛОТНОСТЬ МЕЛКОЗЕРНИСТОГО СПЛАВА 90W–7Ni–3Fe, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО СПЕКАНИЯ

© 2023 г. В. Н. Чувильдеев^а, А. В. Нохрин^а *, М. С. Болдин^а, Е. А. Ланцев^а, Н. В. Сахаров^а

^аНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
просп. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

*e-mail: nokhrin@nifti.unn.ru

Поступила в редакцию 03.02.2023 г.

После доработки 27.05.2023 г.

Принята к публикации 09.08.2023 г.

Исследовано влияние времени высокоэнергетической механоактивации (ВМА) на кинетику твердофазного спекания и микроструктуру тяжелого вольфрамового сплава 90% W–7% Ni–3% Fe (ВНЖ-90). Образцы сплава изготовлены методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) в вакууме. Показано, что плотность сплава ВНЖ-90 немонотонно, с минимумом, зависит от времени ВМА. Показано, что кинетика ЭИПС механоактивированных нанопорошков имеет двухстадийный характер; интенсивность спекания зависит от скорости ползучести по Коблу и интенсивности диффузии атомов W в кристаллической решетке γ -фазы на основе никеля.

Ключевые слова: вольфрамовый сплав, механоактивация, спекание, диффузия, плотность

DOI: 10.31857/S0015323023600156, EDN: UURYWF

ВВЕДЕНИЕ

Тяжелые вольфрамовые сплавы (ТВС) системы W–Ni–Fe (промышленное обозначение ВНЖ) обладают высокой плотностью, прочностью и пластичностью, а также высокой радиационной стойкостью. ТВС системы W–Ni–Fe представляют собой композиционный материал, в котором прочные частицы α -W окружены пластичной легкоплавкой γ -фазой, представляющей собой твердый раствор железа и вольфрама в никеле. Крупнозернистые промышленные ТВС с 90–95% W, полученные методом жидкофазного спекания, имеют плотность 17–19 г/см³, предел прочности (σ_b) до 1000 МПа и относительное удлинение 25–30% [1, 2]. Дополнительное деформационное упрочнение позволяет повысить σ_b до 1400–1600 МПа при сохранении удовлетворительной пластичности [3, 4]. ТВС широко применяются в машиностроении, и к ним предъявляются все более высокие требования по прочности.

Стандартные технологии деформационного упрочнения (ротационная ковка, гидроэкструзия и др.) подошли к пределу своих возможностей для повышения механических свойств ТВС. Для решения этой задачи исследователи используют методы 3D-печати [5], микроволнового спекания

[6], разрабатывают современные методы синтеза нанопорошков W–Ni–Fe [7].

Одним из перспективных методов повышения механических свойств ТВС является совместное применение технологии высокоэнергетической механоактивации (ВМА) и электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС). Технология ЭИПС представляет собой способ высокоскоростного горячего прессования, который обеспечивает снижение скорости роста зерен и получение высокоплотной мелкозернистой структуры [8]. Сочетание ВМА и ЭИПС позволяет обеспечить рекордное повышение прочности и твердости ТВС [9]. Интересно отметить, что при спекании механоактивированных нанопорошков ТВС наблюдается ряд неожиданных эффектов. Особого внимания заслуживает немонотонный характер зависимости плотности от температуры спекания [9], а также эффект снижения энергии активации спекания нанопорошков [10]. При этом природа этих эффектов и механизмы ЭИПС механоактивированных нанопорошков W–Ni–Fe остаются практически неисследованными.

Целью работы является исследование влияния времени ВМА на плотность и параметры структуры сплава W–7% Ni–3% Fe (ВНЖ-90), полученного методом ЭИПС.

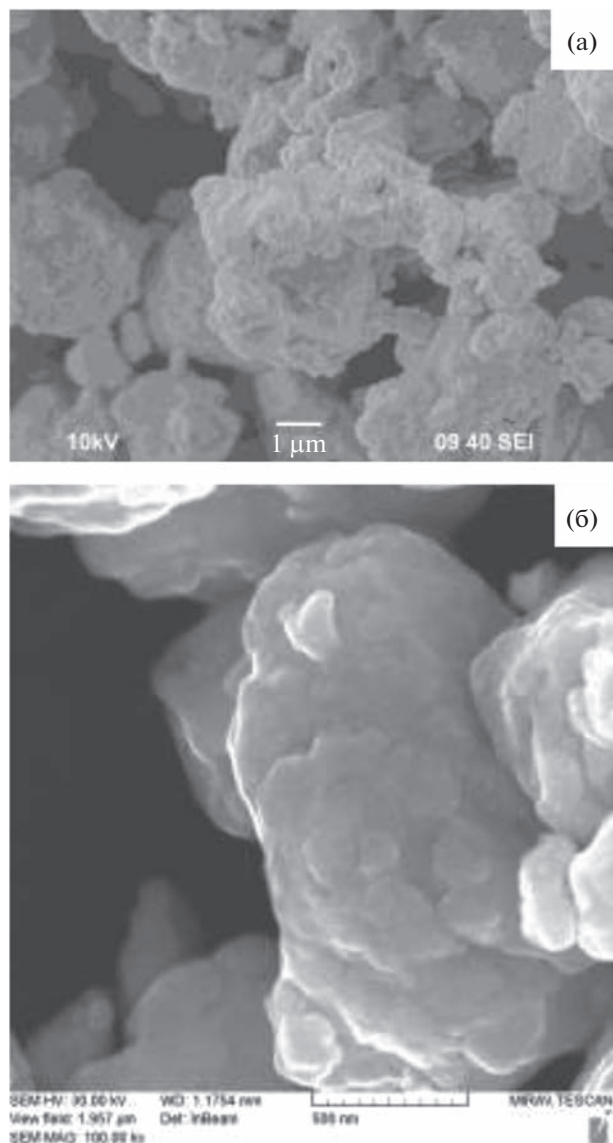


Рис. 1. Изображение порошков W–Ni–Fe после ВМА ($t_{\text{ВМА}} = 40$ мин). РЭМ. а – общий вид, б – вид агломератов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ

Объектом исследования являлся сплав ВНЖ-90. Средний размер частиц по Фишеру исходных порошков α -W, α -Ni, α -Fe составлял 0,8, 20 и 11 мкм соответственно. Порошки подвергали ВМА в планетарной мельнице АПФ-3. Ускорение мелющих шаров $\varnothing 6$ –10 мм составляло 60g, скорость перемешивания – 1450 об/мин. Контейнеры и мелющие шары изготовлены из сплава ВНЖ-90. Соотношение массы шаров и порошков составляло 10 : 1. ВМА длительностью $t_{\text{ВМА}} = 5, 10, 20, 40$ мин осуществляли в среде аргона с добавлением этилового спирта. Время ВМА выбирали экспериментально, на основании анализа ранее проведенных исследований [9, 10].

ЭИПС образцов $\varnothing 30$ мм и высотой 4,5 мм осуществляли в вакууме (6 Па), на установке Dr. Sinter SPS-625. Нагрев со скоростью $V_h = 100^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры $T_s = 1200^\circ\text{C}$ осуществляли за счет пропускания миллисекундных импульсов тока через графитовую пресс-форму, в которую был помещен порошок. Одноосное напряжение (70 МПа) прикладывали одновременно с началом нагрева. Выдержка при температуре T_s отсутствовала. Температуру измеряли пирометром Chino IR-АН, сфокусированным на поверхности пресс-формы. В качестве образцов сравнения выступали ВМА нанопорошки, предварительно (перед ЭИПС) подвергнутые отжигу в водороде при температуре 900°C , 1 ч. Остатки графита с поверхности спеченных образцов удаляли с помощью гидроабразивной чистки. На финальной стадии осуществляли механическую полировку образцов для устранения науглероженного слоя толщиной ~ 300 –350 мкм, который образуется из-за взаимодействия графитовой пресс-формы с образцом [8].

С помощью дилатометра Futaba Pulscale SMM151A, входящего в состав установки Dr. Sinter model SPS-625, измеряли зависимость эффективной усадки порошка от температуры нагрева $L_{\text{эф}}(T)$. Вклад теплового расширения оснастки $L_0(T)$ определяли путем нагрева пустой пресс-формы в аналогичном режиме. Температурную зависимость истинной усадки порошка определяли по формуле $L(T) = L_{\text{эф}}(T) - L_0(T)$. Температурную зависимость скорости усадки порошка $S(T)$ рассчитывали в линейном приближении по формуле $S(T) = \Delta L(T)/\Delta t$, где ΔL – изменение усадки порошка за момент времени Δt .

Исследования структуры проводили на растровых электронных микроскопах (РЭМ) Jeol JSM-6490 и TESCAN Vega 2. Плотность образцов (ρ) измеряли методом Архимеда при помощи весов Sartorius CPA. Величина теоретической плотности принята равной $\rho_{\text{th}} = 17.245 \text{ г}/\text{см}^3$. Анализ химического состава выполняли на атомно-эмиссионном спектрометре Ultima 2 ICP и на анализаторе Leco RHEN-602. Рентгеновский фазовый анализ (РФА) проводили с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-700. Фазовый анализ образцов определяли методом Ритвельда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Аттестация порошков. На рис. 1а представлены изображения порошков W–7% Ni–3% Fe после 40 мин ВМА. В процессе ВМА происходит образование микронных агломератов, состоящих из нескольких десятков наночастиц (рис. 1б). После 40 мин ВМА агломераты состоят из наночастиц, прочно соединенных друг с другом (рис. 1б).

После ВМА происходит снижение интенсивности и уширение рентгеновских пиков α -W, а так-

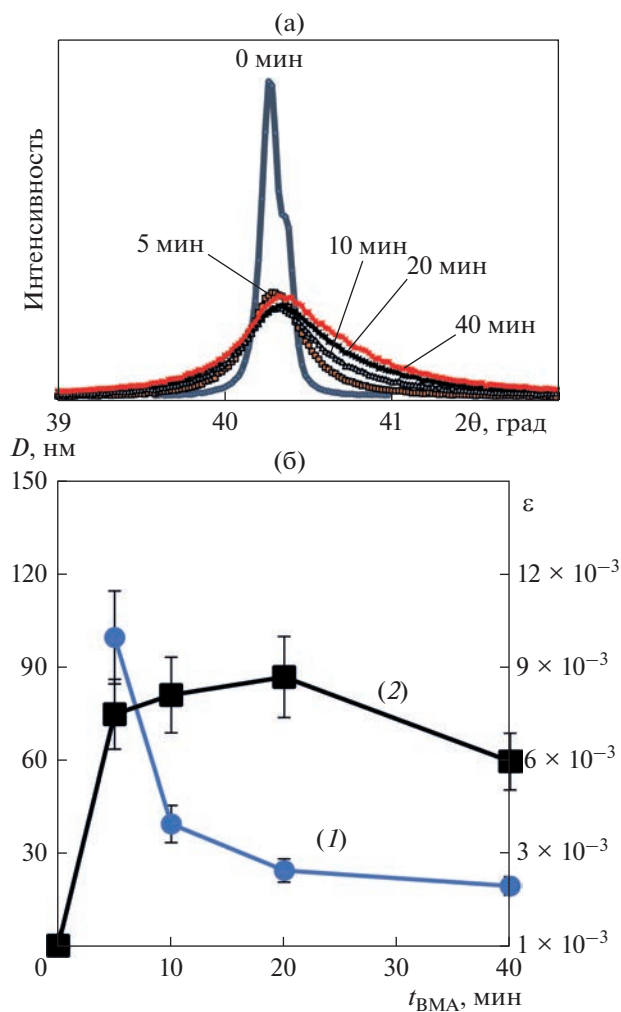


Рис. 2. Влияние времени ВМА на уширение пика (110) α-W (а); на размер ОКР (1) и степень микродеформации (2) решетки α-W (б).

же наблюдается смещение пиков α-W в область больших углов дифракции (рис. 2а). В соответствии с уравнением Вульфа–Брэгга ($2d_{hkl} = n\lambda_{Cu}\sin 2\Theta_{hkl}$) это свидетельствует о том, что при ВМА происходит уменьшение межплоскостных расстояний d_{hkl} . Следовательно, при ВМА в частицах W происходит формирование сжимающихся полей внутренних напряжений. Отметим, что после ВМА наблюдается асимметрия пиков α-W, которые уширены в область больших углов дифракции 2Θ (рис. 2а).

Размер области когерентного рассеяния (ОКР, D), рассчитанный с использованием модели Вильямсона–Холла, уменьшается от ~80–100 до ~20–25 нм при увеличении t_{BMA} от 5 до 40 мин. Это подтверждает ранее сделанный вывод о том, что агломераты после ВМА состоят из нескольких сотен наночастиц вольфрама. Зависимость степени микродеформации (ϵ) решетки W от времени ВМА имеет немонотонный характер: максималь-

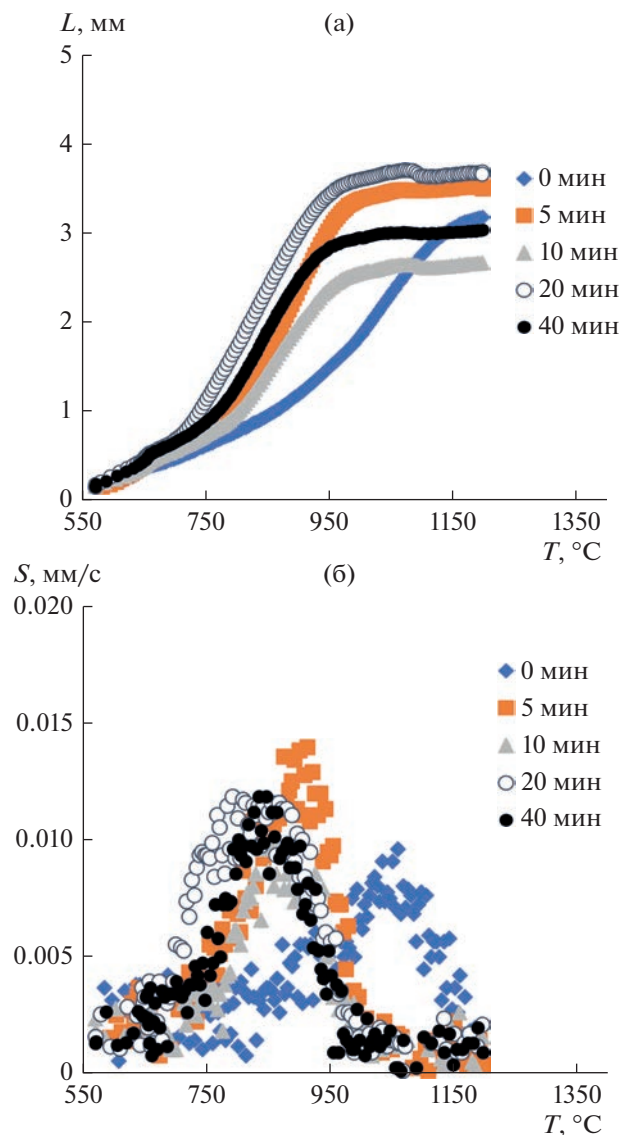


Рис. 3. Температурные зависимости усадки (а) и скорости усадки (б) неотожженных нанопорошков 90% W–7% Ni–3% Fe. Времена ВМА указаны на графиках.

ная величина ($\sim 9 \times 10^{-3}$) достигается после $t_{BMA} = 20$ мин. При увеличении t_{BMA} до 40 мин величина ϵ уменьшается до $\sim 6 \times 10^{-3}$.

Концентрация кислорода в исходных порошках W, Ni и Fe составляет 0.08, 0.3 и 0.2 вес. %, соответственно. Концентрация кислорода в нанопорошках после ВМА достигает 1.5–1.55 вес. %. После отжига в водороде концентрация кислорода в нанопорошках снижается до 0.8–0.95 вес. %.

Электроимпульсное спекание порошков. На рис. 3 представлены температурные зависимости усадки L (рис. 3а) и скорости усадки S (рис. 3б).

Из рис. 3а видно, что интенсивная усадка нанопорошков начинается при более низких темпе-

Таблица 1. Плотность, параметры микроструктуры и энергии активации ЭИПС (для Стадий II и III) сплава ВНЖ-90

$t_{\text{ВМА}}$, мин	ЭИПС нанопорошков после ВМА						ЭИПС отожженных нанопорошков					
	ρ , г/см ³	d , мкм	Стадия II			Стадия III	ρ , г/см ³	d , мкм		Стадия II		Стадия III
			mQ_{s2} , кТ _м	m	Q_{s2} , кТ _м /кДж/моль	Q_{s3} , кТ _м /кДж/моль				mQ_{s2} , кТ _м	m	Q_{s3} , кТ _м /кДж/моль
0	16.97	1.3	3.9	1/3	11.7/167	16.1/230	17.02	1.2	3.2	1/3	9.6/137	17.2/246
5	16.64	0.9	6.5	1	6.5/93	17.8/255	16.79	1.0	5.9	1	5.9/84	15.4/221
10	16.45	0.8	6.0		6.0/86	19.1/273	16.92	0.7	4.9		4.9/70	14.7/210
20	15.68	0.7	5.2		5.2/75	18.9/271	16.31	0.6	4.6		4.6/65	15.8/226
40	16.78	0.7	7.0		7.0/100	19.2/275	17.04	0.6	6.4		6.4/92	16.8/240

ратурах, чем исходных порошков ($t_{\text{ВМА}} = 0$). Увеличение времени ВМА от 5 до 20 мин приводит к смещению температуры начала интенсивной усадки от 780–800 до 720°C с одновременным увеличением максимальной усадки L_{max} от 2.6–2.7 до 3.6–3.7 мм. Увеличение времени ВМА до 40 мин приводит к снижению L_{max} до 3.0–3.1 мм. Аналогичный характер зависимости $L_{\text{max}}(t_{\text{ВМА}})$ наблюдается для отожженных порошков.

Как видно из рис. 3б, увеличение $t_{\text{ВМА}}$ приводит к смещению зависимостей $S(T)$ в область меньших температур и увеличению максимальной скорости усадки S_{max} . Максимум скорости усадки ($S_{\text{max}} \sim 10^{-2}$ мм/с) для крупнозернистых порошков наблюдается при ~ 1060 – 1080°C . Увеличение $t_{\text{ВМА}}$ до 20–40 мин приводит к повышению S_{max} до $\sim (1.1$ – $1.2) \times 10^{-2}$ мм/с и снижению температуры, соответствующей максимуму зависимости $S(T)$, до 850–890°C.

Отжиг в водороде приводит к (i) увеличению усадки порошков, (ii) к незначительному уменьшению температуры, соответствующей максимуму зависимости $S(T)$, и (iii) к слабому увеличению скорости усадки S_{max} .

Плотность образцов немонотонно зависит от $t_{\text{ВМА}}$. Как видно из табл. 1, увеличение $t_{\text{ВМА}}$ от 0 до 20 мин приводит к снижению ρ от 16.97 до 15.68 г/см³, а после ВМА длительностью 40 мин плотность возрастает до 16.78 г/см³. Аналогичный характер имеет зависимость $\rho(t_{\text{ВМА}})$ для отожженных нанопорошков. Подчеркнем, что предварительный отжиг привел к увеличению ρ спеченных образцов на ~ 0.1 – 0.2 г/см³.

ТВС, изготовленные из неотожженных нанопорошков, имеют неоднородную микроструктуру (рис. 4а), в которой встречаются крупные зерна, представляющие собой участки рекристаллизованной структуры с минимальным содержанием γ -фазы. Такие крупные зерна наиболее часто встречаются в образцах, спеченных из нанопорошков с $t_{\text{ВМА}} \geq 10$ мин.

Отжиг в водороде приводит к уменьшению объемной доли и размера крупных зерен (рис. 4б). Это позволяет предположить, что причиной появления anomalно крупных зерен является повышенная концентрация кислорода в нанопорошках.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проанализируем механизмы ЭИПС нанопорошков W–Ni–Fe. Как видно из рис. 3а, кривая $L(T)$ имеет обычный трехстадийный характер; усадка порошков практически полностью завершается в интервале температур от 750–800 до 1000–1050°C (Стадия II). Интенсивность усадки нанопорошков на Стадии III (1000–1050°C), на которой протекает рост зерен, очень мала.

Для анализа кинетики уплотнения нанопорошков на Стадии II используем модель Янга–Катлера [11], описывающую начальную стадию неизотермического спекания сферических частиц в условиях одновременного протекания процессов объемной и зернограничной диффузии, а также пластической деформации. В соответствии с [11], угол наклона зависимости $\ln(T\delta\epsilon/\partial T) - T_m/T$ соответствует эффективной энергии активации спекания mQ_{s2} , где m – численный коэффициент, зависящий от механизма диффузии ($m = 1/3$ – для зернограничной диффузии, $m = 1/2$ – для объемной диффузии, $m = 1$ – для ползучести [11]), T_m – температура плавления, которая принята равной температуре плавления γ -фазы (1723 К) [1, 2].

Как видно из рис. 5, зависимости $\ln(T\delta\epsilon/\partial T) - T_m/T$ имеют обычный двухстадийный характер, что подтверждает корректность применения модели Янга–Катлера для анализа кинетики ЭИПС сплавов W–Ni–Fe. Эффективная энергия активации ЭИПС крупнозернистых порошков при $m = 1/3$ близка к энергии активации зернограничной диффузии в никеле ($Q_b = 115$ кДж/моль [12]).

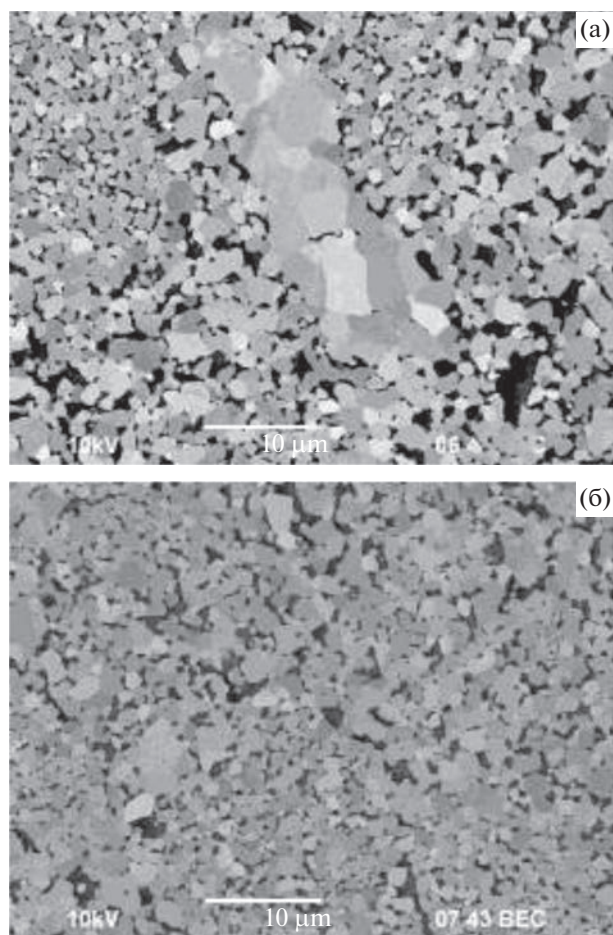


Рис. 4. Микроструктура сплава ВНЖ-90, изготовленного из неотожженных (а) и отожженных (б) нанопорошков ($t_{\text{ВМА}} = 40$ мин).

Хорошее соответствие энергии активации ЭИПС нанопорошков с литературными данными по энергиям активации диффузионных процессов (см., например, [13]) наблюдается при $m = 1$ (табл. 1). Значение $m = 1$ и близость энергии активации ЭИПС к энергии активации зернограничной диффузии позволяет сделать вывод, что кинетика интенсивного уплотнения нанопорошков W–7% Ni–3% Fe определяется интенсивностью ползучести по Коблу.

Из табл. 1 видно, что отжиг нанопорошков в водороде приводит к снижению энергии активации ЭИПС (табл. 1). По нашему мнению, этот эффект связан, в первую очередь, с уменьшением содержания частиц оксидов вольфрама при отжиге порошков W–Ni–Fe в водороде. На поверхности порошков вольфрама, в процессе их хранения, адсорбируется кислород и образуются оксиды вольфрама. В результате взаимодействия атомов водорода с оксидом вольфрама образуются пары воды и металлический вольфрам. Наночастицы оксидов, располагающиеся по границам

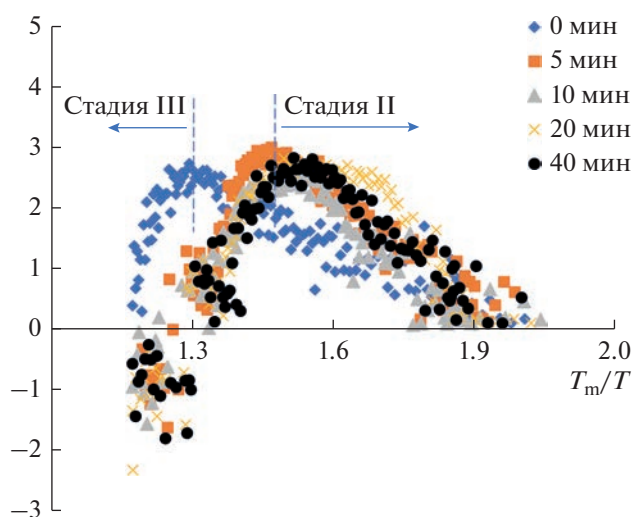


Рис. 5. Зависимости $(T\partial\epsilon/\partial T) - T_m/T$ для сплава ВНЖ-90. Анализ механизмов уплотнения неотожженных нанопорошков на Стадии II.

зерен, могут приводить к снижению скорости ползучести на второй стадии ЭИПС. Уменьшение содержания частиц оксидов будет приводить к увеличению скорости ползучести и уменьшению энергии активации ЭИПС.

При высоких температурах угол наклона зависимости $\ln(T\partial\epsilon/\partial T) - T_m/T$ (рис. 5) становится отрицательным и для оценки энергии активации спекания на Стадии III необходимо использовать другие подходы. В соответствии с [14], оценка энергии активации на Стадии III может быть проведена с использованием модели диффузионного растворения пор вблизи границ зерен. Энергия активации спекания Q_{s3} в рамках этой модели определяется по углу наклона зависимости $\ln(\ln(\alpha\rho/\rho_{th}/(1-\rho/\rho_{th})) - T_m/T$, где α – коэффициент уплотнения прессовки ($\alpha = 0.45$ для нанопорошков α -W) (рис. 6). Методика расчета температурной зависимости уплотнения порошков $\rho/\rho_{th}(T)$ на основании анализа температурной зависимости усадки $L(T)$ описана в работе [14].

Рассчитанные значения Q_s на Стадии III хорошо соответствуют энергии активации диффузии атомов W в γ -фазе. При этом следует отметить, что в литературе имеются данные о различных значениях энергии активации спекания сплавов ВНЖ. Например, в работе [15] указано, что для сплава W–8.4Ni–3.6Fe величина Q_s составляет 250 кДж/моль, в [16] приведено значение $Q_s = 367$ кДж/моль для сплава W–8.4Ni–3.6Fe и 480 кДж/моль для сплава W–3Ni–2Fe. В [17] показано, что энергия активации ЭИПС сплава W–5.6Ni–1.4Fe варьируется от 200 до 454 кДж/моль в зависимости от скорости нагрева. Энергия активации диффузии ^{181}W в решетке никеля состав-

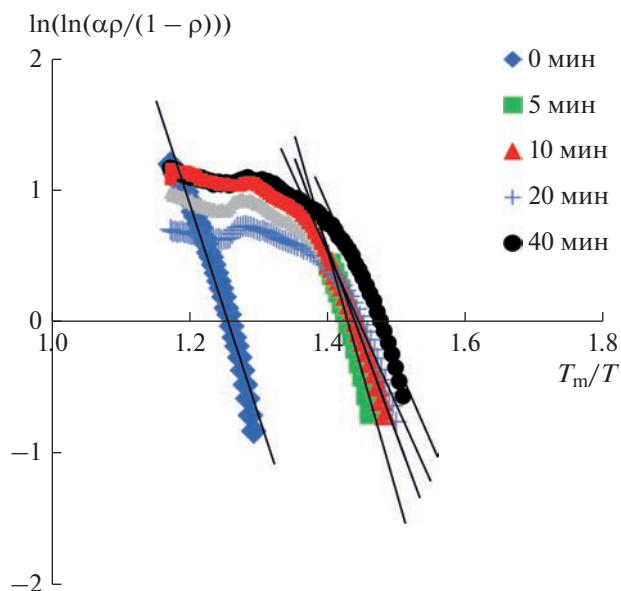


Рис. 6. Зависимости $\ln(\ln(\alpha\rho/\rho_{th}/(\rho/\rho_{th} - 1))) - T_m/T$ для неотожженных нанопорошков W-7% Ni-3% Fe. Анализ механизмов ЭИПС на Стадии III.

ляет $Q_v \sim 268\text{--}309$ кДж/моль [18]. Для объемной диффузии в системе Ni-W и в Fe-W значение Q_v составляет 295–306 кДж/моль и 268 кДж/моль, соответственно [19, 20]. Таким образом можно сделать вывод, что уплотнение нанопорошков W-Ni-Fe при высоких температурах определяется интенсивностью процессов диффузии атомов W в кристаллической решетке γ -фазы на основе никеля.

Причиной уменьшения температуры спекания механоактивированных нанопорошков W-Ni-Fe является низкая энергия активации зернограничной диффузии в мелкозернистых сплавах.

Причиной снижения энергии активации зернограничной диффузии в мелкозернистых металлах является увеличение свободного объема границ зерен $\Delta\alpha$ [21]. Величина $\Delta\alpha$ пропорциональна плотности дислокаций ориентационного несоответствия (ДОН), попадающих в границы зерен при интенсивной пластической деформации. В процессе ВМА происходит измельчение частиц γ -фазы и накопление на границах зерен ДОН. Повышенная диффузионная проницаемость неравновесных границ зерен γ -фазы при спекании приводит к ускорению диффузии атомов W в γ -фазе и к увеличению скорости ползучести по Коблу. Эти факторы будут приводить к уменьшению энергии активации спекания нанопорошков W-Ni-Fe.

Вторым фактором, способствующим снижению энергии активации ЭИПС нанопорошков, может быть неравновесное состояние их кристаллической решетки (см. [22]). В процессе ВМА на-

блюдается ассиметричное искажение пика (110) α -W в сторону больших углов отражения. Это означает, что параметр решетки в поверхностном слое частиц W оказывается меньше, чем в центральной части частиц W. Асимметрия пика α -W может быть обусловлена деформационно-стимулированным растворением атомов Ni и Fe в поверхностном слое частиц α -W. При увеличении времени ВМА будет происходить увеличение концентрации атомов Ni и Fe в поверхностном слое наночастиц α -W, а также увеличение концентрации атомов W в частицах γ -фазы с неравновесными границами зерен.

Как известно, вольфрам при повышенных температурах хорошо растворяется в γ -фазе — концентрация W в γ -фазе может достигать 25–28 вес. % [2]. Это приводит к частичному растворению частиц α -W в γ -фазе при спекании. Этот процесс может быть ускорен за счет сильной искаженности решетки поверхностных слоев частиц α -W и неравновесного состояния границ зерен γ -фазы.

Рассмотрим теперь причины немонотонной зависимости плотности сплава ВНЖ-90 от времени ВМА (табл. 1). Данный эффект наблюдается, в том числе, для нанопорошков подвергнутых отжигу в водороде и, следовательно, его природа не связана с окислением наночастиц в процессе хранения.

Основной причиной снижения плотности сплава является деформационно-стимулированное растворение атомов W в решетке γ -фазы при ВМА. Этот эффект для сплава ВНЖ-90 может иметь значительный масштаб, поскольку объемная доля γ -фазы в сплаве ВНЖ-90 превышает 20%. Увеличение $t_{ВМА}$ приводит к повышению объемной доли частиц вольфрама растворившихся в γ -фазе при ВМА. Уменьшение начальной плотности нанопорошков W-Ni-Fe будет, при прочих равных условиях, приводить к уменьшению финальной плотности сплава при заданном режиме спекания.

Следует отметить, что ускорение процессов зернограничной диффузии и повышение скорости ползучести должно приводить к увеличению скорости твердофазного спекания нанопорошков W-Ni-Fe. Этот эффект будет частично “компенсировать” негативное влияние ВМА на плотность сплава ВНЖ-90.

Вопрос о причинах повышения плотности сплава ВНЖ-90 при больших временах ВМА является более сложным. По нашему мнению, этот эффект обусловлен одновременно тремя факторами.

Во-первых, следует отметить, что при больших временах ВМА интенсивность деформационно-стимулированного растворения частиц вольфрама может уменьшаться из-за достижения предела растворимости W в γ -фазе. В этом случае увеличение времени ВМА приводит к повышению скоро-

сти ползучести из-за увеличения степени неравновесности границ зерен γ -фазы и уменьшения размера зерна сплава (табл. 1).

РФА показывает, что степень микродеформации решетки α -W при $t_{\text{ВМА}} = 40$ мин начинает снижаться (рис. 26). Этот эффект может быть обусловлен снижением концентрации атомов Ni и Fe в поверхностном слое частиц α -W и уменьшением плотности дислокаций в наночастицах α -W. Наиболее вероятной причиной наблюдаемого эффекта может быть разогрев порошков при ВМА, который снижает степень искаженности кристаллической решетки частиц α -W. Это будет приводить к повышению плотности вольфрамового сплава.

Третьей вероятной причиной является увеличение плотности агломератов после ВМА длительностью 40 мин. Этот эффект может быть обусловлен процессом интенсивной пластической деформации наночастиц при ВМА, а также разогревом порошков. Увеличение плотности укладки наночастиц внутри агломератов будет приводить к повышению начальной плотности порошковой композиции W–Ni–Fe и, как следствие, обеспечит возможность достижения более высокой финальной плотности вольфрамового сплава при спекании в одинаковых условиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Высокоэнергетическая механоактивация (ВМА) порошков W–Ni–Fe приводит к измельчению частиц вольфрама и формированию пересыщенного твердого раствора атомов W в γ -фазе. После ВМА наночастицы W имеют структуру “ядро–оболочка” с повышенной концентрацией атомов Ni и Fe в поверхностном слое наночастиц α -W. Это приводит к уширению и асимметрии рентгеновских пиков α -W.

2. Кинетика уплотнения нанопорошков при ЭИПС определяется интенсивностью ползучести по Коблу при низких температурах и интенсивностью диффузии атомов W в кристаллической решетке γ -фазы на основе никеля при высоких температурах. Показано, что плотность сплава ВНЖ-90 немонотонно, с минимумом, зависит от времени ВМА.

3. Показано, что отжиг в водороде механоактивированных нанопорошков приводит к снижению энергии активации ЭИПС и повышению плотности ТВС. Это обусловлено снижением концентрации кислорода в нанопорошках при отжиге в водороде, уменьшением содержания частиц оксидов и, как следствие, увеличением скорости ползучести по Коблу.

Работа выполнена при поддержке Программы “Приоритет-2030” Минобрнауки России (грант № Н-498-99_2021-2023).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Green E.C., Jones D.J., Pitkin W.R. Developments in high-density alloys // Proc. Symposium of Powder Metallurgy. 1954. V. 58. P. 253–256.
2. Поварова К.Б., Макаров П.В., Ратнер А.Д., Заварзина Е.К., Волков К.В. Тяжелые сплавы типа ВНЖ-90. I. Влияние легирования и режимов получения порошков вольфрама на их строение, микроструктуру и свойства спеченных сплавов // Металлы. 2002. № 4. С. 39–48.
3. Ravi Kiran U., Sambasiva Rao A., Sankaranarayana M., Nandy T.K. Swaging and heat treatment studies on sintered 90W–6Ni–2Fe–2Co tungsten heavy alloy // Int. J. Refr. Met. Hard Mater. 2012. V. 33. P. 113–121.
4. Yu Y., Zhang W., Chen Y., Wang E. Effect of swaging on microstructure and mechanical properties of liquid-phase sintered 93W–4.9(Ni,Co)–2.1Fe alloy // Int. J. Refr. Met. Hard Mater. 2014. V. 44. P. 103–108.
5. Грязнов М.Ю., Самохин А.В., Чувильдеев В.Н., Фадеев А.А., Алексеев Н.В., Шотин С.В., Дорофеев А.А. Получение композитного порошка системы W–Ni–Fe со сферической формой частиц и исследование возможности его использования в технологии послыйного лазерного сплавления // ФХОМ. 2022. № 3. С. 54–66.
6. Zhou C., Yi J., Luo S. Sintering high tungsten content W–Ni–Fe heavy alloys by microwave radiation // Metall. Mater. Trans. A. 2014. V. 45. P. 455–463.
7. Krasovskii P., Samokhin A.V., Fadeev A.A., Sinayskiy M.A., Sigalev S.K. Alloying effects and compositions inhomogeneity of plasma-created multimetallic nanopowders: A case study of the W–Ni–Fe ternary system // J. Alloys Compd. 2018. V. 750. P. 265–275.
8. Olevsky E.A., Dudina D.V. Field-assisted sintering: Science and applications. Springer, 2018. 425 p.
9. Чувильдеев В.Н., Москвичева А.В., Нохрин А.В., Баранов Г.В., Благовещенский Ю.В., Котков Д.Н., Лопатин Ю.Г., Белов В.Ю. Сверхпрочные нанодисперсные вольфрамовые псевдосплавы, полученные методами высокоэнергетической механоактивации и электроимпульсного плазменного спекания // ДАН. 2011. Т. 436. № 4. С. 478–482.
10. Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Болдин М.С., Сахаров Н.В., Баранов Г.В., Белов В.Ю., Попов А.А., Ланцев Е.А., Смирнова Е.С. Влияние высокоэнергетической механоактивации на кинетику твердофазного спекания ультрамелкозернистого тяжелого вольфрамового сплава // ДАН. 2017. Т. 476. № 3. С. 285–289.
11. Young W.S., Culter I.B. Initial sintering with constant rates of heating // J. Am. Cer. Soc. 1970. V. 53. P. 659–663.
12. Фрост Г.Дж., Эшби М.Ф. Карты механизмов деформации. Челябинск: Металлургия, 1989. 328 с.
13. Колобов Ю.Р., Грабовецкая Г.П., Иванов К.В., Гирсова Н.В. Влияние состояния границ зерен и размера зерна на механизмы ползучести субмикрокристаллического никеля // ФММ. 2001. Т. 91. № 5. С. 107–112.
14. Чувильдеев В.Н., Болдин М.С., Дятлова Я.Г., Румянцев В.И., Орданьян С.С. Сравнительное исследование горячего прессования и высокоскоростного электроимпульсного плазменного спекания по-

- рошков $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ // ЖНХ. 2015. Т. 60. № 8. С. 1088–1094.
15. Blaine D.C., Park S.J., Suri P., German R.M. Application of work-of-sintering concepts in powder metals // Metall. Mater. Trans. A. 2006. V. 37. P. 2827–2835.
 16. Park S.J., Johnson J.L., Wu Y., Kwon Y.-S., Lee S., German M.R. Analysis of the effect of solubility on the densification behavior of tungsten heavy alloys using the master sintering curve approach // Int. J. Refr. Met. Hard Mater. 2013. V. 37. P. 52–59.
 17. Hu K., Li X., Qu S., Li Y. Effect of heating rate on densification and grain growth during spark plasma sintering of 93W–5.6Ni–1.4Fe heavy alloys // Metall. Mater. Trans. A. 2013. V. 44. P. 4323–4336.
 18. Ларионов Л.Н., Юрченко Ю.Ф. Диффузия в металлах и сплавах. Киев: Наукова думка, 1987. 509 с.
 19. Park S.M., Martin J.M., Guo J.F., Johnson J.L. Densification behavior of tungsten heavy alloy based on master sintering curve concept // Metall. Mater. Trans. A. 2006. V. 37. P. 2837–2848.
 20. Seith W. Diffusion in Mettallen. Platzwechselreaktionen, Springer–Verlag, Berlin–Göttigen–Heidelberg, 1955. 381 p.
 21. Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. М.: Физматлит, 2004. 304 с.
 22. Разумов И.К., Ермаков А.Е., Горностырев Ю.Н., Страумал Б.Б. Неравновесные фазовые превращения в сплавах при интенсивной пластической деформации // УФН. 2020. Т. 190. № 8. С. 785–810.

Effect of Mechanical Activation Time on the Density of Fine-Grained Tungsten Alloy 90W–7Ni–3Fe, Obtained by Spark Plasma Sintering

V. N. Chuvil'deev¹, A. V. Nokhrin¹, *, M. S. Boldin¹, E. A. Lantsev¹, and N. V. Sakharov¹

¹Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, 603022 Russia

*e-mail: nokhrin@nifti.unn.ru

Abstract—The influence of the high-energy mechanical activation (HMA) time on the kinetics of solid-phase Spark Plasma Sintering (SPS) and the microstructure of a heavy tungsten alloy 90W–7Ni–3Fe has been studied. The density of the alloy 90W–7Ni–3Fe nonmonotonically, with a minimum, depends on the time of the HMA. The kinetics of the SPS of nanopowders has a two-stage character; the sintering intensity depends on the rate of Coble creep and the intensity of diffusion of W atoms in the crystal lattice of the nickel-based gamma-phase.

Keywords: tungsten alloy, mechanical activation, sintering, diffusion, density

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 533.77

НАНОРАЗМЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТИ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ В МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ Mo–Ru

© 2023 г. А. А. Афашагов^а, *, М. А. Шебзухова^а, К. Ч. Бжихатлов^а, А. Х. Ципинова^а

^аФГБОУ «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»,
ул. Чернышевского, 173, Нальчик, 360004 Россия

*e-mail: sh-madina@mail.ru

Поступила в редакцию 05.05.2023 г.

После доработки 22.07.2023 г.

Принята к публикации 10.08.2023 г.

Работа посвящена построению методики расчета кривых растворимости молибдена и рутения в твердом состоянии в бинарной системе Mo–Ru с учетом наноразмерных эффектов. Подход базируется на термодинамике фазовых равновесий с учетом поверхностных явлений в рамках термодинамического метода разделяющих поверхностей Гиббса. В качестве такой разделяющей поверхности выбрана поверхность натяжения. Расчеты растворимости проводились с учетом размерных зависимостей индивидуальных характеристик металлов и параметров межчастичного взаимодействия в фазах. Наблюдается хорошее согласие полученных результатов с имеющимися экспериментальными данными для макроскопического случая.

Ключевые слова: растворимость, размерная зависимость, наночастица, бинарная система

DOI: 10.31857/S0015323023600740, **EDN:** RGHTPA

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы одной из важнейших задач физического материаловедения является создание нанокompозитных материалов, которые благодаря своим уникальным свойствам, обладают широкими перспективами применения в самых различных областях науки и техники. Сегодня такие материалы жизненно необходимы для развития современной авиации, приборостроения, атомной промышленности и т.д.

Под термином «нанокompозиты» понимают материалы, полученные при введении наноразмерных частиц в структурообразующую твердую фазу, так называемую матрицу. Особый интерес представляют дисперсно-упрочненные композиты. К ним, в основном, относятся материалы на основе металлических наночастиц. При этом физические свойства таких материалов могут очень сильно меняться в зависимости от формы и размера частиц. Так, например, в случае использования нанодисперсных частиц сферической формы, анизотропии в получаемых материалах практически не возникает. Если же наночастицы интенсивно взаимодействуют с материалом матрицы, то в расплаве возникает большое количество зародышей кристаллизации, что приводит к формированию материала с более высокой кристаллическостью (для полимеров) или же к образованию металла, имеющего более мелкокристал-

лическую структуру. А это способствует увеличению механической прочности материала [1].

Проблема размерных эффектов охватывает практически все разновидности материалов (консолидированные объекты, нанопорошки и наночастицы, нанополупроводники, катализаторы, нанополимеры, нанопористые структуры и другие) [2]. В последние годы также появилось достаточно много исследований, посвященных изучению размерных зависимостей физических свойств бинарных металлических систем. Так, например, в работе [3] был сделан вывод о существовании общих закономерностей в формировании свойств наночастиц, внедренных в металлическую матрицу. Авторы синтезировали путем закалки из жидкого состояния образцы нанокompозитов из несмешиваемых в твердом состоянии элементов Cu и Pb. Анализ данных выявил снижение температуры сверхпроводящего перехода, температуры Дебая и теплоемкости нановключений частиц свинца в композитах. Наблюдалось возрастание теплоемкости Pb при переходе от кристаллического состояния к нанокристаллическому, что объяснялось вкладом поверхностных колебательных мод в теплоемкость, которая изменяется обратно пропорционально размеру частиц.

Одним из важных физических свойств металлов является электропроводность. Изучению размерных зависимостей данной величины посвя-

щено достаточно много работ. Так, в работе [4] проводилось исследование электропроводности тонких пленок ряда оксидов в зависимости от температуры и толщины пленки. Для нанокристаллических образцов наблюдалось значительное повышение электропроводности и снижение энергии ее активации. Расчеты показали, что проводимость таких тонких пленок более чем на три порядка превышает проводимость, связанную с решеткой, что ярко демонстрирует огромный потенциал наноразмерных материалов.

Влияние величины зерен на гальванические и электрические характеристики наноструктурных пленок TiN изучалось в работе [5]. Уменьшение величины зерна в три раза приводит к уменьшению проводимости почти в десять раз, но не сказывается на величине коэффициента Холла. Это свидетельствует о том, что концентрация носителей заряда в пленках с различной величиной кристаллитов практически одинакова, а различие в подвижности обусловлено рассеянием носителей на межкристаллитных границах.

В работах [6, 7] изучалось влияние размерного фактора на ряд магнитных характеристик нанопленок и влияние температуры осаждения на величину зерна, текстуру, остаточные напряжения и решеточную деформацию. Данная проблематика интересна в практическом плане для создания новых материалов с высоким уровнем эксплуатационных характеристик.

Однако размерный эффект наблюдается не только при изучении свойств материалов, но и термодинамических параметров равновесия в гетерогенных системах. В частности, поверхностная энергия помимо фундаментального значения, важна для многих материаловедческих и технологических приложений (расчет диаграмм состояния, оценки разрушения, размола, растворения, смачивания и др.). Поэтому выявлению характера изменения поверхностной энергии в наноразмерном интервале объектов посвящено достаточно много работ (см., например, [8, 9]). Имеются также многочисленные исследования влияния размерных эффектов на температуру плавления, энтропию и теплоту плавления, поверхностное натяжение, смачивание (см., напр., [10–15]) и другие термодинамические параметры.

Но особый интерес в рамках представленной работы имеют исследования по изучению влияния наноразмерных выделений на состав сосуществующих фаз в бинарных и многокомпонентных системах. В настоящее время получено достаточно много теоретических и экспериментальных данных по размерной зависимости растворимости (см., напр. [16–21]).

В работах [19, 20] изучалась возможность легирования наночастиц примесями. Путем минимизации свободной энергии системы, состоя-

щей из твердой частицы B , находящейся в ограниченной среде A (расплав), было получено выражение для равновесной концентрации C_d в частице B в виде [19]:

$$C_d = C_0 \exp \left[-\frac{\beta V_m S}{RT V} \right], \quad (1)$$

где C_0 — равновесная концентрация A в массивном кристалле B ; V_m — объем одного моля B ; V и S — объем и площадь поверхности частицы; R — газовая постоянная; T — температура; $\beta = \sigma(x) - \sigma_{SL}/x$ — параметр, который выражается через поверхностную энергию $\sigma(x)$ на границе расплава и дисперсной частицы и аналогичную величину σ_{SL} на той же границе, но без учета взаимной растворимости; x — концентрация компонентов расплава в частице B .

Анализируя (1), авторами был сделан вывод о том, что равновесная растворимость примесей в дисперсных частицах нанометрового размера превышает равновесную растворимость в массивных образцах. Также было показано, что одновременный учет изменения поверхностной и объемной энергии при растворении примесей приводит к стабилизации дисперсной системы. Отметим, что при получении соотношения (1) и его использовании (авторы оценивают $C_d/C_0 \approx 200$ для металлических наночастиц размером 2 нм) принят ряд допущений, в том числе по концентрационной и размерной зависимости поверхностной энергии. Кроме того, соотношения типа (1) могут быть обобщены при сравнительно больших размерах частиц $r \gg \tau$, где τ — толщина поверхностного слоя.

Научные исследования авторов [20–22] посвящены изучению фазового равновесия в бинарных сплавах с учетом фазовых выделений. Так, в работе [21] были получены соотношения для зависимости концентрации компонентов в дисперсной частице x_A^β и матрице x_B^α от радиуса преципитата R :

$$x_A^\beta = X_A^\beta(T) \times \exp \left\{ -\frac{z_s \alpha \alpha}{3z k T R} \left[z(g_{AB} - g_{AA})x_B^\beta - 8\Omega(x_B^\beta)^2 \right] \right\}; \quad (2)$$

$$x_B^\beta = X_B^\beta(T) \exp \left\{ -\frac{z_s \alpha \alpha}{3z k T R} \left[2z(g_{AB} - g_{BB}) + z(3g_{AB} - g_{AA} - 2g_{BB})x_B^\beta - 8\Omega(x_B^\beta)^2 \right] \right\}, \quad (3)$$

где $X_A^\beta(T)$ и $X_B^\beta(T)$ — концентрации компонентов A и B в соответствующих фазах при $R \rightarrow \infty$; g_{AA} , g_{BB} , g_{AB} — энергии парного взаимодействия; $\Omega(x_A^\beta)$, $\Omega(x_B^\beta)$ — параметры квазихимического взаимодействия в матрице и дисперсной частице;

z_s — число связей поверхностного атома с атомами матрицы; z — число связей атома, находящегося в малой частице; α — параметр, определяемый типом кристаллической решетки; k — постоянная Больцмана.

Рассчитанные значения концентраций по формулам (2) и (3) дают хорошее согласие с экспериментом [23]. Несмотря на такое согласие, отметим, что при получении этих выражений были приняты определенные предположения, в том числе при нахождении числа атомов соответствующего сорта в поверхностном слое. При решении подобной задачи возникают также вопросы по учету размерной зависимости параметра квазихимического взаимодействия в матрице и дисперсной частице. Требуется обсуждения вопрос о специфике идентификации размера частицы (локализации частицы), т.е. о выборе разделяющей поверхности (поверхности натяжения, эквимолекулярной поверхности и др.), которая используется при записи фундаментальных соотношений в термодинамике дисперсных систем.

В последующих работах этих авторов (см., например, [22]), были учтены достаточно полные характеристики межфазного слоя в бинарных и многокомпонентных системах, в том числе энергия и ширина переходного слоя, а также случай плоской и искривленной поверхности. При этом для описания профиля концентрационного распределения компонентов применялась кубическая аппроксимация (в отличие от линейной, традиционно используемой на практике).

На сегодняшний день исследования, посвященные изучению размерных зависимостей физических свойств и термодинамических параметров дисперсных систем, активно продолжаются.

В настоящей работе ставилась задача построения методики расчета размерной зависимости взаимной растворимости компонентов в бинарной системе с наночастицами в рамках термодинамики фазовых равновесий на примере бинарной системы Mo—Ru. Данный подход основан на классическом методе описания фазовых равновесий с использованием представления о разделяющей поверхности. Полученные конечные результаты для искривленных поверхностей (малых объектов) справедливы вплоть до обращения радиуса поверхности натяжения в нуль, что соответствует обращению работы образования равновесного зародыша в нуль и достижению материнской фазой границ устойчивости относительно непрерывных изменений. При таком подходе удастся установить обоснованные соотношения между основными параметрами состояния системы в области размеров, соответствующих макроскопическому состоянию. Настоящая работа является продолжением наших исследований в области поверхностных явлений и фазовых

равновесий в двухкомпонентных нано- и макросистемах [24–28].

СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ СОСТАВОВ СОСУЩЕСТВУЮЩИХ ФАЗ, ПОЛУЧЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПОДХОДА

Рассмотрим бинарную систему, состоящую из монодисперсных частиц (1-й компонент), имеющих сферическую форму, и матрицы (2-й компонент). Таким образом, рассматриваемая система состоит из двух сосуществующих α и β -фаз и искривленного межфазного слоя σ между ними в равновесном состоянии. В рамках термодинамики поверхностных явлений мы можем получить достаточно строгие соотношения для составов α и β -фаз в двухкомпонентной наносистеме с искривленной границей раздела.

Для этого воспользуемся термодинамическим методом разделяющих поверхностей Гиббса [29] и выберем в качестве такой разделяющей поверхности — поверхность натяжения r . Также введем в рассмотрение параметр Толмена δ , который определяется как $\delta = r_c - r$, где r_c — радиус эквимолекулярной разделяющей поверхности.

Обозначим через $x_1^{(\alpha)}$, $x_1^{(\beta)}$ и $x_1^{(\sigma)}$ — молярные доли первого компонента в α , β -фазах и межфазном слое σ . Тогда из условия минимума термодинамического потенциала Гиббса в двухфазной системе, состоящей из двух компонентов, и условий равновесия фаз можно получить следующие соотношения [26]:

$$\omega_1 d\sigma + (s_1^{(\sigma)} - s_1^{(\alpha)})dT - (v_{1\alpha}^{(\sigma)} - v_{1\alpha}^{(\alpha)})dP^{(\alpha)} - v_{1\beta}^{(\sigma)}dP^{(\beta)} + x_2^{(\sigma)}g_{22}^{(\sigma)}dx_2^{(\sigma)} - x_2^{(\alpha)}g_{22}^{(\alpha)}dx_2^{(\alpha)} = 0; \quad (4)$$

$$(s_1^{(\beta)} - s_1^{(\alpha)})dT + v_1^{(\alpha)}dP^{(\alpha)} - v_1^{(\beta)}dP^{(\beta)} = x_2^{(\alpha)}g_{22}^{(\alpha)}dx_2^{(\alpha)} - x_2^{(\beta)}g_{22}^{(\beta)}dx_2^{(\beta)}; \quad (5)$$

$$d(P^{(\alpha)} - P^{(\beta)}) = d(2\sigma/r), \quad (6)$$

где σ — межфазное натяжение на границе α и β -фаз; T — температура, $P^{(\alpha)}$ и $P^{(\beta)}$ — давления в сосуществующих фазах. В выражениях (4)–(6) фигурируют парциальные значения энтропии $s_1^{(\alpha)}$, $s_1^{(\beta)}$, $s_1^{(\sigma)}$, объема $v_1^{(\alpha)}$ и $v_1^{(\beta)}$, поверхности ω_1 , частей объема поверхностного слоя $v_{1\alpha}^{(\sigma)}$ и $v_{1\beta}^{(\sigma)}$ на моль для 1-го компонента. При этом $v_{1\alpha}^{(\sigma)} + v_{1\beta}^{(\sigma)} = v_1^{(\sigma)}$, где $v_1^{(\sigma)}$ — парциальный молярный объем 1-го компонента в поверхностном слое, g — молярный термодинамический потенциал Гиббса, $g_{22} \equiv \partial^2 g / \partial x_2^2$.

Необходимо заметить, что величина g_{22} является функцией параметров состояния двухком-

понентной системы. Ее нахождение возможно в рамках рассмотрения различных моделей. При этом энергию смешения Q можно определить через энергии парного взаимодействия частиц ε_{12} , ε_{11} , ε_{22} и координационное число z в виде $Q = zN_A(2\varepsilon_{12} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22})/2$, где N_A – число Авогадро. Тогда в приближении идеальных растворов $g_{22} = RT/(x_1x_2)$, а в нулевом приближении теории регулярных растворов получается выражение $g_{22} = (RT/x_1x_2) - 2Q$.

Выражения (4) и (5) можно использовать при различных физических условиях, например, при условии постоянства давления во внешней фазе и при заданной степени дисперсности системы. Условие постоянства давления $P^{(\beta)} = \text{const}$ широко применяется, когда бинарная система состоит из макроскопических конденсированных фаз [30]. Также в термодинамике дисперсных систем довольно часто используется условие, соответствующее постоянным, но конечным значениям радиуса кривизны $r = \text{const}$ [29].

В рамках модели регулярных растворов, которая наиболее часто используется при рассмотрении твердых растворов, содержащих выделения второй фазы нанометрового размера [21], а также с использованием исходных соотношений (4)–(6) можно получить уравнения, которые удобны для интегрирования:

$$\frac{2v_{01}^{(\alpha)}}{r}d\sigma + (s_{01}^{(\beta)} - s_{01}^{(\alpha)})dT = D \left(RT \ln \frac{x_1^{(\beta)}}{x_1^{(\alpha)}} \right) + 2Q^{(\alpha)}(1 - x_1^{(\alpha)})dx_1^{(\alpha)} - 2Q^{(\beta)}(1 - x_1^{(\beta)})dx_1^{(\beta)}; \quad (7)$$

$$\omega_{01}d\sigma = D \left(RT \left[\ln \frac{x_1^{(\sigma)}}{x_1^{(\alpha)}} - \tilde{\rho}_{01}(r) \ln \frac{x_1^{(\beta)}}{x_1^{(\alpha)}} \right] \right) + 2Q^{(\sigma)}x_2^{(\sigma)}dx_2^{(\sigma)} - 2(1 - \tilde{\rho}_{01}(r))Q^{(\alpha)}x_2^{(\alpha)}dx_2^{(\alpha)} - 2Q^{(\beta)}x_2^{(\beta)}dx_2^{(\beta)}; \quad (8)$$

$$\tilde{\rho}_{01}(r) = \frac{v_{01}^{(\sigma)} - v_{01}^{(\alpha)}}{v_{01}^{(\beta)} - v_{01}^{(\alpha)}} + \frac{\omega_{01}}{v_{01}^{(\alpha)}}\delta_{01} \left(1 + \frac{\delta_{01}}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta_{01}^2}{r^2} \right), \quad (9)$$

где, следуя Гиббсу, буква “ D ” используется для обозначения постоянства температуры при дифференцировании первых слагаемых [31], нижний индекс “0” указывает на принадлежность соответствующих величин к чистым компонентам, δ_{01} – параметр Толмена для первого компонента.

Прежде чем интегрировать соотношения (7) и (8) необходимо отметить, что при расчете параметров фазового равновесия для температур выше температуры Дебая допускается независимость скачка энтропии от температуры [32–34].

Тогда после интегрирования имеем следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \frac{2v_{01}^{(\alpha)}(r)}{r}(\sigma - \sigma_{01}(r)) &= \\ &= (s_{01}^{(\beta)}(r) - s_{01}^{(\alpha)}(r))(T_{01}(r) - T) + RT \ln \frac{x_1^{(\beta)}}{x_1^{(\alpha)}} + \\ &+ Q^{(\beta)}(r)(1 - x_1^{(\beta)})^2 - Q^{(\alpha)}(r)(1 - x_1^{(\alpha)})^2; \\ \omega_{01}(r)(\sigma - \sigma_{01}(T, r)) &= \\ &= RT \left(\ln \frac{x_1^{(\sigma)}}{x_1^{(\alpha)}} - \tilde{\rho}_{01}(r) \ln \frac{x_1^{(\beta)}}{x_1^{(\alpha)}} \right) + \\ &+ Q^{(\sigma)}(r)(1 - x_1^{(\sigma)})^2 - (1 - \tilde{\rho}_{01}(r))Q^{(\alpha)}(r) \times \\ &\times (1 - x_1^{(\alpha)})^2 - \tilde{\rho}_{01}(r)Q^{(\beta)}(r)(1 - x_1^{(\beta)})^2, \end{aligned} \quad (11)$$

где $T_{01}(r)$ – температура равновесия α и β -фаз для 1-го компонента, $\sigma_{01}(T, r)$ – межфазное натяжение 1-го компонента при данной температуре.

Уравнение (10) для межфазного натяжения не имеет аналога для плоской поверхности и при $r \rightarrow \infty$ переходит в уравнение, которое связывает составы двух сосуществующих фаз в бинарной системе в макроскопическом случае в зависимости от температуры, полученное в приближении регулярности [33, 34]. Если зафиксировать температуру и принять условие независимости межфазного натяжения и молярного объема от размера, то в приближении идеальности из данных соотношений можно получить формулу Оствальда–Фройндлихта [25] по растворимости малых кристаллов.

Интегрирование (11) проводится при изменении концентраций от единицы до текущих значений. Тогда для систем с заданной степенью дисперсности можно получить уравнение:

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_{01}(T, r) + \frac{RT}{\omega_{01}} \left(\ln \frac{x_1^{(\sigma)}}{x_1^{(\alpha)}} - \tilde{\rho}_{01}(r) \ln \frac{x_1^{(\beta)}}{x_1^{(\alpha)}} \right) + \\ &+ \frac{Q^{(\sigma)}}{RT} (1 - x_1^{(\sigma)})^2 - (1 - \tilde{\rho}_{01}(r)) \frac{Q^{(\alpha)}}{RT} (1 - x_1^{(\alpha)})^2 - \\ &- \tilde{\rho}_{01}(r) \frac{Q^{(\beta)}}{RT} (1 - x_1^{(\beta)})^2, \end{aligned} \quad (12)$$

где

$$\sigma_{01}(T, r) = \sigma_{01}(T_{01}, r) + \frac{(T - T_{01}(r)) \left(\frac{d\sigma_{01}}{dT} \right)_{P^{(\beta)}}}{1 + \frac{2v_{01}^{(\alpha)}(r)}{r} \tilde{\rho}_{01}(r)}. \quad (13)$$

Для нахождения составов сосуществующих фаз $x_1^{(\alpha)}$, $x_1^{(\beta)}$ и межфазного слоя $x_1^{(\sigma)}$, необходимо к уравнениям (10) и (12) добавить еще два анало-

гичных уравнения, только записанные через характеристики второго компонента. В итоге мы имеем систему, состоящую из четырех уравнений, из которых мы и находим составы в сосуществующих фазах и межфазном слое. При расчете составов в α и β фазах нам приходилось на промежуточном этапе рассчитывать состав в межфазном слое $x_1^{(\sigma)}$ и межфазное натяжение σ .

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ ДЛЯ КРИВЫХ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ Mo–Ru

В настоящей работе была предложена методика расчета кривых растворимости в твердом состоянии для бинарной системы Mo–Ru. Кривые растворимости рутения в молибдене и молибдена в рутении показаны на рис. 1 линиями 1 и 2 соответственно. Данная система интересна благодаря своему применению в ядерной энергетике. Молибден также имеет широкое применение. Его вместе с рядом других элементов добавляют в состав стали. Он делает сплавы железа и углерода более прочными, повышает их сопротивляемость износу. Молибден и его сплавы отличаются высоким модулем упругости, малым температурным коэффициентом расширения, хорошей термостойкостью, малым сечением захвата тепловых нейтронов. Также система Mo–Ru интересна тем, что в ней существует тенденция к упорядочиванию.

Диаграмма состояния системы Mo–Ru [35] относится к диаграммам эвтектического типа, где имеются твердые растворы с ОЦК-структурой на основе Mo (фаза β) и с ГПУ-структурой на основе Ru (фаза γ). При низких температурах (ниже 2268, 2218 K по данным [36] и [35] соответственно) в равновесии находятся твердые фазы β и γ . При более высоких температурах в равновесии находятся соответственно фаза β и жидкость, а также γ и жидкость.

Таким образом, на диаграмме состояния для бинарной системы Mo–Ru отражены следующие фазовые равновесия:

- твердый раствор с ОЦК-структурой и жидкость (β –ж);
- твердый раствор с ГПУ-структурой и жидкость (γ –ж);
- твердый раствор с ОЦК-структурой и твердый раствор с ГПУ-структурой (β – γ).

Для решения поставленной задачи о нахождении размерной зависимости взаимной растворимости в твердом состоянии в системе Mo–Ru мы должны рассмотреть фазовое равновесие β – γ . Подход основан на использовании значений состава твердых фаз, находящихся в равновесии с жидким раствором (β –ж и γ –ж), которые были получены нами в работе [26]. В этом случае интегрирование соотношений (10) и (11) необходимо

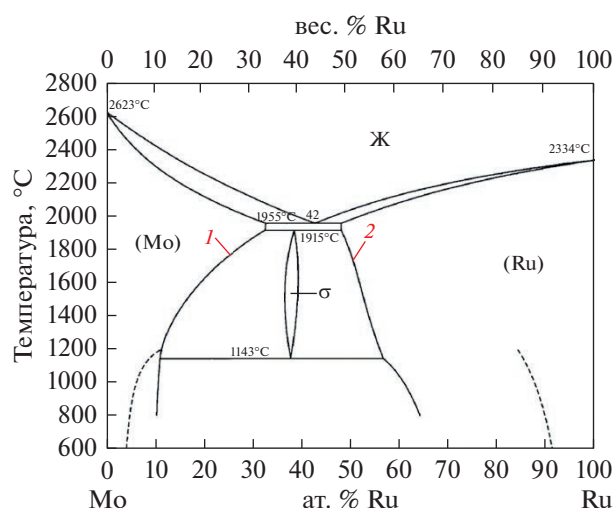


Рис. 1. Фазовая диаграмма состояния системы Mo–Ru [35].

проводить от данных по составу фаз и температуре, относящихся к эвтектической точке. Для макроскопического случая будем иметь следующие соотношения:

$$(s_{01}^{(\beta)} - s_{01}^{(\gamma)})(T - T_3) = RT \ln \frac{x_1^{(\beta)}}{x_1^{(\gamma)}} - RT \ln \frac{x_{13}^{(\beta)}}{x_{13}^{(\gamma)}} + Q^{(\beta)} \left((x_2^{(\beta)})^2 - (x_{23}^{(\beta)})^2 \right) - Q^{(\gamma)} \left((x_2^{(\gamma)})^2 - (x_{23}^{(\gamma)})^2 \right); \quad (14)$$

$$(s_{02}^{(\beta)} - s_{02}^{(\gamma)})(T - T_3) = RT \ln \frac{x_2^{(\beta)}}{x_2^{(\gamma)}} - RT \ln \frac{x_{23}^{(\beta)}}{x_{23}^{(\gamma)}} + Q^{(\beta)} \left((x_1^{(\beta)})^2 - (x_{13}^{(\beta)})^2 \right) - Q^{(\gamma)} \left((x_1^{(\gamma)})^2 - (x_{13}^{(\gamma)})^2 \right), \quad (15)$$

где $x_{13}^{(\beta)}$, $x_{13}^{(\gamma)}$, $x_{23}^{(\beta)}$, $x_{23}^{(\gamma)}$ – концентрации первого и второго компонентов в твердых фазах β и γ при эвтектической температуре T_3 .

Эти данные, полученные для макроскопического случая, использовались в дальнейшем в качестве входных данных. Известна также температура эвтектики, которая является точкой пересечения линий ликвидус для случаев равновесия β –ж и γ –ж.

При учете размерных эффектов (дисперсная частица в дисперсионной среде) для нахождения размерных зависимостей $\sigma(r)$ и $\sigma_3(r)$ будем использовать уравнения (12). В результате имеем:

$$\sigma(r) = \sigma_{01}(T, r) + \frac{RT}{\omega_{01}} \left(\ln \frac{x_1^{(\sigma)}}{x_1^{(\gamma)}} - \tilde{\rho}_{01}(r) \ln \frac{x_1^{(\beta)}}{x_1^{(\gamma)}} + \frac{Q^{(\sigma)}}{RT} (1 - x_1^{(\sigma)})^2 - (1 - \tilde{\rho}_{01}(r)) \frac{Q^{(\gamma)}}{RT} (1 - x_1^{(\gamma)})^2 - \tilde{\rho}_{01}(r) \frac{Q^{(\beta)}}{RT} (1 - x_1^{(\beta)})^2 \right); \quad (16)$$

$$\sigma_3(r) = \sigma_{01}(T_3, r) + \frac{RT}{\omega_{01}} \left(\ln \frac{x_{13}^{(\sigma)}}{x_1^{(\gamma)}} - \tilde{\rho}_{01}(r) \ln \frac{x_{13}^{(\beta)}}{x_{13}^{(\gamma)}} + \right. \\ \left. + \frac{Q^{(\sigma)}}{RT} (1 - x_{13}^{(\sigma)})^2 - (1 - \tilde{\rho}_{01}(r)) \frac{Q^{(\alpha)}}{RT} (1 - x_{13}^{(\gamma)})^2 - \right. \\ \left. - \tilde{\rho}_{01}(r) \frac{Q^{(\beta)}}{RT} (1 - x_{13}^{(\gamma)})^2 \right). \quad (17)$$

Добавив к уравнениям (16) и (17) аналогичные выражения, записанные через характеристики второго компонента, мы будем иметь систему, состоящую из четырех уравнений для нахождения состава межфазного слоя $x_{13}^{(\sigma)}$ при T_3 , что позволит нам найти размерные зависимости $x_1^{(\beta)}$ и $x_1^{(\gamma)}$.

НАХОЖДЕНИЕ ПАРАМЕТРА ТОЛМЕНА И РАЗМЕРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОНЕНТОВ

Для проведения численных расчетов по полученным соотношениям, необходимы выражения для размерных зависимостей межфазного натяжения σ_{01} и температуры равновесия сосуществующих фаз T_{01} . Также необходимо рассчитать параметр Толмена δ_{01} и учесть размерный фактор для параметра квазихимического взаимодействия Q . Необходимо отметить, что во всех исходных соотношениях индивидуальные характеристики компонентов, такие как v_{01} , ω_{01} , Δs_{01} тоже зависят от r .

В работе [13] было предложено уравнение для нахождения размерной зависимости σ от безразмерного параметра x ($x = r/\delta$) в виде:

$$\sigma(x) = A\sigma_{\infty}x \frac{\exp \left[A_0 \arctg \left(\frac{2x+b}{\sqrt{4c-b^2}} \right) \right]}{(x+a)^{n_0} (x^3 + 2dx^2 + 2fx + 2/3)^n}, \quad (18)$$

$$\text{где } A_0 = \frac{2ac + bc - ab^2}{(a^2 - ab + c)\sqrt{4c - b^2}}, \quad A = \exp[-A_0 \arctg(\infty)],$$

$$n_0 = m - n, \quad m = a^2/(a^2 - ab + c), \quad n = (c - ab)/(2a^2 - 2ab + 2c).$$

Значения параметров a , b и c находятся из совместного решения системы уравнений:

$$\begin{cases} a + b = 2d, \\ ab + c = 2f, \\ ac = 2/3 \end{cases}$$

где $d = 1 + \Delta\delta/\delta$, $f = 1 - \frac{1}{3} \frac{\Delta\delta}{\delta} \alpha_V$, α_V — термический коэффициент объемного расширения, $\Delta\delta = \frac{v_{01}^{(\alpha)}}{(s_{01}^{(\beta)} - s_{01}^{(\alpha)})} \frac{d\sigma_{01}}{dT}$.

Для размерной зависимости температуры фазового равновесия использовалось выражение [10]:

$$T(r) = T_{01} \left(1 - \frac{2v_{01}^{(\alpha)}}{\Delta H_{пл} r} \right) \left(\sigma^{(\alpha)}(r) - \frac{v_{01}^{(\beta)}}{v_{01}^{(\alpha)}} \sigma^{(\beta)}(r) \right), \quad (19)$$

где $\sigma^{(\alpha)}$ и $\sigma^{(\beta)}$ — поверхностные натяжения твердой наночастицы и матрицы на границе со своими насыщенными парами, $\Delta H_{пл}$ — теплота плавления фазового ($\alpha \rightarrow \beta$) перехода. Результаты расчетов по данной формуле достаточно хорошо совпадают с экспериментальными данными [10].

Что касается нахождения энергии смешения Q , то, как уже было замечено выше, ее можно определить через энергии парного взаимодействия частиц и координационное число. Аналогичный прием достаточно часто используется для нахождения энергии смешения в поверхностном слое в термодинамических расчетах поверхностного натяжения бинарных растворов [36]. Воспользуемся выражением для размерной зависимости координационного числа [38] и получим выражением для $Q(r)$:

$$Q(r) \approx Q_0 \left[1 - \frac{3}{4} \left(\frac{r_0}{r} \right) + \frac{1}{16} \left(\frac{r_0}{r} \right)^3 \right], \quad (20)$$

где r_0 — кратчайшее расстояние между частицами, которое рассчитывалось нами по известным значениям объема и числа частиц в элементарной ячейке, Q_0 — энергия смешения для $r = \infty$.

В работе [39] был предложен метод расчета значения параметра Толмена на разных границах в локально-координационном приближении. При расчете данного параметра для однокомпонентной системы поверхностное натяжение численно совпадает с удельной поверхностной энергией [40], а положение поверхности натяжения совпадает с эквимолекулярной разделяющей поверхностью. Следуя [39], выражение для параметра Толмена имеет вид:

$$\delta^{(\alpha\beta)} = \delta^{(\alpha)} + \delta^{(\beta)}, \quad (21)$$

где $\delta^{(\alpha)}$ и $\delta^{(\beta)}$ — параметры Толмена для твердой частицы и матрицы на границе с паром. Данные параметры находились нами в соответствии с методикой, предложенной в работе [40] для основных кристаллических структур.

Для получения размерной зависимости молярного объема $v_{01}^{(\alpha)}(r)$ воспользуемся разложением в ряд молярной плотности от кривизны. Для малой

Таблица 1. Входные данные для расчета размерной зависимости растворимости в системе Мо—Ru

Параметр	Мо	Ru
Молярный объем v , см ³ /моль	9.4 [43]	8.4 [43]
Молярная площадь, см ²	23.628×10^7	21.729×10^7
Коэффициент теплового объемного расширения α_V , K ⁻¹	50×10^{-6} [44]	55×10^{-6} [45]
Межфазное натяжение σ , мДж/м ²	464	289
Температурный коэффициент межфазного натяжения $d\sigma/dT$, мДж/(м ² K)	0.0303 [46]	0.0476 [46]

кривизны поверхности ограничимся первым членом разложения [41, 42] и получим соотношение:

$$v_{01}^{(\alpha)}(r) \approx \frac{v_{01}}{1 + \frac{2\sigma_{01}\chi_{01}}{r}}, \quad (22)$$

где σ_{01} и χ_{01} — поверхностное натяжение и изотермическая сжимаемость 1-го компонента в α -фазе для макроскопического случая. При численных расчетах можно воспользоваться приближенным соотношением для произведения данных величин $\sigma_{01}\chi_{01} \approx \frac{3}{2} \frac{\alpha_{01}T_{01}(v_{01})^{1/3}}{N_A}$ [41], где α_{01} — изобарный коэффициент теплового линейного расширения первого компонента в α -фазе.

Размерная зависимость молярной поверхности находится по формуле:

$$\omega_{01}(r) = \frac{(N_A)^{1/3} (v_{01}^{(\sigma)}(r))^{2/3}}{n}, \quad (23)$$

где n — число монослоев в межфазном слое.

Из уравнений (5) и (6) можно найти соотношение для размерной зависимости скачка молярной энтропии при фазовом переходе $\Delta s_{01}(r) = \Delta s_{01}^{(\beta)}(r) - \Delta s_{01}^{(\alpha)}(r)$. Для упрощения расчетов при нахождении $\sigma_{01}(r)$ и $T_{01}(r)$ можно использовать формулу Толмена и Томсона соответственно:

$$\Delta s_{01}(r) \approx \frac{(s_{01}^{(\beta)} - s_{01}^{(\alpha)}) \left(1 - \frac{2\Delta\delta}{r}\right)}{\left(1 + \frac{2\delta}{r}\right) \left(1 + \frac{2\sigma_{01}\chi_{01}}{r}\right)}. \quad (24)$$

Для нахождения размерных зависимостей $\sigma_{01}(r)$ и $T_{01}(r)$ также можно использовать более общие соотношения (18) и (19).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С помощью выражений для определения составов фаз были рассчитаны кривые растворимо-

сти для бинарной системы Мо—Ru в макроскопическом случае и с учетом наноразмерных эффектов. В табл. 1 приведены входные данные, которые были использованы для расчетов.

Объемы в случаях нестабильных модификаций определялись с использованием коэффициентов упаковок для ОЦК-структуры (молибден) $\eta = 0.68$ и для ГПУ-структуры (рутения) $\eta = 0.74$ [47].

Молярные площади рассчитывались с использованием соотношения, связывающего их с молярным объемом в межфазном слое [29]. Их рассчитанные значения также представлены в табл. 1.

Для вычисления межфазного натяжения на плоской границе мы использовали соотношения, предложенные в работе [43]. Рассчитанные значения σ для молибдена и рутения приведены в табл. 1. При их нахождении использовались температурные коэффициенты межфазного натяжения на границе твердое тело-жидкость, которые являлись положительными величинами (0.0303 для Мо и 0.0476 для Ru). Аналогичные положительные результаты были получены в работе [48] в рамках теории термодинамического подобия при фазовых переходах кристалл—жидкость. При высоких температурах знак коэффициента межфазного натяжения меняется на отрицательный, так как с ростом температуры возрастает амплитуда колебаний атомов.

Параметр Толмена для плоской поверхности твердое тело-жидкость рассчитывался, следуя [39]. Так, для молибдена было получено значение $\delta_{01} = 0.0347 \times 10^{-7}$ см, $\delta_{01}^{(\beta\gamma)} = 0.0344 \times 10^{-7}$ см.

Для проведения расчетов нам были необходимы данные по размерной зависимости эвтектической температуры и значения координат эвтектической точки. Эти расчеты представлены в нашей работе [26].

На рис. 2 и 3 представлены трехмерные графики зависимости концентрации рутения ($x_2^{(\beta)}$ и $x_2^{(\gamma)}$) от температуры и радиуса частицы для β и γ -фаз. Из этих графиков следует, что содержание рутения при всех размерах возрастает в матрице и

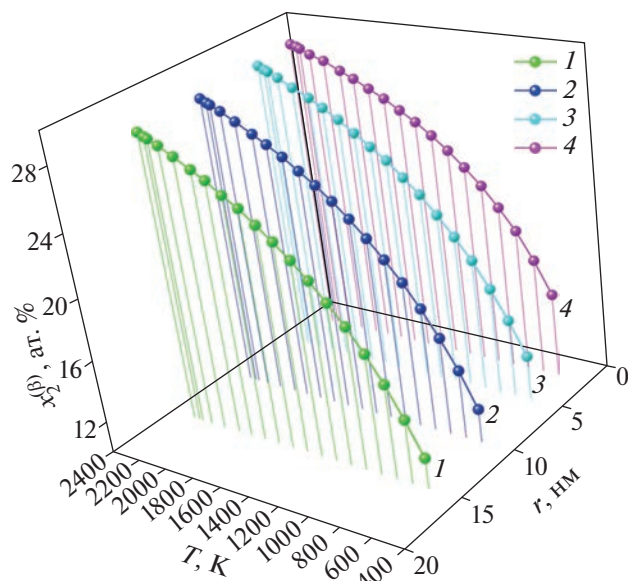


Рис. 2. Растворимость рутения в твердой β -фазе (ОЦК) в системе Мо–Ru при различных температурах и размерах частицы (1 – 15, 2 – 10, 3 – 5, 4 – 2 нм).

уменьшается в дисперсной частице с повышением температуры. Из этих результатов видно, что при диспергировании твердой фазы с ГПУ-структурой в матрице, имеющей ОЦК-структуру, в бинарной системе Мо–Ru в изотермо-изобарических условиях ($T = \text{const}$, $P^{(\beta)} = \text{const}$), имеет место возрастание рутения в наночастице и в матрице. При диспергировании твердой фазы с ОЦК-структурой в матрице, имеющей ГПУ-структуру, наблюдается уменьшение концентрации рутения в наночастице и матрице.

Нами было проведено сравнение вычисленных по нашей методике значений взаимной растворимости для макроскопического случая с соответствующими данными из экспериментальной диаграммы состояния [36]. Погрешность составила ~ 7 и 3% для $x_2^{(\beta)}$ и $x_2^{(\gamma)}$ соответственно. Стоит отметить, что лучшее согласие с экспериментальной диаграммой состояния наблюдается в части равновесия твердых и жидких растворов (см. наши расчеты в работе [26]). Увеличение погрешности при расчетах взаимной растворимости в твердом состоянии, по нашему мнению, связано в основном с входными данными по параметрам квазихимического взаимодействия в ОЦК и ГПУ структурах в этой системе. Источником погрешности может быть также разность энтропий в стабильном и нестабильном состояниях для чистых компонентов $\Delta S_{0i}^{(\gamma \rightarrow \beta)}$.

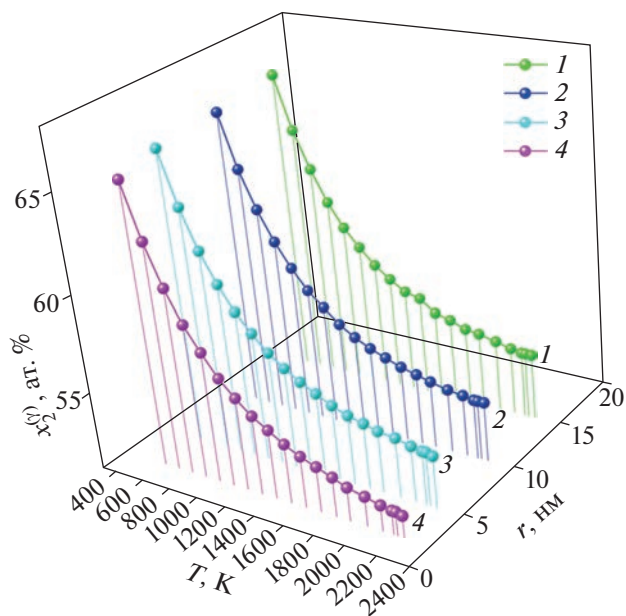


Рис. 3. Растворимость рутения в твердой γ -фазе (ГПУ) в системе Мо–Ru при различных температурах и размерах частицы (1 – 15, 2 – 10, 3 – 5, 4 – 2 нм).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью соотношений, полученных с учетом поверхностных явлений в рамках термодинамики фазового равновесия решена задача о диспергировании одной фазы (наночастицы) внутри другой (матрицы). По полученным соотношениям были рассчитаны кривые растворимости для различных случаев диспергирования в матрице для системы Мо–Ru в твердом состоянии.

Было установлено, что в случае равновесия двух твердых фаз с ОЦК- и ГПУ-структурами в системе Мо–Ru с увеличением степени дисперсности имеет место сближение состава фаз. Данный факт в соответствии с [20], рассматривается в пользу флуктуационного характера зарождения второй фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Родунер Э. Размерные эффекты в наноматериалах. М.: Техносфера, 2010. 352 с.
2. Андриевский Р.А. Основы наноструктурного материаловедения. Возможности и проблемы. М.: Лаборатория знаний, 2020. 255 с.
3. Землянов М.Г., Панова Г.Х., Сырых Г.Ф., Шиков А.А. Влияние размерного эффекта на колебательные и электронные свойства нанокompозитов Cu–Pb // ФТТ. 2006. Т. 48. № 1. С. 128–132.
4. Kosacki I., Rouleau Ch.M., Becher P.F., Bentley J., Lowndes D. Nanoscale effects on the ionic conductivity in highly textured YSZ thin films // Solid State Ionics. 2005. V. 176. P. 1319–1326.

5. Андриевский Р.А., Дашевский З.М., Калинин Г.В. Проводимость и коэффициент Холла наноструктурных пленок нитрида титана // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. № 22. С. 1–7.
6. Zhong W.H., Sun Ch.Q., Li S. Size effect on the magnetism of nanocrystalline Ni films at ambient temperature // Solid State Commun. 2004. V. 130. P. 603–606.
7. Rafaja D., Havela L., Kužel R., Wastin F., Colineau E., Gouder T. Real structure and magnetic properties of UN thin films // J. Alloys Compounds. 2005. V. 386. P. 87–95.
8. Русанов А.И. Условие фазового равновесия растворимых наночастиц // Коллоидный журн. 2006. Т. 68. № 3. С. 368–374.
9. Самсонов В.М. О проблеме фазового состояния наночастиц // Известия РАН. Серия физическая. 2005. Т. 69. № 7. С. 1036–1038.
10. Кузмишев А.Г., Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. Влияние размера на температуру плавления наночастиц // Известия РАН. Серия физическая. 2021. Т. 85. № 9. С. 1263–1266.
11. Цюй Я.Д., Лян С.Л., Кун С.Ц., Чжан В.Ц. Размерные зависимости энергии когезии, температуры плавления и температуры Дебая сферических металлических частиц // ФММ. 2017. Т. 118. № 6. С. 558–564.
12. Цю Я., Лю В., Чжан В., Чжай Ч. Теоретическое изучение влияния размерного фактора на энтропию и энтальпию плавления для наночастиц олова, серебра, меди и индия // ФММ. 2019. Т. 120. № 5. С. 451–456.
13. Кузмишев А.Г., Шебзухова М.А., Бжихатлов К.Ч., Шебзухов А.А. Размерные зависимости теплофизических свойств наночастиц. Поверхностное натяжение // ТВТ. 2022. Т. 60. № 3. С. 343–349.
14. Афашагов А.А., Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. Термодинамические характеристики границ раздела конденсированных фаз в бинарных и металлических сплавах // ФТТ. 2022. Т. 64. № 10. С. 1585–1590.
15. Гладких Н.Т., Дукаров С.В., Крышталь А.П., Ларин В.И., Сухов В.Н. Капиллярные свойства островковых пленок и малых частиц. Х.: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2015. 212 с.
16. Чижик С.П., Гладких Н.Т., Григорьева Л.К., Куклин Р.Н., Степанова С.В., Чмель С.В. Смещение границ растворимости в высокодисперсных системах // Изв. АН СССР. Металлы. 1985. № 2. С. 175–181.
17. Миненков А.А., Крышталь А.П. Влияние характерного размера на твердофазную растворимость в пленочной системе Ag–Ge // Физич. инженерия поверхности. 2015. Т. 13. № 2. С. 259–263.
18. Палатник Л.С., Бойко Б.Т. О диаграмме состояния сплавов Al–Cu в тонких пленках // ФММ. 1961. Т. 11. № 1. С. 123–127.
19. Кошкин В.М., Слезов В.В. Легирование наночастиц // ЖТФ. 2004. Т. 30. № 9. С. 38–43.
20. Львов П.Е., Светухин В.В. Влияние наноразмерных эффектов на фазовый состав // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. № 22. С. 33–39.
21. Львов П.Е., Светухин В.В., Обухов А.В. Термодинамика фазового равновесия бинарных сплавов, содержащих наноразмерные преципитаты // ФТТ. 2011. Т. 53. № 2. С. 394–399.
22. Львов П.Е., Светухин В.В. Термодинамика фазового равновесия многокомпонентных твердых растворов, содержащих наноразмерные выделения второй фазы // ФТТ. 2013. Т. 55. № 11. С. 2256–2261.
23. Novy S., Pareige P., Pareige C. Atomic scale analysis and phase separation understanding in a thermally aged Fe–20% Cr alloy // J. Nuclear Mater. 2009. V. 384. № 2. P. 96–102.
24. Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. Межфазная сегрегация на искривленных границах в бинарных системах // Изв. РАН. Сер. физическая. 2007. Т. 71. № 5. С. 755–757.
25. Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. Межфазное натяжение на границе двух конденсированных фаз в бинарной системе с учетом наноразмерных эффектов // Известия РАН. Серия физическая. 2016. Т. 80. № 6. С. 789–792.
26. Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. Влияние наноразмерных эффектов на состав сосуществующих фаз в бинарной системе с искривленными границами // ФТТ. 2017. Т. 59. № 7. С. 1368–1378.
27. Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. Фазовая диаграмма состояния и межфазные характеристики в бинарной системе // ФТТ. 2018. Т. 60. № 1. С. 180–186.
28. Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. Фазовое равновесие и поверхностные характеристики в бинарной системе, содержащей наноразмерные частицы // ФТТ. 2018. Т. 60. № 2. С. 390–395.
29. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
30. Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. Размерные зависимости межфазного натяжения на границе твердое тело–жидкость и температуры плавления металлических наночастиц // Изв. РАН. Сер. физическая. 2012. Т. 76. № 7. С. 863–867.
31. Коган В.Б. Гетерогенные равновесия. Л.: Химия, 1968. 432 с.
32. Tanaka T. Prediction of phase diagrams in nano-sized binary alloys // Mater. Sci. Forum. 2010. V. 653. P. 55–75.
33. Смирнов А.А. Молекулярно-кинетическая теория металлов. М.: Наука, 1966. 488 с.
34. Кауфман Л., Бернштейн Х. Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ. М.: Мир, 1972. 326 с.
35. Okamoto H. Mo–Ru (Molybdenum–Ruthenium) // J. Phase Equilibria 2000. V. 21. № 6. P. 572.
36. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 3. Кн. 1. М.: Машиностроение, 2001. 872 с.
37. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. М.: Металлургия, 1994. 440 с.
38. Frenkel A.I., Yevick A., Cooper Ch., Vasic R. Modeling the Structure and Composition of Nanoparticles by Extended X-Ray Absorption Fine-Structure Spectroscopy // Annual Review of Analytical Chemistry. 2011. V. 4. P. 23–39.
39. Шебзухова М.А., Шебзухов З.А., Шебзухов А.А. Параметр Толмена, автоадсорбция и поверхностное натяжение на плоских и искривленных поверхно-

- стях жидких металлов // Изв. РАН. Сер. физическая. 2010. Т. 74. № 5. С. 729–736.
40. Русанов А.И. Лекции по термодинамике. СПб.: Лань, 2013. 240 с.
 41. Байдов В.В., Кунин Л.Л. К вопросу о связи скорости звука с поверхностным натяжением металлов / В кн.: Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах под ред. С.Н. Задумкина. Нальчик: Кабардино-Балкарское книжн. изд-во, 1965. С. 89–93.
 42. Шебзухов З.А., Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. Поверхностное натяжение и поверхностная энергия металлических наночастиц // Изв. Кабардино-Балкарского гос. ун-та. 2010. № 1. С. 17–58.
 43. Jiang Q., Lu H.M. Size dependent interface energy and its applications // Surf. Sci. Rep. 2008. V. 63. P. 427–464.
 44. Магомедов М.Н. Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит, 2010. 544 с.
 45. Шебзухов А.А., Осико Т.П., Кожокова Ф.М., Мозговой А.Г. Поверхностное натяжение жидких щелочных металлов и их сплавов / В кн.: Обзоры по теплофизическим свойствам веществ № 5(31). М.: ИВТАН, 1981. 142с.
 46. Шебзухова М.А., Шебзухов З.А., Шебзухов А.А. Межфазное натяжение кристаллической наночастицы в жидкой материнской фазе в однокомпонентной металлической системе // ФТТ. 2012. Т. 54. № 1. С. 173–181.
 47. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 294 с.
 48. Скрипов В.П., Файзуллин М.З. Фазовые переходы кристалл–жидкость–пар и термодинамическое подобие. М.: Физматлит, 2003. 160 с.

Nanosize Dependence of the Mutual Solubility in the Solid State in the Mo–Ru Metal System

A. A. Afashagov^{1,*}, M. A. Shebzukhova¹, K. Ch. Bzhikhatlov¹, and A. Kh. Tsipinova¹

¹Kabardino-Balkarian State University named after Kh.M. Berbekov, Nalchik, 360004 Russia

*e-mail: sh-madina@mail.ru

Abstract—The present work is devoted to constructing a method for calculating the solubility curves of molybdenum and ruthenium in the solid state in the binary Mo–Ru system with consideration of nanoscale effects. The approach is based on the thermodynamics of phase equilibria, taking into account the surface phenomena within the framework of the Gibbs thermodynamic method of separating surfaces. The surface tension is chosen as such a separating surface. The calculations of solubility were performed taking into account the dimensional dependences of the individual characteristics of metals and the parameters of interparticle interaction in the phases. A good agreement of the obtained results with the available experimental data for the macroscopic case is observed.

Keywords: solubility, size dependence, nanoparticle, binary system

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.017.15

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА CoCrFeNiCu ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ОТЖИГЕ

© 2023 г. М. В. Поляков^{a, b, *}, Д. Ю. Ковалев^a, Л. С. Волкова^b, С. Г. Вадченко^a, А. С. Рогачев^a

^aИнститут структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН (ИСМАН),
ул. акад. Осипьяна, 8, Черноголовка, 142432 Россия

^bИнститут нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук,
Ленинский просп., 32а, Москва, 119991 Россия

*e-mail: maxsimpolykovv@gmail.com

Поступила в редакцию 16.05.2023 г.

После доработки 28.07.2023 г.

Принята к публикации 17.08.2023 г.

Исследована термическая стабильность высокоэнтропийного сплава (ВЭС) CoCrFeNiCu при длительном отжиге в течение 204 сут в температурном интервале 873–1273 К. Сплав, полученный механическим сплавлением порошков металлов в планетарной мельнице в течение 120 мин в среде Ar, является твердым раствором замещения на основе высокоэнтропийной фазы с гранцентрированной кубической структурой (ГЦК). При отжиге исходная ГЦК-фаза в течение 1–3 сут распадается на обогащенную медью фазу ГЦК1 и обедненную медью ГЦК2 с близкими параметрами кристаллической решетки – 3.60 и 3.57 Å соответственно. На протяжении всего времени отжига происходит перераспределение интенсивностей дифракционных линий фаз ГЦК1 и ГЦК2, динамика и характер которого зависит от температуры, и длительности процесса. После первых трех суток и до конца термообработки ВЭС сохраняет ГЦК-структуру твердого раствора замещения, а параметры элементарных ячеек образовавшихся ГЦК-фаз остаются постоянными с погрешностью 0.1% вплоть до 204 сут. Пятикомпонентная матрица, образовавшаяся после отжига, имеет химический состав $\text{Co}_{0.23}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.23}\text{Ni}_{0.23}\text{Cu}_{0.08}$ и является стабильной. Также в течение всего периода термообработки наблюдается увеличение размера зерен: сначала, когда происходит активная перестройка структуры, размер увеличивается быстро, затем в период от 1 до 30 сут рост зерен лимитируется диффузией компонентов, а на очень больших временных отрезках рост зерен еще больше затормаживается.

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплав, длительный отжиг, эволюция структуры, СЭМ, ПЭМ, РФА, механическое сплавление

DOI: 10.31857/S001532302360082X, EDN: RFDKYG

ВВЕДЕНИЕ

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) – это металлические сплавы, содержащие 5 и более элементов, взятых в равных или близких мольных долях и образующие, как правило, однофазные неупорядоченные твердые растворы замещения со структурой на основе простых ОЦК- или ГЦК-упаковок [1–4]. Образование термодинамически устойчивых многоэлементных твердых растворов замещения с простыми структурными типами становится возможным благодаря высокому значению конфигурационной энтропии, которая понижает свободную энергию системы. ВЭС обладают высокой пластичностью при низких температурах, замедленной диффузией и коктейльным эффектом [5], благодаря которым сплав приобретает свойства, превосходящие свойства его компонентов [6, 7].

Важным условием потенциального применения ВЭС является их термическая стабильность. Установлено, что изменение фазового состава ВЭС при нагреве зависит от состава сплава и способа синтеза [1, 8–11]. Известно несколько методов синтеза ВЭС [1, 6]. Преимущественно ВЭС получают металлургическими методами при кристаллизации многокомпонентных расплавов [1–6]. Недостатком этих методов является неоднородная микроструктура ВЭС. Для получения структурно однородных ВЭС необходимо проводить их термическую обработку. Перспективным способом получения ВЭС является механическое сплавление (МС) [12–14]. Метод МС позволяет синтезировать многоэлементный гомогенный сплав при комнатной температуре.

Среди ВЭС широко изучается сплав CoCrFeNiCu в виде тонких пленок и покрытий, нанесенных

методом магнетронного распыления [15, 16], и объемных материалов — механохимически сплавленные порошки и консолидированные образцы [17–23].

Большинство ВЭС CoCrFeNiCu были синтезированы методом вакуумной дуговой плавки с последующей закалкой [17–19]. Только в нескольких работах [20–23] сообщается об использовании в качестве метода синтеза МС.

В работе [20] был получен двухфазный, содержащий ГЦК- и ОЦК-фазы CoCrNiFeCu ВЭС методом МС в течение 15 ч. В случае синтеза методом искрового плазменного спекания при 1173 К образовался однофазный (ГЦК) нанокристаллический материал.

В работе [21] изучали фазовую стабильность однофазных ГЦК ВЭС CoCrFeNiCu , полученных методом МС в планетарной мельнице в течение 5 и 50 ч при скорости вращения 350 и 200 об./мин соответственно. Отжиг в течение 1 ч однофазного порошка ВЭС CoCrFeNiCu показал его термическую стабильность до 1073 К. При более высоких температурах он распадается на две фазы ГЦК, одна из которых обогащена медью. При 1273 К наблюдалось выделение частиц Cr из матрицы.

В работе [22] изучали ВЭС CoCrFeNiCu , полученный методом МС в течение 65 ч. Синтезированный сплав являлся двухфазным: в ОЦК-фазе присутствует небольшое количество ГЦК-твердого раствора. Причем ОЦК-фаза обогащена Fe , а ГЦК — Cu . Сплав становился однофазным ГЦК после отжига в течение 2 ч при температуре 1073 К.

В работе [23] изучали влияние времени МС на структурообразование и фазовый состав эквивалентной смеси порошков Cr—Co—Fe—Ni—Cu . Было показано, что обработка в течение 120 мин в среде Ag приводит к формированию однофазного твердого раствора замещения с ГЦК-элементарной ячейкой. Отжиг в течение 1 ч при 873 К привел к выделению ОЦК-фазы. Вместе с тем при 1073 К ОЦК-фаза исчезала, и наблюдалось выделение новой ГЦК-фазы, обогащенной медью с параметром элементарной ячейки 3.608 Å.

Работы [20–23] демонстрируют противоречивые результаты при длительности отжига не превышающей суток. Сплав из однофазного становился двухфазным в работе [21], а в работе [22] — наоборот. Причем один и тот же метод синтеза приводил к образованию как ГЦК-исходной структуры, так и ОЦК. Учитывая данные противоречия, необходимы дальнейшие исследования, в том числе при больших временах отжига.

Исследования термической стабильности в течение длительного, более 10 сут, отжига пятикомпонентных ВЭС, аналогичных сплаву Кантора, были проведены в работах [24–26]. В [24] отжиг составил 500 суток при температурах 773, 973 и 1173 К для ВЭС CrMnFeCoNi . Сплав остается ста-

бильным на протяжении всего времени отжига при температуре 1173 К. При 773 и 973 К в сплаве появляется вторая фаза. В работе [25] была исследована кинетика образования σ - фазы в неэквивалентном сплаве $\text{Cr}_{26}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{14}$. Температуры отжига составили от 873 до 1353 К, длительность отжига от 0.05 до 1000 ч. В работе [26] объектом исследования служил близкий к эквивалентному ВЭС $\text{Co}_{0.18}\text{Cr}_{0.20}\text{Fe}_{0.24}\text{Ni}_{0.19}\text{Ti}_{0.19}$, полученный методом МС в течение 90 мин. Длительность отжига доходила до 204 суток при температурах 873, 1073 и 1273 К. Синтезированный сплав получился метастабильным, состоящим из неупорядоченной и частично аморфизованной смеси ГЦК- и ОЦК-фаз. В результате отжига концентрация Ti в пятикомпонентной матричной фазе уменьшилась примерно в 3 раза вследствие выпадения вторичных фаз. Полученный состав $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.20}\text{Ti}_{0.6}$, состоящий из двух ГЦК фаз с близкими параметрами кристаллической решетки и практически неотличимыми химическими составами, сохранялся после 204 суток отжига в температурном диапазоне 873–1273 К. Основные фазовые превращения произошли в первые сутки отжига, но рост зерен продолжался вплоть до 204 сут.

В литературе отсутствуют данные о фазовых и структурных превращениях ВЭС CoCrFeNiCu при отжиге более 6 ч. Поэтому исследование эволюции структуры и фазового состава ВЭС при длительном отжиге представляет большой научный и практический интерес для решения вопроса о возможности эксплуатации данных сплавов в качестве высокотемпературных конструкционных и функциональных материалов. Цель нашей работы — экспериментальное исследование структуры и фазового состава высокоэнтропийного сплава Co—CrFeNiCu , полученного механическим сплавлением, после весьма продолжительного, до 204 сут, непрерывного изотермического отжига.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Коммерческие порошки, характеристики которых представлены в табл. 1, были использованы для синтеза ВЭС. МС порошков металлов в эквивалентном соотношении проводили в планетарной мельнице Активатор-2S с использованием цилиндрических контейнеров и шаров из нержавеющей стали диаметром 7 мм. Во всех случаях массовое соотношение шары/порошок составляло 20 : 1. Контейнер предварительно откачивали и затем заполняли аргоном при давлении 0.4 МПа. Скорость вращения водила планетарной мельницы составляла 694 об./мин, барабанов 1388 об./мин (параметр мельницы $K = 2$). Время МС составило 120 мин. Из полученного порошка ВЭС прессовали образцы диаметром 5 мм и высотой 10 мм с пористостью 30–40%, массой 1 г. Образцы обёрты-

Таблица 1. Исходные порошки, использованные для механического сплавления

Порошок	Марка	Чистота, %	Размер частиц, мкм	Кристаллическая структура	Атомный радиус, Å [6]	Концентрация валентных электронов (КВЭ) [6]
Co	ПК–1у	>99.35	<70	ГПУ	1.2510	9
Cr	ПХ–1М	>98.5	<125	ОЦК	1.2491	6
Fe	P10	>99.9	~3	ОЦК	1.2412	8
Ni	НПЭ–1	>99.5	~150	ГЦК	1.2459	10
Cu	MP10	>99.5	45–60	ГЦК	1.278	11

вали Ni фольгой толщиной 100 мкм и помещали в кварцевые ампулы, которые вакуумировали до остаточного давления 1.33 Па и запаивали. В ампулы помещалась также спрессованная таблетка порошка Ti, служащая геттером остаточного кислорода (рис. 1). Отжиг порошков в ампулах проводили при температурах 873, 1073 и 1273 К в электропечах марки КЭП10/1250ПВ. Постоянная температура печей поддерживалась контроллером ОВЕН ТРМ251 в течение 204 сут. Для каждой температуры отжига было подготовлено 7 ампул. В течение изотермического отжига из печей через 1, 3, 10, 30, 185 и 204 сут извлекали по 1 ампуле для анализа структуры и фазового состава сплава.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков проводили на дифрактометре ДРОН 3 (CuK α -излучение). Для минимизации флуоресцентного излучения элементов группы железа на вторичном пучке был установлен графитовый монохроматор. Интервал регистрации $2\theta = 25^\circ - 100^\circ$, шаг 0.02° , время в точке – 3 с. Анализ фазового состава ВЭС проводили на основе базы данных порошковой дифракции ICDD PDF2. Для прецизионного определения параметров элементарной ячейки фаз сплава в исследуемый порошок добавляли эталон Si (NIST SRM 640D). Полнопрофильный анализ дифрактограмм проводили в пакете JANA2006 последовательно методами Ле Бейля и Ритвельда. Уточнялись фон, сдвиг нуля, профильные параметры рефлексов, параметры элементарной ячейки, текстура и содержание фаз. Структурные параметры фаз не уточнялись. Элементный состав фаз для структурной модели задавали на основе результатов энергодисперсионного спектрального микроанализа (ЭДС).

Анализ микроструктуры порошков проводили на шлифах на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) LEO 1450 VP (Германия, Carl Zeiss) с приставкой ЭДС INCA 300.

Изучение тонкой микроструктуры и химического состава проводили на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEOL JEM 2100 Plus (Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ, оснащенном энергодисперсионным анализатором JEOL EX-24261M1G5T (Япония). Подготовку проб осуществляли при помощи

двухлучевого сканирующего электронного микроскопа Helios G4CX FEI (США). Процедура пробоподготовки описана в работе [27]; вырезание ламели, а также ее полировку осуществляли ионами Ga⁺. С помощью ЭДС в режиме растровой просвечивающей электронной микроскопии (ПРЭМ) были получены карты распределения элементов с высоким разрешением. По микрофотографиям ПРЭМ был определен средний размер зерна методом случайных секущих [28]. Аппроксимацию экспериментальной зависимости проводили в программе OriginPro 2018.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Механосинтезированный ВЭС

В результате МС-порошковой смеси CoCrFeNiCu в течение 120 мин происходит механохимическое сплавление металлов. На дифрактограмме порошка наблюдаются рефлексы ГЦК и ОЦК фаз (рис. 2). Полнопрофильный анализ дифрактограммы показал, что уширение рефлексов ГЦК-фазы вызвано микроискажениями решетки, а не уменьшением размером областей когерентного рассеяния. Порошок после высокэнергетического

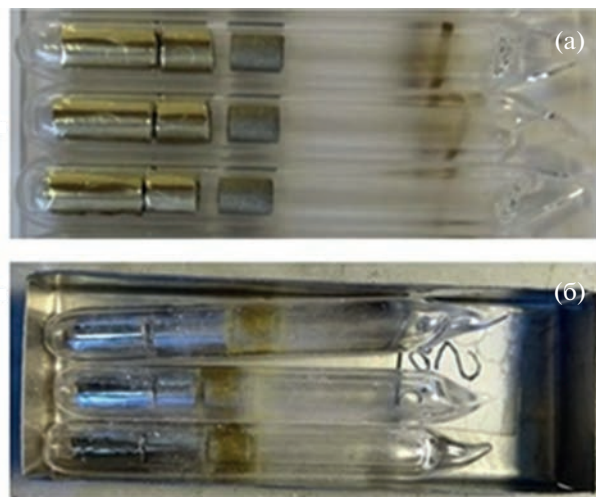


Рис. 1. Исследуемые образцы в запаянных ампулах до отжига (а) и после (б).

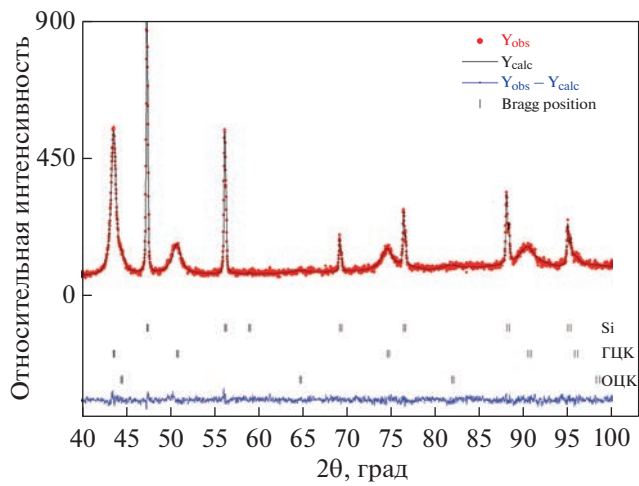


Рис. 2. Дифрактограммы (экспериментальная, расчетная и разностная) смеси порошков Co–Cr–Fe–Ni–Cu после МС в течение 120 мин.

тической механической обработки (механического сплавления) укрупняется, размер частиц достигает 250–700 мкм. Параметр элементарной ячейки ГЦК-твердого раствора составил 3.5988(2) Å, что существенно выше, чем у Ni (3.5238 Å) и ниже, чем у Cu (3.6150 Å), – элементов, имеющих ГЦК-структуру.

Исследование микроструктуры ВЭС методами СЭМ показывает, что полного механохимического сплавления элементов не произошло. В матрице присутствуют включения размером 2–6 мкм, содержащие по данным ЭДС более 98 ат. % Cr. Результаты СЭМ подтверждаются данными РФА: на дифрактограмме (рис. 2), наряду с интенсивными рефлексами ГЦК фазы, наблюдаются рефлексы ОЦК-фазы, угловое положение которых соответствует рефлексам Cr. Количественный РФА показал, что содержание фазы Cr (ОЦК), не

перешедшей в сплав, составляет 8.6 мас. %. Фазовый состав полученного ВЭС, содержащего преимущественно ГЦК-фазу соответствует данным [20, 23], где также методом МС были синтезированы практически однофазные ВЭС CoCrFeNiCu на основе ГЦК-твердого раствора замещения. Таким образом, в результате МС порошков металлов образуется двухфазный ВЭС, основная фаза которого является твердым пятикомпонентным ГЦК-раствором замещения с пониженным относительно эквимольного состава содержанием хрома – $\text{CoCr}_{1-x}\text{FeNiCu}$ и фаза на основе ОЦК–Cr. Наличие в сплаве второй фазы, по-видимому, связано с присутствием в исходном порошке хрома фракции с крупным размером частиц, которые за время механохимического синтеза не полностью переходят в ВЭС.

2. ВЭС после длительного отжига

На рис. 3 представлены дифрактограммы ВЭС после отжигов длительность от 1 до 204 сут при 873 1073 и 1273 К. Изменение фазового состава ВЭС наблюдается уже после отжига при 873К в течение 3 сут (рис. 3а). Происходит распад ГЦК твердого раствора на 2 фазы – ГЦК1 и ГЦК2. Параметры одной из них – ГЦК1, увеличиваются относительно исходной фазы до значений, близких к параметрам ячейки Cu, а второй ГЦК2 уменьшаются (табл. 2). Более подробно динамика перехода исходной ГЦК-фазы с широкими пиками в две ГЦК-фазы с близкими параметрами решетки будет обсуждена далее.

Наряду с изменением фазового состава ВЭС наблюдается снижение дефектности кристаллической структуры механосинтезированного сплава – дифракционные рефлексы ГЦК-фаз сужаются. На основе результатов РФА можно заключить, что отжиг при 1073 и 1273 К приводит к распаду ГЦК-фазы ВЭС, образовавшейся при МС, на две ГЦК-фазы начиная с первых суток отжига. Параметры элементарной ячейки ГЦК-фаз изменяются в течение трех суток отжига (рис. 4а) и далее практически не изменяются. ЭДС-анализ ГЦК-фаз показал, что одна из них ГЦК1 обогащена медью, и ее состав близок к $\text{Co}_{0.04}\text{Cr}_{0.04}\text{Fe}_{0.04}\text{Ni}_{0.04}\text{Cu}_{0.84}$, вторая ГЦК2 фаза обеднена медью – $\text{Co}_{0.23}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.23}\text{Ni}_{0.23}\text{Cu}_{0.08}$.

Данное соотношение элементов в фазах было использовано для задания структурной модели при проведении количественного РФА. Важное значение имеет вопрос о том, какая из фаз является вторичной. С одной стороны, параметр решетки ГЦК1 наиболее близок к параметру исходной ГЦК-фазы до отжига. Но фаза ГЦК1 состоит преимущественно из меди, а электронная микроскопия выявила выпадение обогащенной медью фазы только после отжига; в исходном ВЭС эта

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек ГЦК-фаз

Материал	Фаза (ICDD PDF2 Card №)		Параметр элементарной ячейки, Å
Cu	ГЦК (№ 004-0836)		3.6150
Ni	ГЦК (№ 004-0850)		3.5238
CoCrFeNiMn	ГЦК (№ 065-0528)		3.589
CoCrFeNiCu	Исходный	ГЦК	3.5988(2)
	873К	ГЦК1	3.608(2)
	185 суток	ГЦК2	3.569(2)
	1073К	ГЦК1	3.602(2)
	204 дня	ГЦК2	3.566(2)
	1273К	ГЦК1	3.603(3)
	204 дня	ГЦК2	3.570(1)

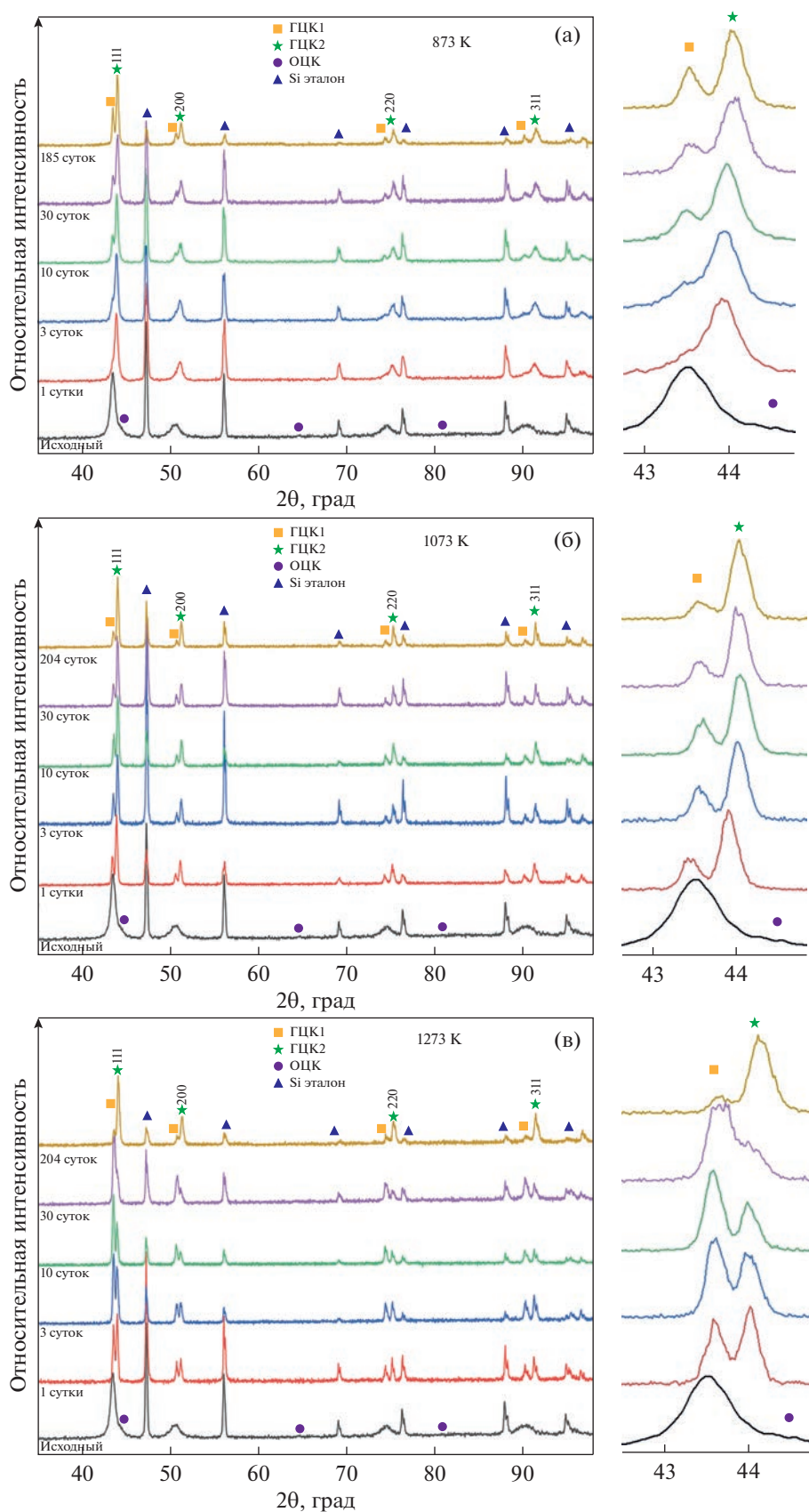


Рис. 3. Дифрактограммы (с фрагментом справа в области $2\theta = 42^\circ - 46^\circ$) ВЭС CoCrFeNiCu после отжига при 873 (а), 1073 (б) и 1273 К (в) разной длительности.

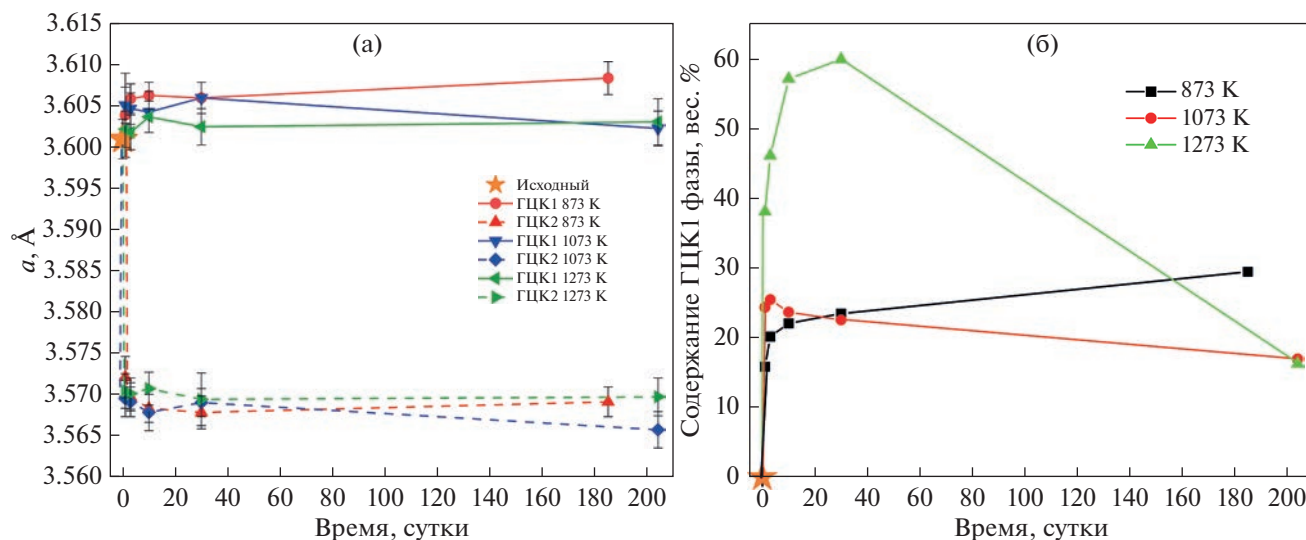


Рис. 4. Зависимость параметров элементарной ячейки (а) и содержания ГЦК1 фазы (б) от длительности отжига.

фаза отсутствовала. Для фазы ГЦК2 наблюдается резкое падение параметра решетки по сравнению с исходным ВЭС после первых суток отжига, но эта фаза, по данным электронной микроскопии, представляет собой матрицу сплава. Таким образом, можно предположить, что фаза ГЦК2 является прямой “наследницей” исходной метастабильной ГЦК-фазы и образует матрицу отожженного сплава, а фаза ГЦК1 выпадает как вторичная.

На рис. 4б представлена зависимость содержания обогащенной медью фазы ГЦК1 от длительности отжига. Как видно из рис. 3 и 4, в течение первых суток отжига при температурах 1073 и 1273 К исходный широкий пик ГЦК-фазы МС ВЭС, максимум которого находится близко к пику 111 ГЦК1-фазы, расщепляется на два, из которых наиболее интенсивным является пик 111 ГЦК2. В дальнейшем происходит перераспределение интенсивности между двумя этими пиками, скорость и характер этого процесса зависят от температуры. При 873 К вначале, после первых суток, появляется пик 111 ГЦК2, который имеет ассиметричную форму, указывающую на присутствие слабого пика ГЦК1. При дальнейшем отжиге пик 111 ГЦК1 медленно вырастает “на склоне” пика 111 ГЦК2, но не достигает его интенсивности; даже после 185 сут. относительная интенсивность пика ГЦК1 соответствует ~30 мас. % ГЦК1-фазы (рис. 3а, рис. 4б). При 1073 К пики ГЦК1 и ГЦК2 появляются одновременно после первых суток отжига, затем относительная интенсивность пика ГЦК1 монотонно уменьшается, соответствуя ~17 мас. % фазы ГЦК1 после 204 сут (рис. 3б, рис. 4б). При 1273 К содержание обогащенной медью ГЦК1-фазы сначала быстро растет, достигая 60 мас. % на 30-е сутки отжига, но затем резко падает до 16 мас. % при 204 сутках (рис. 3в, 4б).

Можно предположить, что наблюдаемое после длительного отжига при 1273 К снижение содержания фазы ГЦК1 связано с уходом меди из образца сплава. Подтверждением этого является изменение состава Ni фольги, в которую обертывали образцы ВЭС перед отжигом. РФА фольги после длительного отжига при высоких температурах показал существенное увеличение параметров элементарной ячейки Ni, что указывает на образование твердого раствора NiCu. Причем в фольге со стороны, контактировавшей с образцом ВЭС, параметр элементарной ячейки максимален и близок к параметру ячейки Cu. Выход меди, приводящий к уменьшению ее содержания в образце, может, таким образом, происходить вследствие диффузии Cu в никелевую фольгу, а также и вследствие испарения меди в вакууме (на последнее указывает небольшой розовый налет на внутренней поверхности ампулы, появляющийся после длительного отжига при 1273 К).

На рис. 5 представлена микроструктура образцов после максимальной длительности отжига при температурах 873, 1073 и 1273 К и исходного образца. По результатам ЭДС-анализа основные темно-серые области представляют ГЦК2-фазу, обедненную медью. Более светлые области относятся к фазе ГЦК1, обогащенной медью, темные округлые включения — частицы Si, присутствующие в исходном ВЭС. Черные дисперсные включения представляют собой частицы алмаза, используемого в пасте для полировки шлифов. С увеличением температуры отжига наблюдается увеличение размера основных микроструктурных элементов — областей фаз ГЦК1 и ГЦК2.

На рис. 6 представлены данные ПЭМ: светлоструйные изображения структуры и электронная дифракция (ЭД) выбранной области. Диаметр

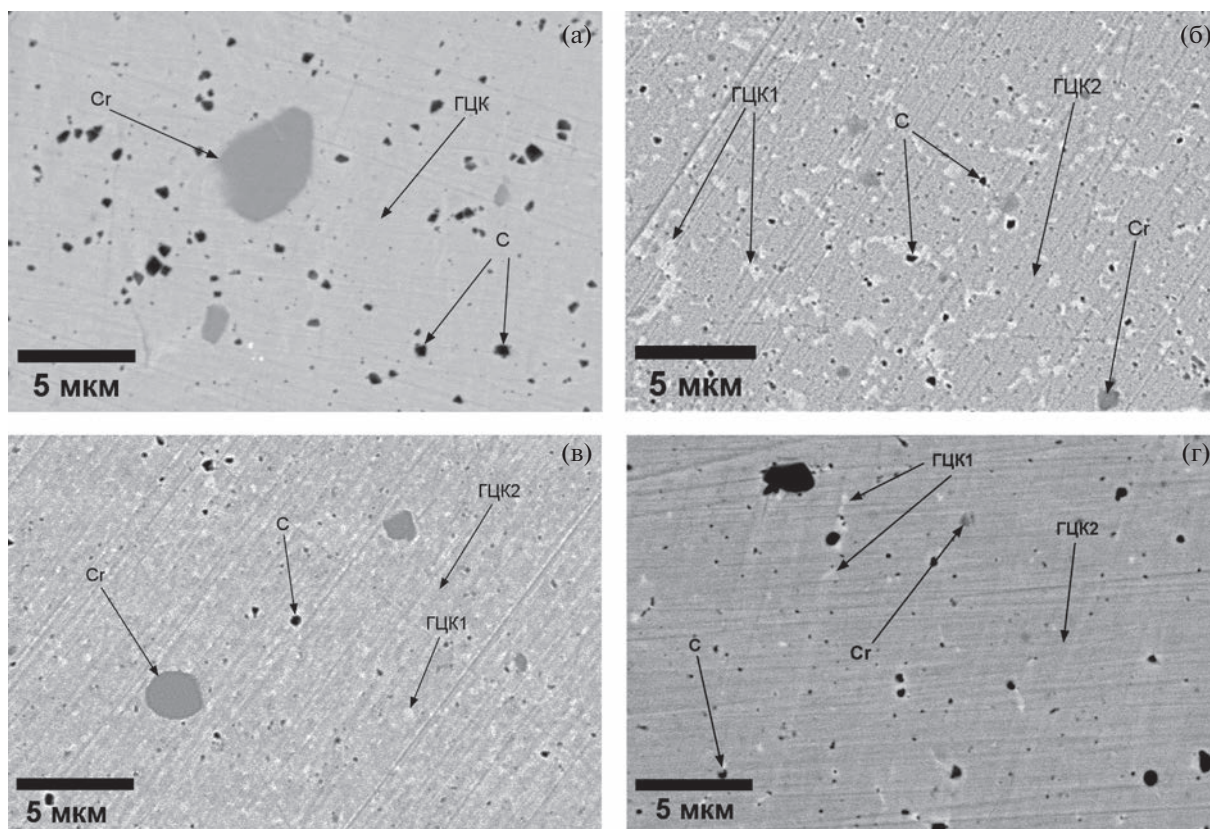


Рис. 5. Микроструктура (СЭМ) исходного (а) ВЭС CoCrFeNiCu и после отжига в течение 185 суток при 873 К (б), 204 суток при 1073 К (в) и 1273 К (г).

области дифракции составляет 1.2 мкм, и в эту область попадает несколько кристаллитов, которые дают отдельные яркие пятна на кольцах Дебая—Шеррера. Межплоскостные расстояния, определенные по картинам ЭД, соответствуют ГЦК-структуре и согласуются с данными РФА (табл. 2). При этом точность определения межплоскостных расстояний на основании дифракции электронов заметно ниже по сравнению с точностью метода рентгеновской дифракции, что не позволяет различить фазы ГЦК1 и ГЦК2 на рис. 6. На микрофотографиях (ПЭМ, светлое поле) внутри и по границам кристаллических зерен наблюдаются очень мелкие темные точки и цепочки точек, которые могут быть проявлением дислокаций, нано-включениями или же результатом воздействия ионных пучков при подготовке образцов для ПЭМ.

С увеличением длительности отжига количество отдельных пятен на кольцах Дебая—Шеррера уменьшается, что свидетельствует об увеличении размера кристаллитов. Зависимость среднего размера зерна от длительности отжига представлена на рис. 7.

Аппроксимация экспериментальных данных, приведенных на рис. 7, с помощью степенной функции:

$$D^n - D_0^n = kt, \quad (1)$$

где D — средний размер зерен в момент времени t , D_0 — исходный средний размер зерен, дала наилучшее согласие для значений показателя степени $n = 5$ и $k = (2.9 \pm 0.05) \times 10^{10}$ нм⁵/сут (красная штриховая кривая на рисунке). Это говорит о сильном торможении роста зерен при длительном отжиге. Обработка тех же данных для временного интервала от 1 до 30 сут отжига показала удовлетворительное соответствие степенной функции третьего порядка ($n = 3$), при этом $k = (2.15 \pm 0.55) \times 10^6$ нм³/сут. В течение первых суток скорость роста заметно выше, а после 30 суток — ниже, и данные за все время отжига можно аппроксимировать только функцией пятого порядка.

Интересно сопоставить эти данные с кинетикой роста зерен новой фазы в твердой матрице или в расплаве (т.н. оствальдовское созревание).

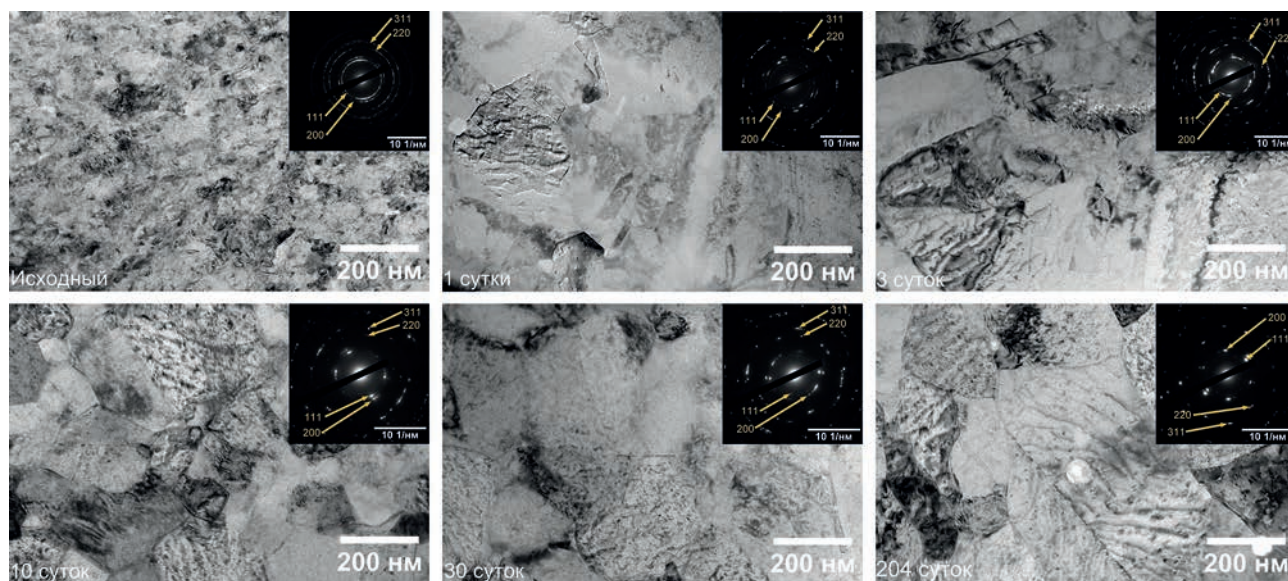


Рис. 6. Эволюция микроструктуры (светлопольная ПЭМ и ЭД) CoCrFeNiCu ВЭС после отжига при 1073 К.

Несмотря на существенные различия, движущая сила роста зерен одинакова в обоих случаях — уменьшение энергии системы за счет снижения удельной поверхности зерен (или межзеренных границ, когда большие зерна растут за счет уменьшения маленьких). Математически оствальдовское созревание описывается теорией Лифшица—Слезова—Вагнера, которая предсказывает степенную зависимость типа (1) для разных механизмов роста зерен новой фазы, причем диффузионному режиму роста зерен соответствует значение $n = 3$, кинетическому $n = 2$ [29]. Можно предположить, что, в период от 1 до 30 сут рост зерен лимитируется диффузией, так как показатель степени для

экспериментальной кривой близок к трем. В течение первых часов отжига размер кристаллических зерен увеличивается быстро вследствие активной перестройки структуры, а на очень больших временных отрезках рост зерен затормаживается.

На рис. 8 представлены карты распределения химических элементов, полученные методом ЭДС в ПРЭМ, где выделены области характерные для зерен фазы ГЦК1 и ГЦК2. Зерна фаз ГЦК1 и ГЦК2 соразмерны и не отличаются в режиме ПРЭМ; различить их можно только по картам распределения элементов с высоким разрешением. Области, обогащенные медью, соответствуют фазе ГЦК1, обедненные медью — ГЦК2.

Резюмируя результаты данной работы и сравнивая их с результатами других исследований аналогичного высокоэнтропийного сплава, необходимо подчеркнуть следующее.

Во-первых, возможность механического синтеза однофазного эквиатомного сплава CoCrFeNiCu с ГЦК-структурой определяется режимами механического сплавления. В работе [22] синтез проводился при скорости вращения планетарной мельницы 200 об/мин с добавлением толуола; в результате после 65 часов механической обработки была получена лишь ОЦК-фаза с небольшим количеством фазы ГЦК, которая была характеризована как остаточная, то есть не растворившаяся в основной матрице медь. В работе [21] в качестве смазки в порошковую смесь добавлялся 1 вес. % стеариновой кислоты; в результате для формирования однофазного ГЦК-сплава при скорости вращения 200 об/мин потребовалось 50 ч, а при скорости 350 об/мин однофазный нанокристаллический ГЦК ВЭС образовался уже через 5 ч. В

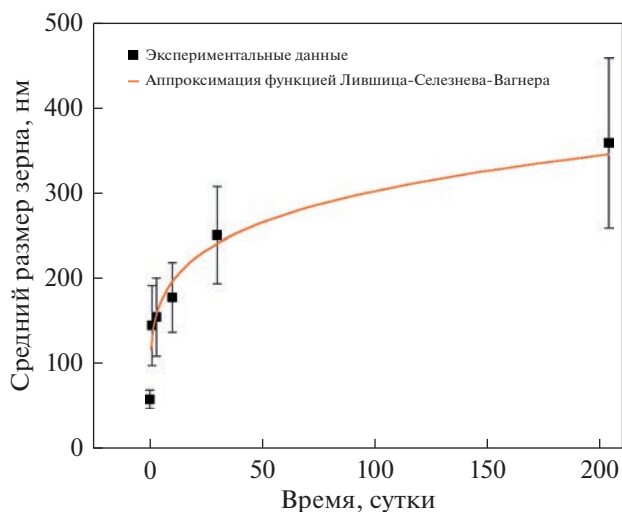


Рис. 7. Зависимость среднего размера зерен по данным ПРЭМ от времени отжига при 1073 К.

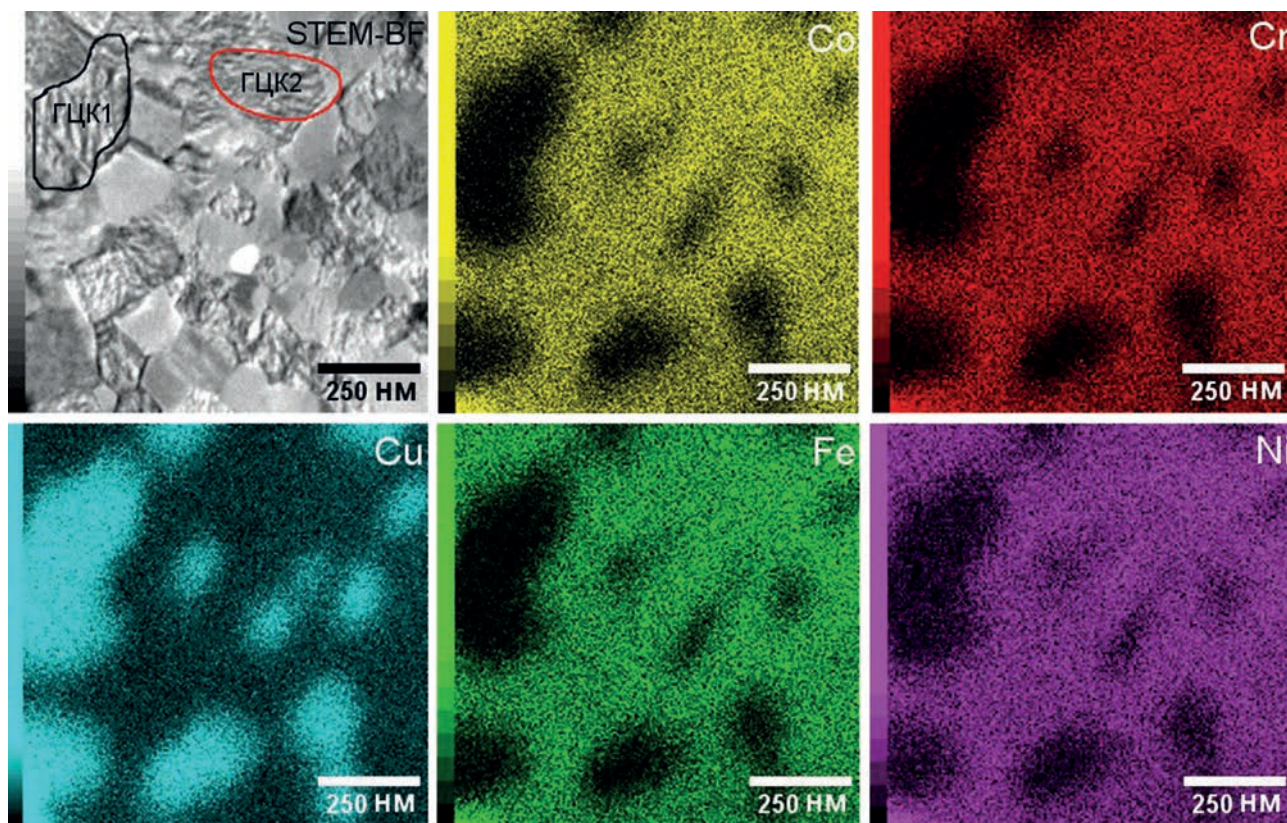


Рис. 8. Микроструктура (ПРЭМ) и карты распределения элементов (ЭДС) ВЭС CoCrFeNiCu. Длительность отжига 3 сут, температура 1073 К.

работе [23] скорость была 694 об/мин, а смазка не использовалась, что позволило получить ГЦК ВЭС за время менее 2-х ч. Этот же режим механического сплавления применялся и в настоящей работе. Использование добавок углеводородов уменьшает трение и налипание пластичных металлов на поверхности размоленных шаров и барабанов. Но взаимное растворение металлов, необходимое для формирования многокомпонентного твердого раствора, происходит именно на поверхностях трения, и может тормозиться прослойкой смазки между трущимися поверхностями. Кроме того, при добавках углеводородов часто наблюдается образование карбидов. Таким образом, эффективное получение однофазного сплава CoCrFeNiCu с ГЦК-структурой достигается в режиме сухого размола с максимальной скоростью вращения планетарной мельницы.

Во-вторых, полученная таким образом эквивалентная ГЦК-фаза является метастабильной. При повышенной температуре из нее образуются две фазы, обе имеющие структуру ГЦК и близкие параметры элементарной кристаллической ячейки (различие составляет менее 1%). Наиболее вероятный механизм такого превращения состоит в том, что из кристаллической решетки исходной эквивалентной ГЦК-структуры “выталкиваются”

атомы меди. Образуется новая фаза ГЦК1, параметр ячейки которой 3.602–3.608 Å, примерно на 0.2% больше параметра исходной фазы (3.599 Å), но химический состав сильно отличается от эквивалентного, так как она содержит более 80 ат. % меди. При этом кристаллическая структура многокомпонентной матрицы сжимается, переходя в фазу ГЦК2 с параметром ячейки 3.566–3.570 Å, что на 0.8% меньше исходного, а концентрация меди в ГЦК2 уменьшается до 8 ат. %. Это картина в целом согласуется с литературными данными. Так, в работе [21] полученная механическим сплавлением фаза ГЦК с параметром 3.602 Å распадается после отжига на две ГЦК-фазы с параметрами 3.619 и 3.595 Å. Распад на обогащенную и обедненную медью ГЦК-фазы с параметрами 3.608 и 3.572 Å соответственно, наблюдался также после отжига при 1073 К в течение 2 ч в работе [23]. Хотя в работе [22] утверждается, что после отжига при 1073 К образуется одна стабильная ГЦК-фаза с параметром 3.62 ± 0.02 Å, на представленных в этой работе дифрактограммах четко видно расщепление дифракционных пиков отожженного сплава. Таким образом, выделение обогащенной медью вторичной фазы наблюдается во всех работах. Объяснение этого явления сталкивается с определенными трудностями.

Атомный радиус Cu (1.278 Å) очень близок к размерам других атомов этой системы: Co (1.251 Å), Cr (1.249 Å), Fe (1.241 Å) и Ni (1.246 Å) [6]. Размерный фактор для эквивалентного сплава δ , который вычисляется по формуле

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\sum_{i=1}^n c_i r_i} \right)^2}, \quad (2)$$

где c_i и r_i — концентрация и атомный радиус i -го компонента в n -компонентном твердом растворе [30, 31], составляет $\delta = 1.03\%$. Это намного меньше критического значения 4% [5] и говорит в пользу стабильности твердого раствора. Расчет средней концентрации валентных электронов (КВЭ) для этой системы дал КВЭ = 8.8 [22], что предполагает стабильность ГЦК-фазы (фаза ГЦК стабильна при КВЭ > 8, а фаза ОЦК при КВЭ < 6.87 [5, 32]). Тем не менее исходный твердый раствор выталкивает атомы меди. Сравнение электроотрицательностей элементов дает противоречивые результаты. При оценке по классическому методу Малликена (Mulliken) [33, 34] электроотрицательность Cu близка к Ni и Co, но намного больше, чем у Fe и Cr (см. [5], рис. 2а); при оценке по методу Филиппова—Горбунова [35] значения для меди сильно отличаются от характеристик всех других компонентов системы ([5], рис. 2б) Анализ диаграмм состояний двойных систем показывает, что медь образует непрерывный ряд твердых растворов только с никелем. С кобальтом и железом она смешивается в расплаве, но практически не образует твердого раствора, а с хромом атомы меди не смешиваются ни в твердом, ни в жидком состоянии. Можно предположить, что атомы меди удерживаются в многокомпонентном разупорядоченном твердом растворе вблизи атомов никеля, но отталкиваются атомами хрома, железа и кобальта. Природа такого взаимодействия требует, на наш взгляд, более тщательного изучения.

В связи с наблюдаемым распадом пятикомпонентной фазы возникает вопрос: проходит ли этот процесс до конца, то есть с образованием четырехкомпонентного раствора CoCrFeNi и обогащенной медью фазы или же стабильная после отжига матричная фаза, хотя и обедненная медью, содержит все пять элементов? Интересно, что в литературе этот четырехкомпонентный сплав, полученный дуговым плавлением, также характеризуется как метастабильный, матрица которого после отжига при 1023 К в течение 800 ч имела ГЦК-структуру с двумя постоянными решетками, 3.66 и 3.55 Å [36]. При этом период решетки варьировался в матрице волнообразно, без формирования вторичной фазы и границ зерен. Ампли-

туда такого варьирования, как видно из приведенных данных, достигает 3%. В нашей работе постоянная решетки матричной фазы ГЦК2 близка к меньшему значению для четырехкомпонентного сплава, но плавных колебаний межплоскостных расстояний не наблюдалось, а происходил распад на две фазы с очень близкими, но четко различающимися параметрами решетки. Даже после 204 суток (около 5000 ч) непрерывного отжига при разных температурах матрица продолжает удерживать около 8 ат. % меди, оставаясь пятикомпонентной. После первых трех суток отжига параметр кристаллической структуры остается неизменным с погрешностью менее 0.1%. По-видимому, атомы меди стабилизируют ГЦК-структуру матрицы, и такую пятикомпонентную фазу можно считать стабильной.

Существенный рост кристаллических зерен происходит на протяжении всего длительного отжига (рис. 6 и 7), но замедляется после первых 30 сут. Торможение роста зерен наблюдалось ранее в сплаве CoCrFeNi и объяснялось образованием тонкодисперсных оксидных частиц, которые тормозят движение границ зерен при собирательной рекристаллизации (т.н. зинеровское закрепление — Zener Pinning), а также торможением межзеренных границ в присутствии двух фаз [37]. Можно предположить, что оба эти эффекта применимы и к исследуемому в данной работе сплаву CoCrFeNiCu. Как показано выше (рис. 8), в результате отжига образуется поликристаллическая смесь двух фаз, в которой рост зерен происходит медленнее, чем в однофазном поликристаллическом материале. После длительного отжига (см. микроструктуру после 204 сут на рис. 6) по границам зерен видны цепочки тонкодисперсных темных точек. Идентификация этих микроструктурных элементов с целью более глубокого понимания механизмов роста зерен является предметом дальнейших исследований.

ВЫВОДЫ

1. Методом механического сплавления эквивалентной смеси порошков Cr—Co—Fe—Ni—Cu в планетарной мельнице в течение 120 мин в среде Ag получен порошок сплава, основная фаза которого является пятикомпонентным ГЦК твердым раствором замещения.

2. Исходная ГЦК-фаза, образовавшаяся после механического сплавления, метастабильна и при отжиге распадается на две фазы с близкими структурами, но сильно различающиеся по содержанию меди: ГЦК1-фаза содержит ~84 ат. %, а ГЦК2 содержит ~8 ат. % меди, при этом ГЦК1 выделяется в виде включений и прослоек в матрице ГЦК2. Распад исходной фазы ВЭС происходит в течение 1—3 сут, и его полнота увеличивается с повышением температуры отжига. Разделение фаз

вызвано, по-видимому, плохой совместимостью атомов Cu с атомами Cr, Fe и Co в кристаллической структуре твердого раствора. На протяжении всего времени отжига происходит перераспределение интенсивностей дифракционных линий ГЦК1 и ГЦК2-фаз. Динамика и характер этого процесса зависит от температуры.

3. После первых трех суток и до конца термообработки ВЭС сохраняет ГЦК-структуру твердого раствора замещения. Параметры элементарной ячейки ГЦК-фаз, образовавшихся при распаде ВЭС, практически не изменяются вплоть до 204 сут отжига. Пятикомпонентная фаза ГЦК2, образовавшаяся после отжига, имеет химический состав $\text{Co}_{0.23}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.23}\text{Ni}_{0.23}\text{Cu}_{0.08}$ и является стабильной высокоэнтропийной фазой.

4. В течение всего периода термообработки наблюдается рост кристаллических зерен. В течение первых суток, когда происходит активная перестройка структуры, размер зерен увеличивается быстро, а на очень больших временных отрезках рост зерен затормаживается.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00277 П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Murty B.S., Ranganathan S., Yeh J.W., Bhattacharjee P.P. High Entropy Alloys. Elsevier. 2019. 388 p.
2. Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., Gan J.Y., Chin T.S., Shun T.T., Tsau C.H., Chang S.Y. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes // Adv. Eng. Mater. 2004. V. 6. № 5. P. 299–303.
3. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural Development in Equiatomic Multicomponent Alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2004. V. 375–377. № 1–2 SPEC. ISS. P. 213–218.
4. Cantor B. Progress in Materials Science Multicomponent high-entropy Cantor alloys // Prog. Mater. Sci. 2021. V. 120. Art. 100754.
5. Рогачев А.С. Структура, стабильность и свойства высокоэнтропийных сплавов // ФММ. 2020. Т. 121. № 8. С. 807–841.
6. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // Acta Mater. 2017. V. 122. P. 448–511.
7. Yeh J.-W. Recent progress in high-entropy alloys // Ann. Chim. Sci. des Mater. 2006. V. 31. P. 633–648.
8. Wang X.F., Zhang, Y., Qiao Y., Chen G.L. Novel microstructure and properties of multicomponent Co-CrCuFeNiTi alloys // Intermetallics. 2007. V. 15. № 3. P. 357–362.
9. Tong C.J., Chen Y.L., Chen, S.K., Yeh J.W., Shun T.T., Tsau C.H., Lin S.J., Chang S.Y. Microstructure characterization of AlxCoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements // Metall. Mater. Trans. A. Phys. Metall. Mater. Sci. 2005. V. 36. № 4. P. 881–893.
10. Wang J., Zhang Y., Niu S.Z., Wang W.Y., Kou H.C., Li J.S., Wang S.Q., Beaunon E. Formation of a hexagonal closed-packed phase in $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNi}$ high entropy alloy // MRS Commun. 2017. V. 7. P. 879–884.
11. Syed Ghazi S., Ravi K.R. Phase-evolution in high entropy alloys: Role of synthesis route // Intermetallics. 2016. V. 73. P. 40–42.
12. Koch C.C. Nanocrystalline high-entropy alloys // J. Mater. Res. 2017. V. 32. P. 3435–3444.
13. Shkodich N.F., Spasova M., Farle M., Kovalev D.Y., Nepapushev A.A., Kuskov K.V., Vergunova Y.S., Scheck Y.B., Rogachev A.S. Structural evolution and magnetic properties of high-entropy CuCrFeTiNi alloys prepared by high-energy ball milling and spark plasma sintering // J. Alloy. Compd. 2020. V. 816. Art. 152611. P. 1–14.
14. Varalakshmi S., Kamaraj M., Murty B.S. Synthesis and characterization of nanocrystalline AlFeTiCrZnCu high entropy solid solution by mechanical alloying // J. Alloy. Compd. 2008. V. 460. P. 253–257.
15. An Z., Jia H., Wu Y., Rack P.D., Patchen A.D., Liu Y., Ren Y., Li N., Liaw P.K. Solid-solution CrCoCuFeNi high-entropy alloy thin films synthesized by sputter deposition // Mater. Res. Lett. 2015. V. 3. P. 203–209.
16. Arfaoui M., Radnóczy G., Kis V.K. Transformations in CrFeCoNiCu high entropy alloy thin films during in-situ annealing in TEM // Coatings. 2020. V. 10. P. 1–15.
17. Park N., Watanabe I., Terada D., Yokoyama Y., Liaw P.K., Tsuji N. Recrystallization behavior of CoCrCuFeNi high-entropy alloy // Metall. Mater. Trans. A. Phys. Metall. Mater. Sci. 2015. V. 46. P. 1481–1487.
18. Lin C.M., Tsai H.L., Bor H.Y. Effect of aging treatment on microstructure and properties of high-entropy Cu_{0.5}CoCrFeNi alloy // Intermetallics. 2010. V. 18. P. 1244–1250.
19. Zheng H., Chen R., Qin G., Li X., Su Y., Ding H., Guo J., Fu H. Microstructure evolution, Cu segregation and tensile properties of CoCrFeNiCu high entropy alloy during directional solidification // J. Mater. Sci. Technol. 2020. V. 38. P. 19–27.
20. Praveen S., Murty B.S., Kottada R.S. Alloying behavior in multi-component AlCoCrCuFe and NiCoCrCuFe high entropy alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2012. V. 534. P. 83–89.
21. Thangaraju S., Bouzy T.E., Hazotte A. Phase stability of a mechanically alloyed CoCrCuFeNi high entropy alloy // Adv. Eng. Mater. 2017. V. 19. Art. 1700095.
22. Pandey V.K., Shivam V., Sarma B.N., Mukhopadhyay N.K. Phase evolution and thermal stability of mechanically alloyed CoCrCuFeNi high entropy alloy // Mater. Res. Express. 2019. V. 6. Art. 1655b9.
23. Shkodich N.F., Kovalev I.D., Kuskov K. V., Kovalev D.Y., Vergunova Y.S., Scheck Y.B., Vadchenko S.G., Politano O., Baras F., Rogachev A.S. Fast mechanical synthesis, structure evolution, and thermal stability of nanostructured CoCrFeNiCu high entropy alloy // J. Alloys Compd. 2022. V. 893. Art. 161839. P. 1–13.
24. Otto F., Dlouhý A., Pradeep K.G., Kuběnová M., Raabe D., Eggeler G., George E.P. Decomposition of the single-phase high-entropy alloy CrMnFeCoNi after prolonged anneals at intermediate temperatures // Acta Mater. 2016. V. 112. P. 40–52.

25. Laplanche G., Berglund S., Reinhart C., Kostka A., Fox F., George E.P. Phase stability and kinetics of σ -phase precipitation in CrMnFeCoNi high-entropy alloys // *Acta Mater.* 2018. V. 161. P. 338–351.
26. Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Kovalev D.Y., Kochetov N.A., Zhukovskiy, M., Orlova T., Mukasyan A.S. Long term stability of a high-entropy CoCrFeNiTi alloy fabricated by mechanical alloying // *J. Alloys Compd.* 2023. V. 931. Art. 167470. P.1–14.
27. Kiryukhantsev-Korneev P., Sytchenko A., Moskovskikh D., Kuskov K., Volkova L., Poliakov M., Pogozhev Y., Yudin S., Yakushko E., Nepapushev A. Hard Wear-Resistant Ti–Si–C Coatings for Cu–Cr Electrical Contacts // *Materials*. 2023. V. 16. № 3. P. 2–3.
28. ГОСТ 21073.0–75. Металлы цветные. Определение величины зерна. Общие требования. Дата введения: 01.07.1976.
29. Чернявский К.С. Стереология в металловедении. М.: Металлургия, 1977. 280 с.
30. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P. Microstructures and properties of high-entropy alloys // *Progress in Materials Science*. 2014. V. 61. P. 1–93.
31. Wang Z., Huang Y., Yang Y., Wang J., Liu C.T. Atomic-size effect and solid solubility of multicomponent alloys // *Scripta Mater.* 2015. V. 94 P. 28–31.
32. Guo S., Ng C., Lu J., Liu C.T. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys // *J. Appl. Phys.* 2011. V. 109. № 10. Art. 103505. P. 1–5.
33. Mulliken R.S. A New Electroaffinity Scale; Together with Data on Valence States and on Valence Ionization Potentials and Electron Affinities // *J. Chemical Physics*. 1934. V. 2. № 11. P. 782–793.
34. Mulliken R.S. Chemical bonding // *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1978. V. 29. P. 1–30.
35. Филиппов Г.Г., Горбунов А.И. Новый подход к выбору практической шкалы электроотрицательностей атомов // *Российский химический журн.* 1995. Т. 39. Вып. 2. С. 39–42.
36. He F., Wang Z., Wu Q., Li J., Wang J., Liu C.T. Phase separation of metastable CoCrFeNi high entropy alloy at intermediate temperatures // *Scripta Materialia*. 2017. V. 126. P. 15–19.
37. Praveen S., Basu J., Kashyap S., Kottada R.S. Exceptional resistance to grain growth in nanocrystalline Co–CrFeNi high entropy alloy at high homologous temperatures // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 662. P. 361–367.

Evolution of the Structure and Phase Composition of a High-Entropic CoCrFeNiCu Alloy during Prolong Annealing

M. V. Poliakov^{1, 2, *}, D. Yu. Kovalev¹, L. S. Volkova², S. G. Vadchenko¹, and A. S. Rogachev¹

¹*Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science Russian Academy of Sciences (ISMAN), Chernogolovka, Moscow Region, 142432 Russia*

²*Institute of Nanotechnology of Microelectronics of the Russian Academy of Sciences, Leninsky Av., 32a, Moscow, 119991 Russia*

*e-mail: maxsimpolykovv@gmail.com

Abstract—The thermal stability of a high-entropy alloy (HEA) CoCrFeNiCu was studied during long-term annealing for 204 days in the temperature range 873–1273 K. The alloy obtained by mechanochemical alloying of metal powders in a planetary mill during 120 min in an Ar environment is a substitutional solid solution based on a high-entropy phase with a face-centered cubic structure (FCC). Upon annealing, the initial FCC phase decomposes within 1–3 days into a copper-enriched FCC1 phase and a copper-depleted FCC2 phase with similar crystal lattice parameters of 3.60 and 3.57 Å, respectively. During the entire annealing time, the intensities of the diffraction lines of the FCC1 and FCC2 phases are redistributed, the dynamics and nature of which depends on the temperature and duration of the process. After the first three days and until the end of the annealing, the HEA retains the FCC structure of the substitutional solid solution, and the unit cell parameters of the formed FCC phases remain constant with an error of 0.1% up to 204 days. The five-component matrix formed after annealing has the chemical composition Co_{0.23}Cr_{0.23}Fe_{0.23}Ni_{0.23}Cu_{0.08} and is stable. Also, during the entire period of annealing, an increase in the grain size is observed: at first, when an active rearrangement of the structure occurs, the size increases rapidly, then, in the period from 1 to 30 days, grain growth is limited by the diffusion of components, and at very long time intervals, grain growth is even more inhibited.

Keywords: high entropy alloy, long-term annealing, structure evolution, SEM, TEM, XRD, mechanical alloying

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 669.715

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА Al–Cu–Mg–Si-СПЛАВА, ПОЛУЧЕННОГО СЕЛЕКТИВНЫМ ЛАЗЕРНЫМ СПЛАВЛЕНИЕМ

© 2023 г. А. Н. Петрова^а, *, А. И. Клёнов^б, И. Г. Бродова^а, Д. Ю. Распосиенко^а,
А. А. Пильщиков^с, Н. Ю. Орлова^с

^аИнститут физики металлов имени М.Н. Михеева УрОРАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

^бРоссийский Федеральный Ядерный Центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е.И. Забабахина, а/я 245, ул. Васильева, 13, Снежинск, Челябинская обл., 456770 Россия

^сСнежинский физико-технический институт Национального исследовательского ядерного университета “МИФИ”, ул. Комсомольская, 8, Снежинск, Челябинская обл., 456776 Россия

*e-mail: petrovanastya@yahoo.com

Поступила в редакцию 05.06.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 23.08.2023 г.

Способом селективного лазерного плавления на 3D-принтере по металлу Realizer SLM 100 получены монолитные и объёмно-структурированные образцы разной плотности. Методами металлографии и сканирующей электронной микроскопии проведена оценка их качества и структуры. Установлена взаимосвязь параметров синтеза – межтрекового расстояния и толщины слоя при мощности лазера 200 Вт и структурных характеристик. По результатам эксперимента найдены оптимальные параметры работы 3D-принтера для получения в образцах из Al–Cu–Mg–Si-сплава дисперсной структуры и высоких механических свойств. Исследованы особенности синтеза объёмно-структурированных образцов с кубической геометрией построения, определены типы дефектов, влияющих на качество и механические свойства образцов.

Ключевые слова: селективное лазерное плавление, 3D-принтер, алюминиевый сплав, структура, свойства, объёмно-структурированные образцы, дефекты

DOI: 10.31857/S0015323023600922, EDN: REYDMA

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время аддитивные технологии (АТ) прочно вошли в процесс создания новых материалов и изделий сложного профиля и составов [1–3]. Среди материалов, широко применяемых для АТ, алюминиевые сплавы занимают одно из первых мест, причем это относится не только к традиционным эвтектическим сплавам Al–Si и Al–Si–Mg [4–8], но и к композитам с Al матрицей, упрочнённой тугоплавкими частицами: карбидами SiC, TiC [9, 10], оксидами Al₂O₃ [11, 12], графеном [13]. Положительный эффект АТ на морфологию и размерные характеристики структурных составляющих напечатанных материалов – обусловлен неравновесными условиями кристаллизации за счет высоких температурных градиентов и скоростей охлаждения расплава. Такие тепловые физические условия на межфазной границе кристалл–расплав способствуют формированию пересыщенных твердых растворов с ячеисто-дендритной структурой и модифицированной эвтектикой [14, 15].

В ряде работ доказано, что структуру и свойства сплавов можно улучшить оптимизацией режимов их синтеза [16–19]. Анализируя эти результаты, большинство авторов пришли к выводу, что определяющим фактором является величина плотности энергии лазера, которая связана с остальными параметрами формулой $\Psi = P/(Vst)$, где P – мощность лазера, V – скорость сканирования, s – межтрековое расстояние, t – толщина слоя порошка. По данным [8, 19] для Al сплавов, характеризующихся высокой теплопроводностью и высокой отражательной способностью, плотность энергии сильно зависит от их состава (легирующих элементов). Например, для получения качественных образцов из Al сплава с кремнием (силуминов) оптимальным параметром является $\Psi = 40$ Вт с/мм³ [8], а для Al–Cu–Mg сплавов (например, A2024) Ψ не должна быть меньше 300–340 Вт с/мм³ [19]. Ранее, в работе [20] показано, что, если это условие не выполняется, то при синтезе сплава АК6, близкого по составу к сплаву A2024, при $\Psi < 60$ Вт с/мм³ возникает большое количество дефектов и пор,

Таблица 1. Химический состав сплава АК6

Мас. %	Mg	Cu	Mn	Si	Al
Порошок	0.64	2.25	0.51	0.99	Основа
СЛС сплав	0.61	2.25	0.50	0.98	Основа
ГОСТ 4784-97	0.4–0.8	1.8–2.6	0.4–0.8	0.7–1.2	Основа

значительно снижающих качество образцов и их твердость.

Другой важной причиной, по которой АТ имеют важное практическое применение, является возможность изготовления деталей сложной конфигурации непосредственно по 3D-моделям. В частности, в настоящее время существует техническая необходимость в получении материалов с пористой структурой, обеспечивающей их пониженную плотность, которые обладают высокими механическими характеристиками. Для получения таких материалов подходящим методом АТ является метод селективного лазерного сплавления (СЛС). В последние годы появились публикации, в которых этот метод применяется для получения объемно-структурированных изделий из керамики и из металла [21, 22]. Такие объекты, сочетающие низкую массу и высокие удельные механические характеристики, имеют преимущества перед монолитными аналогами и находят применение в оборонной и космической технике. Как показано нами ранее [20], использование сплава АК6 для изготовления деталей специального назначения с сетчатой структурой методом СЛС является технологичным и перспективным, т.к. позволяет получать материал с наилучшим сочетанием механических и демпфирующих свойств. Периодическая структура задается ячейками разной геометрической формы и толщины стенки, что позволяет варьировать плотность материала и сочетать низкую массу и высокие удельные механические характеристики. К настоящему времени вопросы построения функциональных 3D-деталей с различной геометрией поровых каналов освещены недостаточно, в частности, практически отсутствуют экспериментальные данные о качестве деталей и особенностях структурообразования.

Цель данных исследований — продолжить эксперименты по оптимизации параметров синтеза монолитных и объемно-структурированных образцов из сплава АК6 и установить физические закономерности влияния параметров синтеза на процесс неравновесной кристаллизации и свойства материала.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования служили образцы из Al–Cu–Mg–Si-сплава (марка АК6 или А1360), синтезированные на 3D-принтере по металлу Re-

alizer SLM100. Образцы получены селективным лазерным сплавлением порошка, изготовленного на предприятии ФГУН ВИАМ. Гранулометрический состав порошка удовлетворял стандартным условиям синтеза — половина частиц имела размеры от 20 до 60 мкм, а доля частиц размером 80 мкм не превышала 5 об. %. Содержание основных компонентов в алюминиевой матрице порошка и сплава после СЛС проверяли на спектрометре ICPE-9000 SHIMADZU с индуктивно-связанной плазмой (погрешность 0.01 мас. %). Химический состав порошка и СЛС сплава в сравнении с ГОСТ 4784-97 указаны в табл. 1.

Были синтезированы и исследованы цилиндрические сплошные (монолитные) и объемно-структурированные (сетчатые) образцы с кубической решеткой, в которой период равен 1 мм и ребра имеют квадратное сечение со стороной 0.2 мм.

Образцы для анализа структуры изготавливали механической полировкой на алмазной суспензии. Финишную полировку проводили на суспензии коллоидного диоксида кремния. Для выявления макро- и микроструктуры применяли электрохимическую полировку в электролите (430 мл H_3PO_4 , 50 г CrO_3) и химическое травление в реактиве Келлера (0.5 мл HF, 2.5 мл HNO_3 , 1.5 мл HCl, 100 мл H_2O). Структуру изучали на поперечных и продольных шлифах, соответствующих плоскости построения образцов и перпендикулярной ей плоскости, с помощью светового оптического микроскопа Neophot-32 и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan MIRA LMS Tescan (Чехия) с системой энергодисперсионного анализа (ЭДС, AZtecLive Advanced Ultim Max 100) и системой анализа картин дифракции отраженных электронов (ДОРЭ, AZtecHKL Advanced Symmetry). Для описания топологии внутреннего строения сетчатых образцов (количества и размеры пустот) использовали программный комплекс “FIJI” — расширенную версию программы ImageJ, позволяющий обрабатывать оптические изображения объектов любой формы и определять их количество, размеры, площади и т.д. Оптические изображения поперечных и продольных сечений сетчатых образцов, на которых проводили расчеты площади пустот, были получены на микроскопе “Микромед MC2 Zoom 2CR” при одном увеличении (погрешность измерения $\pm 5\%$). Рентгеноструктурный фазовый анализ (PCA) выполнен на дифрактометре “Bruker Advance-D8” в медном $K\alpha$ -излучении ($K\alpha_{cr} = 0.15418$ нм) в интервале углов 18–140 градусов с шагом съемки 0.02° и временем экспозиции 2 с в каждой точке. Анализ полученных дифрактограмм проводили с помощью программ DIFFRAC.EVA 4.0 и DIFFRAC.TOPAS 5.0.

В качестве условной характеристики, описывающей топологию внутреннего строения сетча-

тых образцов, была выбрана усредненная доля площади, занятой пустотами в плоскости построения и в перпендикулярной ей плоскости $S = (S_1 + S_2)/2$, где S_1 — отношение суммы площадей всех пустот в поперечном сечении к его площади, а S_2 — отношение суммы площадей всех пустот в продольном сечении к его площади.

Твердость образцов измеряли на приборе Бриггелль (диаметр шарика 10 мм, нагрузка 250 кг) согласно ГОСТ 9012–59. Значения твердости усредняли по 3 отпечаткам, измеренным с погрешностью $\pm 0.25\%$. (погрешность определения экспериментальных значений твердости не превышала $\pm 1.5\%$). Микротвердость структурных составляющих определяли на приборе ПМТ-3 (нагрузка 20 г). Усреднение результатов проводили по 10 измерениям, относительная погрешность измерения $\pm 10\%$. Прочностные характеристики определяли при сжатии цилиндрических образцов диаметром 10 мм и толщиной 5 мм на испытательной машине “Instron 5982”. Значения условного предела текучести были усреднены по результатам испытаний 5 образцов для каждого состояния.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Как показано ранее [20], образцы, синтезированные в широком диапазоне параметров: мощности лазера $P = 100\text{--}200$ Вт, скорости сканирования $V = 400\text{--}950$ мм/с при постоянной толщине слоя $t = 0.05\text{--}0.06$ мм и межтрекового расстояния $s = 0.12$ мм, имеют многочисленные дефекты литейного происхождения — усадочные рыхлоты, “горячие трещины” и не проплавленные частицы порошка. Подробный анализ причин возникновения дефектов показал, что дефекты влияют на плотность и твердость материала. Плотность монолитных образцов ρ , синтезированных по указанным выше режимам работы 3D-принтера, менялась от 2.34 до 2.59 г/см³, что ниже табличной плотности сплава АК6 ($\rho = 2.76$ г/см³). Твердость синтезированных образцов не превышала 55 НВ10/250, что в два раза ниже стандартных значений (ГОСТ 4784-97). Было сделано предположение, что причиной возникновения указанных дефектов является недостаточная плотность энергии $\Psi = 21\text{--}47.6$ Вт с/мм³. Согласно данным работ [19, 20], для получения качественных бездефектных образцов из сплава АК6 плотность энергии должна быть $\sim 7\text{--}8$ раз больше. С учетом этого фактора, была проведена корректировка режима синтеза.

Для определения оптимального соотношения значений мощности и скорости сканирования пучка лазера был проведен синтез единичных треков. В эксперименте варьировали P от 100 до 200 Вт с шагом 20 Вт и V от 100 до 950 мм/с. С помощью светового и сканирующего электронного

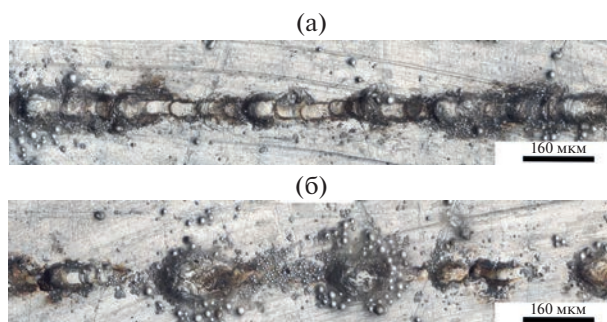


Рис. 1. Изображение единичных треков: а — $P = 200$ Вт, $V = 400$ мм/с, б — $P = 100$ Вт, $V = 900$ мм/с.

микроскопа оценивали непрерывность трека и четкую визуализацию его структуры. Оказалось, что выбранные для оптимизации характеристики обеспечиваются следующим режимом: $P = 200$ Вт, а $V = 400$ мм/с (рис. 1а). Для сравнения на рис. 1б приведено изображение трека, полученного при $P = 100$ Вт и $V = 900$ мм/с, на котором четко прослеживаются разрывы и не проплавленные частицы порошка.

При дальнейшей корректировке режимов плавки учитывали соотношение межтрекового расстояния с диаметром пучка лазера. Согласно схеме формирования треков [23], зоны нерасплавленных частиц порошка возникают, если межтрековое расстояние больше диаметра лазерного луча. При межтрековом расстоянии меньше диаметра лазерного пучка, происходит наложение треков друг на друга, их перекрытие и образование зон двойного переплава, исключающие образование данного дефекта. На основании этих рассуждений, при постоянных значениях $P = 200$ Вт, $V = 400$ мм/с, диаметра пучка лазера 0.06 мм и $t = 0.05$ мм, межтрековое расстояние было уменьшено в 4 раза до $s = 0.03$ мм, что обеспечило соответствующие рекомендациям [19] значения плотности энергии $\Psi = 237\text{--}331$ Вт с/мм³.

Для проверки выбранного режима синтеза проведено комплексное исследование структуры, дефектов построения и свойств монолитных и сетчатых образцов. При анализе литейных дефектов в монолитных образцах обнаружены только единичные газовые раковины размером 50–75 мкм (рис. 2а) и круглые газовые поры диаметром менее 50 мкм, объемная доля которых не превышала 0.25% (рис. 2б). Согласно [24], наличие таких пор при объемной доле менее 1.6% не оказывает заметного влияния на прочность, однако, увеличение их количества инициирует разрушение при испытаниях на усталость. Твердость монолитных образцов превысила твердость сплава, отлитого по стандартной технологии, и достигла 120–100 НВ10/250.

Известно, что параметром, влияющим на структуру СЛС-образцов, также является толщи-

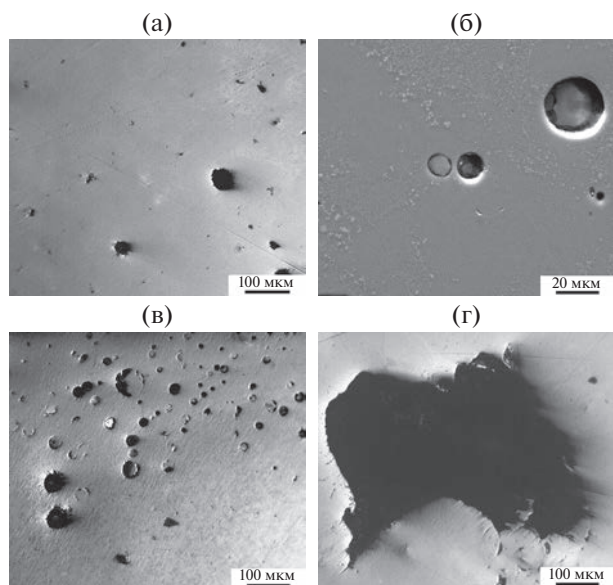


Рис. 2. Дефекты в монолитных образцах, синтезированных по двум режимам: а, б – $t = 0.05$ мм; в, г – $t = 0.07$ мм, а, в, г – световая микроскопия; б – СЭМ.

на слоя порошка [15]. Для проверки влияния этого фактора на структурообразование сплава АК6, толщина слоя при синтезе образцов М2 была увеличена до $t = 0.07$ мм при прочих равных условиях синтеза (табл. 2).

Было установлено, что увеличение толщины слоя порошка до $t = 0.07$ мм приводит к синтезу более дефектных образцов, что визуально видно по увеличению числа дефектов (рис. 2в) и появлению усадочных пустот размером до 500 мкм (рис. 2г).

Описанные выше закономерности формирования дефектов типа газовых раковин и пор в зависимости от толщины слоя порошка были подтверждены структурными исследованиями сетчатых образцов С1 и С2 (рис. 3а–3г). Визуально видно, что количество и размеры дефектов в образце, синтезированном при $t = 0.05$ мм (рис. 3а), меньше.

При оценке качества объемно-структурированных СЛС-образцов также важно оценить влияние параметров синтеза, в частности, толщины слоя, на геометрию построения. Как следует из рис. 4, рост этого параметра приводит к резкому

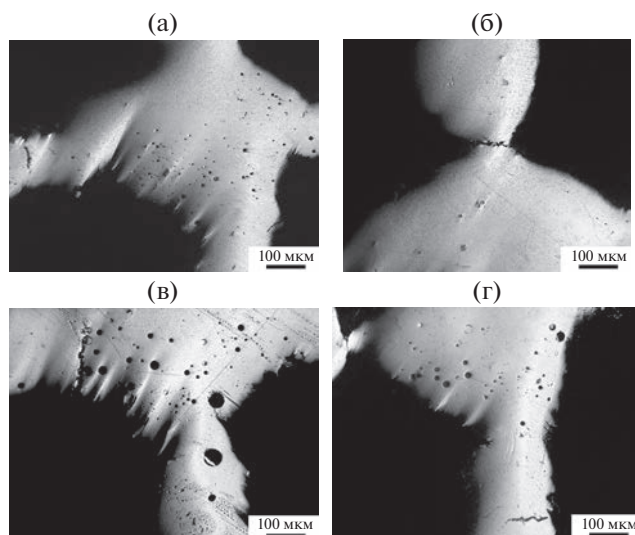


Рис. 3. Дефекты в сетчатых образцах: а, б – $t = 0.05$ мм; в, г – $t = 0.07$ мм.

нарушению геометрии построения, искажению формы и периодичности кубической структуры, которые происходят из-за разной толщины ребер и их разрывов. При сравнении рис. 4а, 4б и рис. 4в, 4г видно, что наибольшее искажение кубической формы отверстий (пустот) наблюдается в сечении, перпендикулярном направлению построения. Как следует из табл. 2, усредненная доля площади пустот в образце С2 больше на 14%.

Основными типами дефектов в сетчатых образцах являются “горячие” трещины, расположенные в углах ребер или по их сечению (рис. 3б, 3г). Чаще всего причиной появления трещин в сетчатых изделиях с кубической решеткой квадратного сечения являются значительные внутренние напряжения, возникающие при кристаллизации ванны расплава. При послойном построении изделия появление таких очагов разрушения связано с большим температурным градиентом расплава. Например, известно, что сетчатые изделия с круглым сечением ребер менее подвержены разрушению и имеют более совершенное строение [26].

Типичная микроструктура СЛС-образцов представлена на рис. 5а, 5б. В сечении, перпендикулярном направлению сканирования, видны следы прохождения лазера – треки со столбчатыми зернами (рис. 5а).

Для подробного описания закономерностей формирования тонкой структуры СЛС образцов в зависимости от толщины слоя порошка, был проведен ДОРЭ анализ структуры на поперечных и продольных сечениях монолитных образцов М1 и М2. На рис. 6а, 6б показаны ориентационные карты микроструктуры в продольном сечении образцов М1 (рис. 6а) и М2 (рис. 6б). Видно, что ос-

Таблица 2. Условия синтеза и характеристики образцов

Тип образца	ρ , г/см ³	s , мм	t , мм	S , %
Монолитный М1	2.79	0.03	0.05	—
Монолитный М2	2.74	0.03	0.07	—
Сетчатый С1	0.95	0.03	0.05	40
Сетчатый С2	0.74	0.03	0.07	54

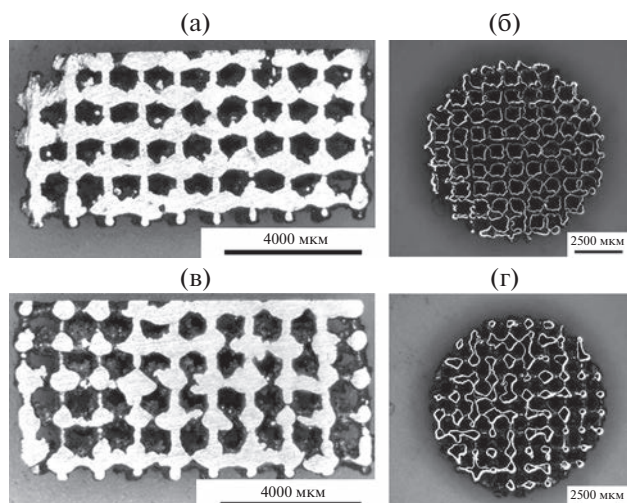


Рис. 4. Внешний вид продольного (а, в) и поперечного (б, г) сечения сетчатых образцов: а, б – $t = 0.05$ мм, в, г – $t = 0.07$ мм.

новными элементами структуры внутри треков являются вытянутые (столбчатые) зерна с внутренней ячеисто-дендритной субструктурой.

Они чередуются с полосами мелких равноосных зерен, размер которых соизмерим с размером ячеек – дендритов. В центре треков зерна крупнее, на их границах более мелкие. Согласно распределению зерен по размерам (рис. 6в), средний размер зерен в образце М2 составляет 7.4 мкм, а доля крупных зерен с размером более 25 мкм составляет ~25%.

В образце М1 эти характеристики практически идентичны: 6.7 мкм и 26%. Также близки спектры разориентировок границ зерен, исходя из которых, основную долю, около 70%, составляют большеугловые границы (БУГ) (рис. 6г). В поперечных сечениях микроструктура образцов образована равноосными зернами разных размеров (рис. 7а, 7б). Согласно данным, представленным на рис. 7в, 7г, средний размер зерен в образце М1 составляет 2.4 мкм, а в образце М2 – в два раза больше. При сравнении распределений зерен – субзерен по размерам очевидно, что при уменьшении толщины слоя до 0.05 мм образуется равномерная структура, в которой доля крупных зерен более 10 мкм составляет не более 5%. Увеличение толщины слоя вызывает огрубление структуры, доля таких крупных зерен возрастает в десять раз. Из спектров разориентировок границ зерен – субзерен следует, что в структуре обоих образцов преобладают БУГ, их количество составляет 77% в образце М1 и 70% в образце М2.

Согласно теории [27] ячеисто-дендритные формы роста формируются в условиях концентрационного переохлаждения жидкого сплава,

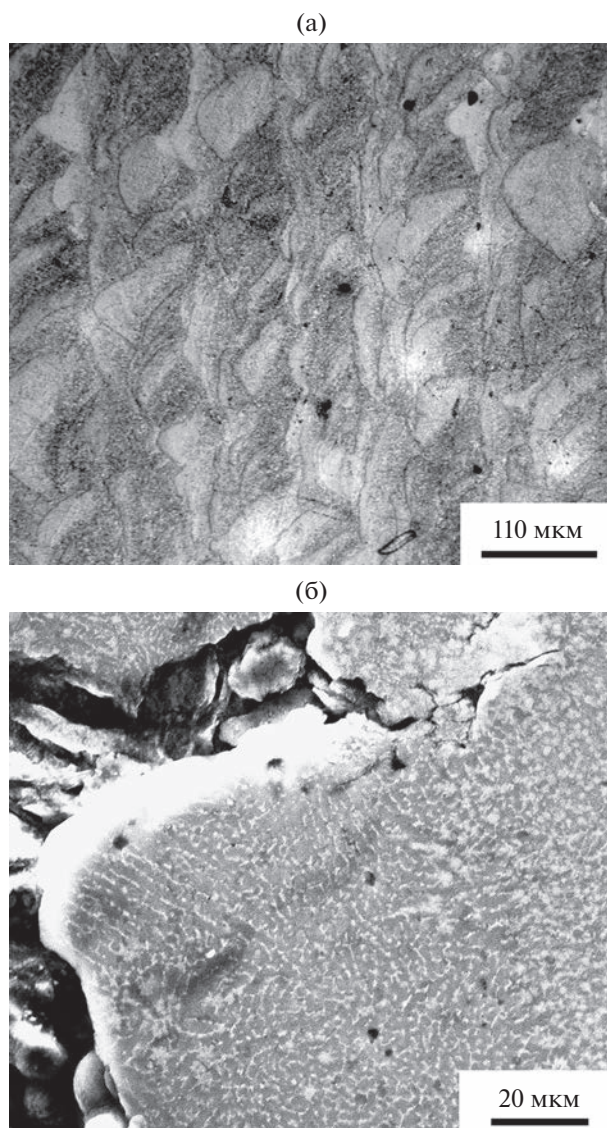


Рис. 5. Микроструктура СЛС-образцов: а – треки в монолитном образце, продольное сечение, световая микроскопия; б – ячеисто-дендритная структура в сетчатом образце, СЭМ.

возникающего перед фронтом кристаллизации. Величина концентрационного переохлаждения регулируется теплофизическими параметрами, такими как скорость кристаллизации (R), температурный градиент (G), коэффициент распределения легирующих элементов в Al (K) и их концентрация (C_0). Переход плоского фронта кристаллизации к ячеистому или к дендритному осуществляется при условии: $G/R^{1/2} < C_0/K$. Легирующие Al расплава медью и магнием, присутствующими в составе сплава АК6 ($K < 1$), а также высокие скорости кристаллизации создают широкую зону концентрационного переохлаждения перед движущимся фронтом, определяющую

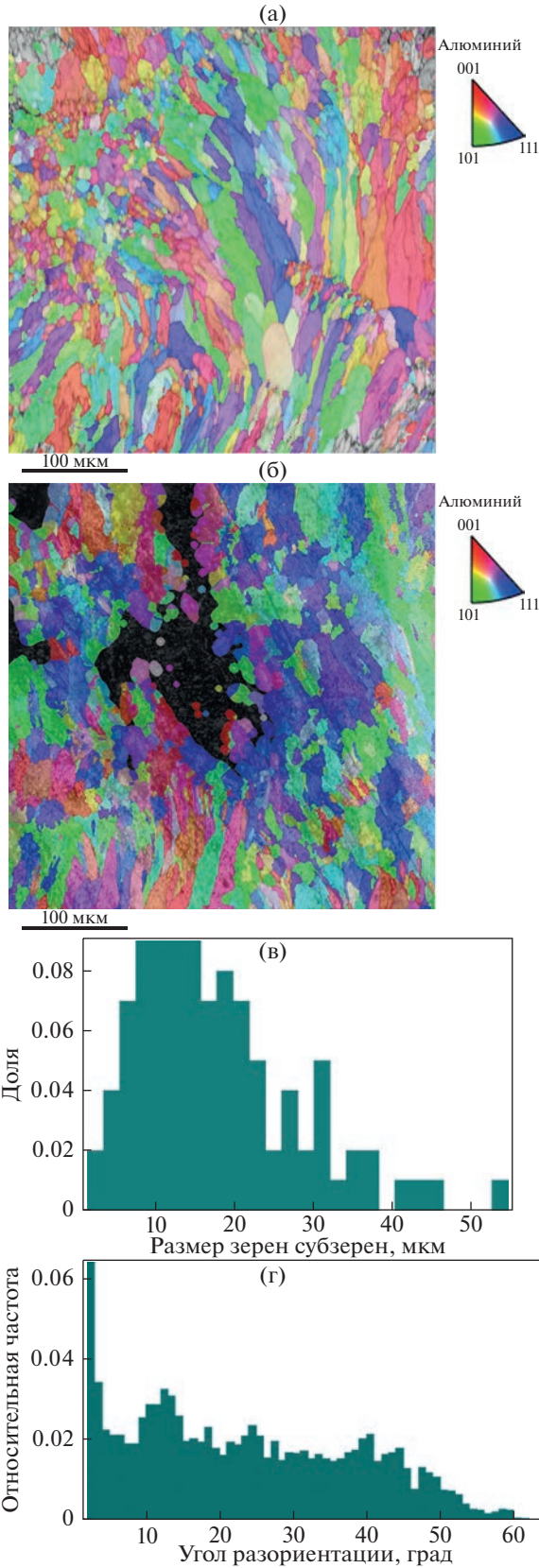


Рис. 6. Результаты ДОРЭ-анализа, продольное сечение: ориентационные карты микроструктуры образцов М1 (а) и М2 (б) в цветах обратной полюсной фигуры; спектры размеров зерен–субзерен (в) и разориентировок границ зерен (г) в образце М2.

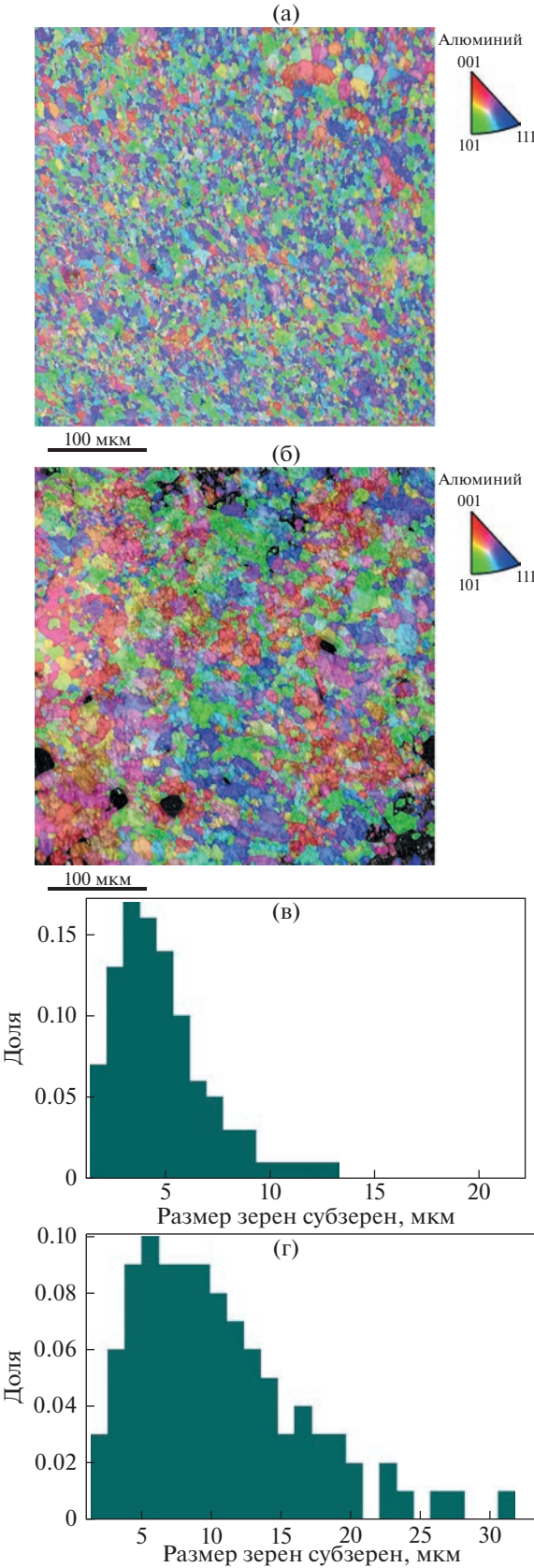


Рис. 7. Результаты ДОРЭ анализа, поперечное сечение: ориентационные карты микроструктуры в цветах обратной полюсной фигуры (а, б) и спектры размеров зерен–субзерен (в, г) в образцах М1 (а, в) и М2 (б, г).

формы роста твердой фазы в виде ячеек и дендритов. Учитывая специфику аддитивной технологии при СЛС, приводящей к непостоянствам величин температурного градиента по ванне расплава и скорости роста слоев твердой фазы, становится понятным изменение размеров и чередование форм роста кристаллов ячейистой и дендритной морфологии, которые в сетчатых образцах выражены более ярко. Это наглядно демонстрирует пример тонкой структуры сетчатого образца. На границе ребра с отверстием формируется зона столбчатых зерен дендритной морфологии, которая сменяется зоной равноосных зерен (рис. 5б). Такое чередование зон показывает, насколько сильно наличие пустот меняет условия теплоотвода по сечению ребра кубической решетки.

Для определения фазового состава СЛС-сплава проведены расчеты дифрактограмм, снятых с монолитных образцов М1 и М2, и сравнение с дифрактограммой исходного порошка (рис. 8). На рис. 8 проиндексированы только выявленные рентгеновские максимумы от интерметаллидов. Из представленных данных следует, что в процессе синтеза фазовый состав меняется. Основными интерметаллидными фазами, обнаруженными в порошке, являются Al_2Cu , Mg_2Si , Al_8Mg_5 , о чем свидетельствуют ярко выраженные рентгеновские максимумы на дифрактограмме D1. В монолитном образце М1 фазы Mg_2Si и Al_8Mg_5 также присутствуют, а количество пиков, относящихся к фазе Al_2Cu , резко сокращается (дифрактограмма D2). На дифрактограмме D3, снятой с образца М2, при сохранении пиков от фаз Mg_2Si и Al_8Mg_5 , имеется только один четкий дифракционный максимум (hkl 220) от фазы Al_2Cu . Одной из причин уменьшения числа и интенсивности отражений от алюминидов меди является частичное их растворение в Al-твердом растворе в процессе высокоскоростной кристаллизации. В результате этого содержание меди в твердом растворе должно увеличиться. Так как известно, что медь понижает параметр решетки алюминия [28], то для проверки этого предположения сравнили параметры решеток монолитных и сетчатых образцов и исходного порошка (табл. 3). Как следует из этих результатов, все СЛС-образцы характеризуются пониженными относительно порошка значениями параметра решетки, причем самое низкое значение наблюдается в образце М2. Разница значений составляет 0.0004 нм, что в пересчете на концентрацию меди по правилу Вегарда составляет ~0.31 мас. %. Такой расчет корректен только для бинарных Al–Cu композиций. В случае тройного сплава Al–Cu–Mg, учитывая, что магний повышает параметр решетки, наблюдаемая тен-

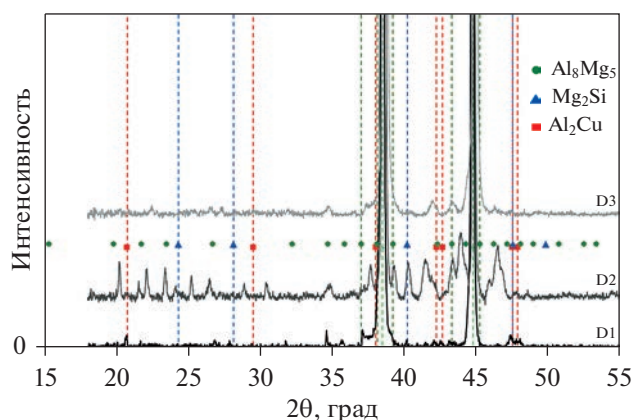


Рис. 8. Дифрактограммы порошка (D1) и монолитных образцов М1 (D2) и М2 (D3).

денция снижения параметра решетки может служить качественным доказательством образования пересыщенного медью Al-твердого раствора. Таким образом, анализируя все данные РСА, можно заключить, что в СЛС-сплаве при неравновесных условиях кристаллизации расплавленного порошка образуется пересыщенный медью и магнием твердый раствор на основе алюминия, и формируются фазы кристаллизационного происхождения в составе многокомпонентных эвтектик, экранирующие границы ячеек и дендритов.

Морфологические и размерные различия структуры сетчатых и монолитных образцов, синтезированных при разной толщине слоя порошка, отражаются на значениях их микротвердости (табл. 3). Из этих данных следует, что микротвердость образцов М1 и С1, синтезированных при меньшей толщине слоя, выше, и разница составляет 600 МПа для монолитных образцов и 700 МПа для сетчатых.

На рис. 9 показаны деформационные кривые, полученные при сжатии СЛС-образцов, а численные значения условного предела текучести,

Таблица 3. Параметры решетки твердого раствора и механические свойства СЛС-образцов

Тип образца	a , нм*	Микротвердость, МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа
Монолитный М1	0.4047	1800 ± 90	533
Монолитный М2	0.4043	1200 ± 80	217
Сетчатый С1	0.4048	2000 ± 200	57
Сетчатый С2	0.4044	1300 ± 100	21

* Параметр решетки порошка 0.4049 нм

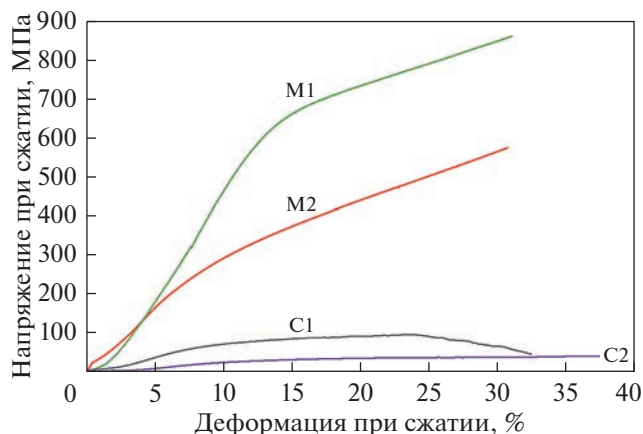


Рис. 9. Деформационные кривые СЛС-образцов при сжатии.

усредненные по пяти образцам, представлены в табл. 3. Условный предел текучести монолитных образцов на порядок выше $\sigma_{0.2}$ сетчатых образцов, что коррелирует с их плотностью и усредненным объемом пустот. Если сравнить значения предела текучести образцов одного типа то получится, что как монолитные M1, так и сетчатые C1 образцы, синтезированные при $t = 0.05$ мм, имеют более высокие прочностные характеристики. Для монолитных образцов разница условного предела текучести составляет 46%, а для сетчатых — 70%.

Если в монолитных образцах свойства определяются в основном размером зерна, то в сетчатых образцах основной причиной падения свойств является нарушение геометрии построения и наличие трещин. Свойства монолитного образца M1 СЛС-сплава АК6 значительно выше, чем свойства сплава АК6, полученного традиционными способами литья. Согласно ГОСТ 51834-2001 условный предел текучести прутков из сплава АК6 после термообработки Т6 составляет 275–325 МПа, а после отжига уменьшается до 265 МПа. Высокие значения условного предела текучести СЛС-сплава относительно сплава, полученного традиционной технологией, обусловлены существенным вкладом зернограницного и твердорастворного упрочнения за счет дисперсной структуры пересыщенного твердого раствора на основе алюминия, образованного при неравновесных условиях кристаллизации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведена серия экспериментов по подбору режима работы 3D-принтера и оптимизации плотности энергии луча лазера $\Psi = 237\text{--}331$ Вт с/мм³ с целью получения СЛС монолитных и сетчатых образцов высокого качества. Установлено, что

для снижения вероятности появления литейных дефектов и устранения зоны не проплавленных частиц порошка, при $P = 200$ Вт, $V = 400$ мм/с и $t = 0.05$ мм, межтрековое расстояние должно равняться $s = 0.03$ мм.

2. Определено влияние толщины слоя порошка (при прочих равных условиях синтеза) на дефектную структуру СЛС-образцов. Показано, что увеличение толщины слоя с 0.05 до 0.07 мм в монолитных образцах приводит к незначительному росту газовой пористости, а в сетчатых образцах нарушает геометрию построения и искажает форму пустот и периодичность кубической структуры.

3. Установлено влияние толщины слоя порошка на морфологические и размерные характеристики тонкой структуры СЛС-образцов. Показано, что при $t = 0.05$ мм формируется равномерная структура со средним размером зерна 2.4 мкм, а увеличение толщины слоя огрубляет структуру: размер зерна увеличивается в два раза.

4. На основании данных РСА и СЭМ определено, что в СЛС-сплаве при неравновесных условиях кристаллизации расплавленного порошка образуется пересыщенный медью и магнием твердый раствор на основе алюминия, и формируются интерметаллические фазы кристаллизационного происхождения в составе многокомпонентных эвтектик, экранирующие границы ячеек и дендритов Al-матрицы.

5. Определены значения условного предела текучести при сжатии СЛС-монолитных и сетчатых образцов, полученных при разных условиях синтеза. Установлено, что свойства сетчатых образцов плотностью 0.95–0.78 г/см³ на порядок ниже, чем монолитных. Наилучшими характеристиками обладают образцы, полученные при $t = 0.05$ мм. В зависимости от толщины слоя порошка, влияющего на размер структурных составляющих и количество литейных дефектов, условный предел текучести монолитных образцов меняется на 46%, а сетчатых — на 70%.

6. Твердость сплава АК6, полученного после усовершенствования режима СЛС, равна 100–120 НВ10/250 при стандартной твердости 90–95 НВ10/250, а условный предел текучести в 2 раза выше, чем у отожженного сплава, полученного традиционными способами литья.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема “Структура”, № 122021000033-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сорокин В. Аддитивные технологии: новые условия, новые возможности // Аддитивные технологии. 2022. № 3. С. 21–24.
2. Каблов Е.Н. Аддитивные технологии – доминанта национальной технологической инициативы // Интеллект и технологии. 2015. № 2(11). С. 52–55.
3. DebRoy T., Wei H.L., Zuback J.S., Mukherjee T., Elmer J.W., Milewski J.O., Beese A.M., Wilson-Heid A., Ded A., Zhang W. Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties // Progress in Mater. Sci. 2018. V. 92. P. 112–224.
4. Rashida R., Masooda S.H., Ruana D., Palanisamy S., Rahman Rashida R.A., Elambasseril J., Brandt M. Effect of energy per layer on the anisotropy of selective laser melted AlSi12 aluminium alloy // Additive Manufacturing. 2018. V. 22. P. 426–429.
5. Kang N., Coddet P., Dembinski L., Liao H., Coddet C. Microstructure and strength analysis of eutectic Al-Si alloy in-situ manufactured using selective laser melting from elemental powder mixture // J. Alloys Compounds. 2017. V. 691. P. 316–322.
6. Zhao J., Easton M., Qian M., Leary M., Brandt M. Effect of building direction on porosity and fatigue life of selective laser melted AlSi12Mg alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2018. V. 729. P. 76–85.
7. Бродова И.Г., Чикова О.А., Петрова А.Н., Меркушев А.Г. Структурообразование и свойства эвтектического силумина, полученного селективным лазерным сплавлением // ФММ. 2019. Т. 120. № 11. С. 1204–1209.
8. Read N., Wang W., Essa K., Attallah M.M. Selective laser melting of AlSi10Mg alloy: Process optimization and mechanical properties development // Mater. Design. 2015. V. 64. P. 417–424.
9. Xue G., Ke L., Zgu H., Liao H., Zhu J., Zeng X. Influence of processing parameters on selective laser melted SiCp/AlSi10Mg composites: Densification, microstructure and mechanical properties // Mater. Sci. Eng. A. 2019. V. 764. P. 138–155.
10. Yuan P., Gu D., Dai D. Particulate migration behavior and its mechanism during selective laser melting of TiC reinforced Al matrix nanocomposites // Mater. Desing. 2015. V. 82. P. 46–55.
11. Jue J., Gu D., Chang K., Dai D. Microstructure evolution and mechanical properties of Al–Al₂O₃ composites fabricated by selective laser melting // Powder Technol. 2017. V. 310. P. 80–91.
12. Han Q., Setchi R., Lacan F., Gu D., Evans S.L. Selective laser melting of advanced Al–Al₂O₃ nanocomposites: Simulation, microstructure and mechanical properties // Mater. Sci. Eng. A. 2017. V. 698. P. 162–173.
13. Hu Z., Chen F., Hu J., Nian Q., Lin D., Chen C., Zhu X., Chen Y., Zhang M. 3D printing graphene-aluminum nanocomposites // J. Alloys Compounds. 2018. V. 746. P. 269–276.
14. Li X.P., Wang X.J., Saunders M., Suvorova A., Zhang L.C., Liu Y.J., Fang M.H., Huang Z.H., Sercombe T.B. A selective laser melting and solution heat treatment refined Al–12Si alloy with a controllable ultrafine eutectic microstructure and 25% tensile ductility // Acta Mater. 2015. V. 95. P. 74–82.
15. Дынин Н.В., Иванова А.О., Хасиков Д.В., Оглодков М.С. Селективное лазерное сплавление алюминиевых сплавов // Электронный научный журн. Труды ВИАМ. 2017. № 8(56). С. 12–23.
16. Galy C., Le Guen E., Lacoste E., Arvieu C. Main defects observed in aluminum alloy parts produced by SLM: From causes to consequences // Additive Manufacturing. 2018. V. 22. P. 165–175.
17. Carter L.N., Martin C., Withers P.J., Attallah M.M. The influence of the laser scan strategy on grain structure and cracking behaviour in SLM powder-bed fabricated nickel superalloy // J. Alloy Comp. 2014. V. 615. P. 338–472.
18. Khairallah S.A., Anderson A.T., Rubenchik A., King W.E. Laser powder-bed fusion additive manufacturing: Physics of complex melt flow and formation mechanisms of pores, spatter, and denudation zones // Acta Mater. 2016. V. 108. P. 36–45.
19. Zhang H., Zhu H., Qi T., Zhiheng H., Zeng X. Selective laser melting of high strength Al–Cu–Mg alloys: Processing, microstructure and mechanical properties // Mater. Sci. & Eng. A. 2016. V. 656. P. 47–54.
20. Бродова И.Г., Кленов А.И., Ширинкина И.Г., Смирнов Е.Б., Орлова Н.Ю. Структура и механические свойства сплава Al–Cu–Mg–Si, полученного селективным лазерным сплавлением // ФММ. 2021. Т. 122. № 12. С. 1309–1316.
21. Savio G., Rosso S., Meneghello R., Concheri G. Geometric modeling of cellular materials for additive manufacturing in biomedical field: a review // Appl. Bionics and Biomechanics. 2018. № 3. P. 1–14.
22. Дьяченко С.В., Лебедев Л.А., Сычев М.М., Нефедова Л.А. Физико-механические свойства модельного материала с топологией трижды периодических поверхностей минимальной энергии типа гироид в форме куба // Журн. техн. физики. 2018. Т. 88. В. 7. С. 1014–1017.
23. Yadroitsev I., Smurov I. Selective laser melting technology: from single laser melted track stability to 3D parts of complex shape // Phys. Procedia. 2010. № 5. P. 551–560.
24. Galy C., Le Guen E., Lacoste E., Arvieu C. Main defects observed in aluminum alloy parts produced by SLM: From causes to consequences // Additive Manufacturing. 2018. V. 22. P. 165–175.
25. Kimura T. Effect of silicon content on densification, mechanical and thermal properties of Al–xSi binary alloys fabricated using selective laser melting // Mater. Sci. Eng. A. 2017. V. 682. P. 593–602.
26. Yasa E., Kruth J. Application of laser re-melting on selective laser melting parts // Advances in Production Eng. Management. 2011. V. 6. № 4. P. 259–270.
27. Вайнгард У. Введение в физику кристаллизации металлов. М.: “МИР”, 1967. 154 с.
28. Мондельфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. М.: МЕТАЛЛУРГИЯ, 1979. 639 с.

The Influence of Technological Parameters on the Structure and Properties of the Selective Laser Melting Al–Cu–Mg–Si Alloy

A. N. Petrova^{1,*}, A. I. Klenov², I. G. Brodova¹, D. Yu. Rasposienko¹, A. A. Pilshikov³, and N. Yu. Orlova³

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

²*Federal State Unitary Enterprise “Russian Federal Nuclear Center – Zababakhin All–Russia Research Institute of technical Physics”, Snezhinsk, Chelyabinsk region, 456770 Russia*

³*Snezhinsky Physics and Technical Institute of the National Research Nuclear University “MEPhI”, Snezhinsk, Chelyabinsk region, 456776 Russia*

**e-mail: petrovanastya@yahoo.com*

Abstract—Monolithic and bulk-structured samples of different densities were produced by means of selective laser melting on the 3D-metal printer Realizer SLM 100. An evaluation of their quality and structure characterization were carried out. Correlation of parameters of synthesis—intertrack distance and layer thickness at 200 W laser power, and structural characteristics were determined. According to the experimental results, optimal parameters of the synthesis were found for obtaining samples from AK6 alloy with dispersed structure and high mechanical properties. Correlation of the fine structure parameters of the volume-structured samples with cubic geometry and synthesis parameters were established, types of defects that affect their mechanical properties were determined.

Keywords: selective laser melting, 3D printer, aluminum alloy, structure, properties, bulk structured samples, defects

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 539.422.23

БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК, ФОРМИРУЮЩИЙСЯ ПРИ ОТЖИГЕ ЭКВИАТОМНОГО СПЛАВА CoNiCrFeMn. АТОМИСТИЧЕСКОЕ МД/МК-МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2023 г. И. Н. Карькин^а, Л. Е. Карькина^а *, Ю. Н. Горностырев^а

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

*e-mail: lidiakarkina@gmail.com

Поступила в редакцию 13.06.2023 г.

После доработки 07.08.2023 г.

Принята к публикации 09.08.2023 г.

Формирование ближнего порядка в эквиатомном высокоэнтропийном сплаве (HEA) CoNiCrFeMn при отжиге в области умеренных температур изучено с использованием атомистического МД/МК моделирования, включающего обмен атомов в схеме Монте-Карло (МК) и релаксацию их положений методом молекулярной динамики (МД). Установлено, что в процессе выдержки образуются два типа областей химического ближнего порядка (CSRO). Первые состоят преимущественно из атомов Fe–Co, а вторые представляют собой обогащенные Cr области, на границах которых находятся атомы Ni и Mn. Показано, что формирование ближнего порядка включает несколько этапов, последовательность которых определяется величиной Cr–Cr, Fe–Co и Ni–Mn взаимодействий.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, ближний порядок, атомистическое моделирование, декогеренция

DOI: 10.31857/S0015323023600971, EDN: HRJFZC

ВВЕДЕНИЕ

Высокоэнтропийные сплавы (High Entropy Alloys, HEA), представляющие собой близкий к эквиатомному многокомпонентный твердый раствор, привлекают большое внимание из-за их уникальных свойств и перспектив использования в промышленности [1–3]. HEA характеризуются коррозионной стойкостью, высокими прочностными свойствами, а также способностью сохранять их при высоких температурах. Важным фактором, определяющим перспективы применения HEA, является их фазовая стабильность. Известным примером однофазного HEA является эквиатомный ГЦК-сплав CoNiCrFeMn, впервые предложенный В. Cantor [4]. Он остается в состоянии твердого раствора после отжига при $T = 1100^\circ\text{C}$, однако распадается с образованием различных фаз при длительном отжиге в интервале температур $450 < T < 900^\circ\text{C}$ [5–7].

Распад однородного твердого раствора при отжиге в области умеренных температур является типичным для многих HEA (см. обсуждение в [8]). Это обусловлено уменьшением вклада конфигурационной энтропии, стабилизирующей однородное состояние, при понижении температуры. Распаду сплава предшествует формирование химического ближнего порядка (Chemical Short-Range Order, CSRO), который может существенно

влиять на прочностные свойства HEA [9–12]. Поэтому образование CSRO в процессе отжига HEA вызывает в последние годы значительный интерес и активно исследуется как экспериментально [13, 14], так и теоретически [8, 9, 15–17].

Экспериментальное исследование CSRO в многокомпонентном сплаве является сложной задачей. Поэтому для выяснения закономерностей формирования ближнего порядка в HEA в последние годы активно используются методы атомистического моделирования. В работе [8] с использованием гибридного МД/МК подхода, сочетающего молекулярную динамику (МД) и Монте-Карло (МК) моделирование, исследован процесс распада и формирования CSRO в сплаве HfNbTaTiZr. Показано, что Hf–Zr и Nb–Ta пары атомов преимущественно образуются в ОЦК твердом растворе, и предсказано формирование нового типа CSRO с топологическим порядком B2.

В работе [17] методом МД/МК моделирования показано, что при отжиге модельного средне-энтропийного сплава NiCoCr преимущественно формируется Cr–Cr пары атомов, что существенно влияет на энергию дефектов упаковки и подвижность дислокаций. Низкие значения энергии дефекта упаковки в HEA CoNiCrFeMn являются также причиной ГЦК–ГПУ-превращения, реализующегося в процессе пластической дефор-

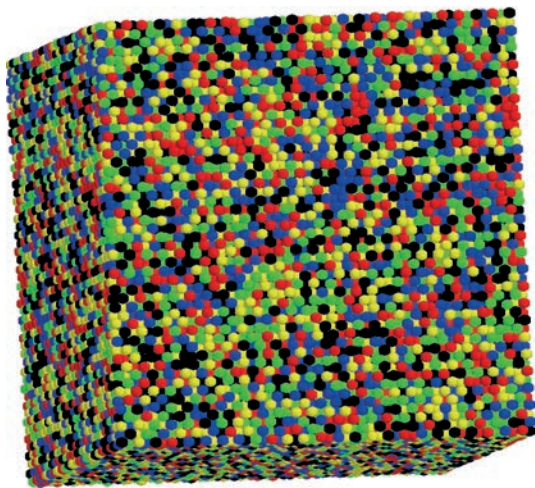


Рис. 1. Распределение атомов в кристаллите эквивалентного сплава CoNiCrFeMn после МД релаксации в течение 3×10^4 шагов при $T = 300$ К. Черным цветом выделены атомы Co, синим – Ni, зеленым – Cr, красным – Fe, желтым – Mn (on line).

мации [18]. Образование ближнего порядка в сплаве CoNiCrFeMn исследовано в [16] с использованием первопринципного МК-моделирования. Показано, что в ферромагнитном состоянии предпочтительным является образование пар атомов Cr–Cr и Cr–Mn в положении вторых соседей; CSRO такого типа должен предшествовать образованию топологического порядка $L1_2$. Однако, вследствие ограничений использованного подхода, в работе [16] не удалось изучить эволюцию CSRO в течение отжига. Поэтому актуальным является исследование CSRO в HEA CoNiCrFeMn методом атомистического МД/МК-моделирования.

Первопринципное моделирование позволяет достаточно надежно описать взаимодействие между атомами в многокомпонентном сплаве. Однако такой подход является весьма ресурсоемким и не может описать поведение большой системы в течение достаточно длительного времени. В настоящей работе с использованием комбинированного МД/МК-моделирования исследовано формирование CSRO в процессе отжига HEA CoNiCrFeMn эквивалентного состава, а также влияние CSRO на прочностные свойства рассматриваемого сплава.

МЕТОД

Моделирование структуры CoNiCrFeMn HEA проводили с использованием гибридного МД/МК-подхода, в котором (как и ранее в [19]) каждому шагу МК предшествовала МД-релаксация (50 МД-шагов), и вероятность атомного скачка определялась с учетом изменения энергии кристаллита при релаксации. Процедура МК проводилась следуя алгоритму Метрополиса, при кото-

ром осуществлялся обмен двух произвольно выбранных атомов сортов А и В. Обмен между атомами А и В выполнялся в последовательности Co–Cr, Co–Fe, Co–Ni, Co–Mn, Cr–Fe, Cr–Ni, Cr–Mn, Fe–Ni, Fe–Mn, Ni–Mn. Выполнялось 5000 обменов для каждой пары атомов данного сорта, после чего процесс повторялся в той же последовательности.

Для моделирования использовался пакет LAMMPS [20] и предложенные в [21] многочастичные MEAM (modified embedded-atom method) потенциалы межатомного взаимодействия. Модельный кристаллит, ограниченный плоскостями {001}, содержал 32×10^3 атомов и имел размер $20 \times 20 \times 20$ параметров решетки ($a = 3.59$ Å). В стартовой конфигурации атомы пяти сортов были случайно распределены по позициям ГЦК-решетки с концентрацией 20 ат. % для каждого элемента сплава. Сначала, для достижения равновесного состояния, осуществлялась МД релаксация при комнатной температуре в течение 50 пс (один шаг релаксации составлял 1 фс). Распределение атомов в кристаллите после МД релаксации показано на рис. 1.

Отжиг проводился при $T = 723$ К, с использованием изотермически–изобарического (NPT) ансамбля. Выбранная температура отжига соответствует использованной в эксперименте [7]. На различных стадиях отжига фиксировалось состояние сплава, анализировались степень CSRO или распада; вычислялась энергия декогезии сплава. Атомистическое моделирование процесса разрушения осуществлялось в хорошо апробированной методике жесткого сдвига без релаксации и с релаксацией [22].

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

В результате МД-релаксации стартовой конфигурации происходит лишь небольшое смещение атомов (менее $0.1 a$) от своего исходного положения. Чтобы охарактеризовать распределение атомов в исходном состоянии сплава были рассчитаны корреляционные функции $g(R)$ для различных пар атомов; некоторые из них приведены на рис. 2а.

Уширение пиков $g(R)$ обусловлено флуктуацией межатомных расстояний между различными парами атомов (R) и является характерной особенностью HEA. Наибольшее уширение пика $g(R)$ для пары Cr–Cr обусловлено, по-видимому, большим атомным радиусом Cr по сравнению с другими элементами. Смещение функции $g(R)$ для пары атомов Co–Mn влево, а пары атомов Ni–Mn вправо коррелирует с равновесными расстояниями для соответствующих бинарных систем, полученными при построении используемых MEAM-потенциалов [21]. На рис. 2 приведена

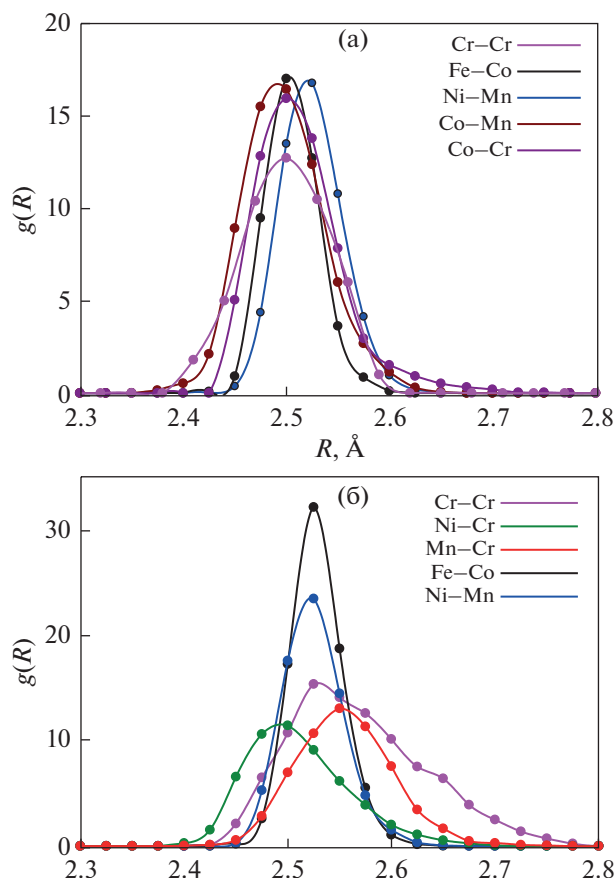


Рис. 2. Парные корреляционные функции $g(R)$ для атомов кристаллита вблизи первой координационной сферы после предварительной МД-релаксации при $T = 300$ К (а) и после завершения МД/МК-процедуры отжига при $T = 723$ К (б).

функция $g(R)$ на расстояниях, соответствующих первым ближайшим соседям; пики $g(R)$ для вторых и третьих соседей выглядят аналогично, но более уширены по сравнению с показанными на рис. 2.

С ростом числа шагов (рис. 3) МД/МК-процедуры, моделирующей процесс отжига сплава, энергия кристаллита понижается вследствие изменения параметров ближнего порядка, последовательные этапы формирования ближнего порядка для различных групп атомов обсуждаются ниже. На зависимости потенциальной энергии кристаллита E_{pot} от числа МД/МК-шагов N можно выделить две стадии: быстрого уменьшения E_{pot} в интервале малых времен отжига (I) и стадию II, на которой энергия $E_{\text{pot}}(N)$ изменяется относительно медленно.

Анализируя особенности распределения атомов в кристаллите в зависимости от времени выдержки, можно сделать вывод, что на стадии I происходит формирование CSRO, в то время как

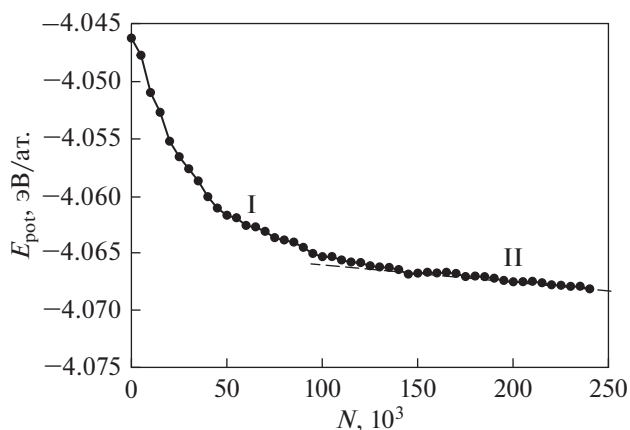


Рис. 3. Зависимость потенциальной энергии от числа МД/МК-шагов, $T = 723$ К.

на стадии II появляются и растут области с преобладанием атомов определенного сорта.

Чтобы охарактеризовать эти процессы мы вычислили параметры ближнего порядка Уоррена-Каули для многокомпонентного сплава [23]:

$$\alpha_i^{A,B} = 1 - \frac{N_i^{A,B}}{N_i C_A C_B}. \quad (1)$$

Здесь i — номер координационной сферы, $N_i^{A,B}$ — число атомов сорта В, находящихся на i -ой координационной сфере атома сорта А, N_i — координационное число, C_A , C_B — концентрация атомов сорта А и В.

На рис. 4 приведены значения параметров ближнего порядка для первой координационной сферы для пар различных и одноименных атомов, вычисленные после завершения стадии I (рис. 3). Отрицательные значения α_1 указывают на склонность к кластеризации вследствие притяжения атомов на первой координационной сфере, в то время как положительные значения α_1 свидетельствуют об отталкивании между атомами. Выраженная склонность к кластеризации ($\alpha_1 < 0$) наблюдается для пар атомов Cr—Cr, Fe—Co и Ni—Mn (рис. 4); противоположное поведение реализуется для пар атомов Co—Cr, Fe—Cr, Mn—Mn, для которых параметр α_1 большой и положительный.

На рис. 5 представлены CSRO параметры на первой координационной сфере в зависимости от числа МД/МК шагов для пар атомов в сплаве, для которых $\alpha_1 < 0$. Видно, что число пар атомов Cr—Cr, Fe—Co и Ni—Mn увеличивается существенно быстрее по сравнению с остальными. При этом величина α_1 для пар атомов Cr—Cr непрерывно уменьшается в течение всего времени моделирования. Это указывает на формирование обогащенных Cr областей, предшествующих образованию выделений.

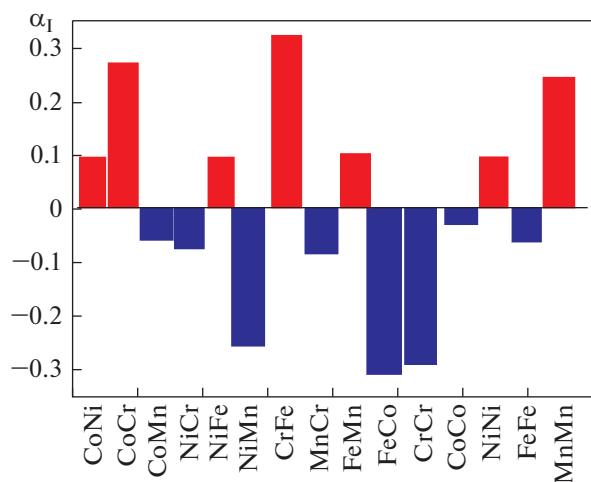


Рис. 4. Параметры ближнего порядка в конце стадии I для первой координационной сферы для различных пар атомов.

Аналогичное поведение демонстрирует параметр α_1 для пар атомов Fe—Co. В то же время для пар Ni—Mn величина α_1 быстро изменяется лишь первые 50×10^3 шагов и далее остается практически постоянной. Таким образом, образование выделений, обогащенных атомами Ni и Mn, является маловероятным.

Парные корреляционные функции $g(R)$ после завершения МД/МК-процедуры отжига для различных пар атомов, участвующих в формировании ближнего порядка, приведены на рис. 2б. Наблюдается существенное уширение пиков $g(R)$ для пар атомов Cr—Cr, Ni—Cr, Mn—Cr. Это свидетельствует о том, что образование CSRO с участием атомов Cr сопровождается увеличением искажений кристаллической решетки.

На рис. 6 показано распределение атомов в сечении кристаллита, толщиной два атомных слоя, в конце первой (а—г) и второй стадии (д—з). Для большей наглядности отдельно показаны группы атомов Cr, Ni—Mn, Ni—Mn—Cr, а также Fe—Co, то есть те, которые демонстрируют предпочтительное расположение на первой координационной сфере относительно друг друга ($\alpha_1 < 0$, рис. 5).

После завершения стадии I, через 75×10^3 МД/МК-шагов (рис. 6а—6г) формируются области с ближним порядком размером 2–4 параметра решетки. В распределении атомов Cr на данной стадии не видны какие-либо компактные области (рис. 6а). Мелкие фрагменты из атомов Ni и Mn (рис. 6б) объединены в более крупные и содержат уже три сорта атомов Ni, Mn и Cr (выделены штриховой линией на рис. 6в). На рис. 6г штриховой линией выделены области с ближним порядком, образованные атомами Fe—Co. Эти области, по-видимому, не связаны с другими, но образуют

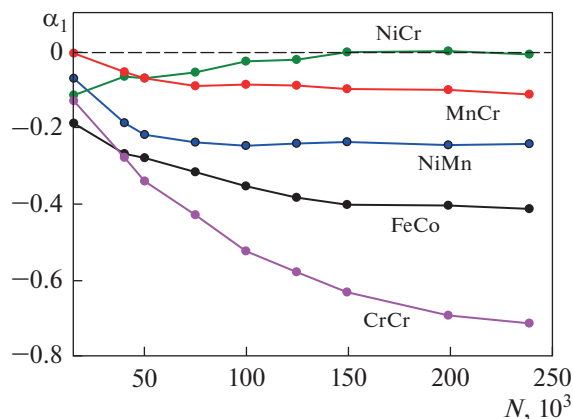


Рис. 5. Зависимость CSRO-параметров от числа МД/МК шагов для пар атомов, для которых $\alpha_1 < 0$.

длинные цепочки связанных между собой фрагментов.

На стадии II (рис. 6д—6з) через 240×10^3 МД/МК-шагов, начинают формироваться предвыделения фаз состава NiMnCr, что видно из образования пространственно выделенных областей, форма которых близка к сферической. На рис. 6ж штриховой линией выделен фрагмент, состоящий из трех сортов атомов Cr, Ni, Mn. Основу такого предвыделения составляют атомы Cr, а атомы Ni и Mn в основном декорируют его границы. Распределение атомов Fe и Co к концу стадии II характеризуется наличием ближнего порядка подобного тому, который наблюдается в конце стадии I.

Полученные результаты показывают, что в процессе отжига HEA CoNiCrFeMn эквивалентного состава в области умеренных температур формируется CSRO и образуются обогащенные Cr предвыделения, на границах которых располагаются атомы Ni и Mn. Появление таких предвыделений сопровождается увеличением искажений кристаллической решетки сплава.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изменение в распределении атомов в эквивалентном HEA CoNiCrFeMn в процессе отжига исследовано с использованием атомистического МД/МК-подхода, сочетающего молекулярную динамику и Монте-Карло моделирование. Показано, что формирование CSRO происходит уже после относительно коротких времен отжига (стадия I на рис. 3), что сопровождается быстрым изменением параметров Уорена—Каули α_1 (рис. 5, 6а—6г). Увеличение времени отжига (стадия II на рис. 3) приводит к образованию обогащенных Cr предвыделений (рис. 5, 6д—6з).

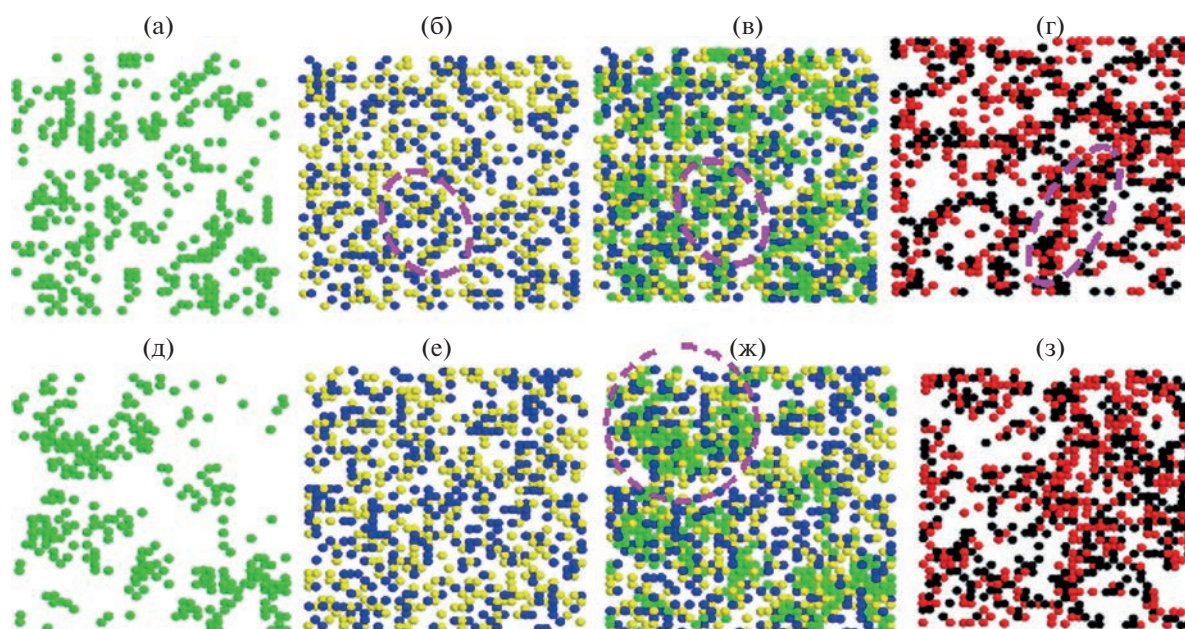


Рис. 6. Распределение атомов в двух слоях кристаллита эквиатомного сплава CoNiCrFeMn после (а–г) 75×10^3 шагов; (д–з) 240×10^3 шагов МД/МК-моделирования. Синие точки – атомы Ni (б, в, е, ж), желтые – Mn (б, в, е, ж), зеленые – Cr (а, в, д, ж), красные – Fe (г, з), черные – Co (г, з).

Параметры порядка на второй и более далеких координационных сферах оказались близкими к нулю в течение всего времени отжига, что свидетельствует об отсутствии тенденции к формированию дальнего порядка в условиях проведенного атомистического моделирования.

Из сопоставления рис. 2–5 видно, что при отжиге формируются области ближнего порядка на основе атомов Fe–Co или Ni–Mn–Cr, причем их образование происходит в значительной степени независимо. Длинные цепочки связанных между собой фрагментов из атомов Fe и Co формируются уже на ранней стадии (рис. 6г), сохраняются в течение всего времени отжига и лишь несколько увеличиваются в размере к концу II стадии (рис. 6з).

Более сложная картина наблюдается для областей, содержащих атомы Cr–Ni–Mn. Для пар атомов Cr–Cr, Ni–Mn, Ni–Cr параметры порядка $\alpha_1 < 0$, что свидетельствует о формировании кластеров, содержащих эти атомы (рис. 6б, 6в). Поскольку энергия Cr–Cr взаимодействия существенно больше, чем Cr–Ni и Cr–Mn, о чем свидетельствует параметр ближнего порядка на рис. 4, с увеличением времени отжига кластеризация атомов Cr становится доминирующей (рис. 5). В результате формируются обогащенные Cr области (рис. 6ж), а атомы Ni–Mn вытесняются на периферию этих областей. Это сопровождается увеличением искажений решетки сплава и приводит к размытию пиков парных корреляционных функций $g(R)$ атомных пар Cr–Cr, Ni–Cr,

Mn–Cr (рис. 26), формирующих кластер CrNiMn на поздних стадиях отжига.

Полученные результаты согласуются с выводами работы [17], в которой показано, что при отжиге среднеэнтропийного сплава NiCoCr преимущественно формируется Cr–Cr пары атомов. В [16] был сделан вывод, что предпочтительным является образование пар атомов Cr–Cr и Cr–Mn в положении вторых соседей, что обусловлено особенностями магнитного состояния сплава, не учитываемыми в настоящей работе.

Следует отметить, что использованная при МК-моделировании схема Метрополиса не позволяет в полной степени описать кинетику эволюции ближнего порядка. Тем не менее она надежно воспроизводит особенности CSRO (кластеризация Fe–Co и формирование обогащенных Cr предвыделений), появление которых следует ожидать на ранних стадиях отжига. Для выяснения возможности протекания распада в рассматриваемом сплаве требуются гораздо более длительные времена отжига, подобные тем, которые использовались в [8].

С целью оценить влияние CSRO на прочностные свойства, используя метод МД, мы провели расчет энергии декогезии, определяющей работу, необходимую для раскрытия трещины. В результате было установлено, что увеличение CSRO приводит к возрастанию энергии декогезии. Однако ее изменение оказалось невелико (около 3%) и поэтому не следует ожидать заметного воз-

действия CSRO на распространение трещины. Основное влияние CSRO на прочностные свойства HEA CoNiCrFeMn обусловлено, по-видимому, локальным изменением энергии дефекта упаковки [18, 24] и, следовательно, изменением подвижности дислокаций или склонности к двойникованию.

ВЫВОДЫ

Результаты атомистического МД/МК-моделирования эволюции распределения атомов разного сорта в эквиатомном HEA CoNiCrFeMn в процессе отжига при умеренной температуре ($T = 723$ К) и расчета параметров химического ближнего порядка позволяют сделать следующие выводы.

1. Уже на ранней стадии МД/МК-процедуры отжига формируются области ближнего порядка на основе атомов Fe–Co или Ni–Mn–Cr, причем их образование происходит в значительной степени независимо.

2. С увеличением времени отжига доминирующей становится кластеризация атомов Cr, формируются обогащенные Cr области, а атомы Ni–Mn вытесняются на их границы.

3. Цепочки связанных между собой фрагментов из атомов Fe и Co формируются уже на ранней стадии и сохраняются в течение всего времени отжига.

4. Следует ожидать, что формирующийся ближний порядок будет влиять на энергию дефекта упаковки и, тем самым, на прочностные свойства HEA CoNiCrFeMn.

Работа выполнена в рамках государственного задания по темам “Давление” № 122021000032-5 и “Структура” № 122021000033-2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P. Microstructures and properties of high-entropy alloys // *Prog. Mater. Sci.* 2014. V. 61. P. 1–93.
2. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // *Acta Mater.* 2017. V. 122. P. 448–511.
3. Tokarewicz M., Gradzka-Dahlke M. Review of Recent Research on AlCoCrFeNi High-Entropy Alloy // *Metals*. 2021. V. 11. P. 1302–1316.
4. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // *Mater. Sci. Eng. A*. 2004. V. 375–377. P. 213–218.
5. Otto F., Dlouhý A., Pradeep K.G., Kuběňová M., Raabe D., Eggeler G. Decomposition of the single-phase high-entropy alloy CrMnFeCoNi after prolonged anneals at intermediate temperatures // *Acta Materialia*. 2016. V. 112. P. 40–52.
6. Laurent-Brocq M., Akhatova A., Perrière L., Chebini S., Sauvage X., Leroy E., Champion Y. Insights into the phase diagram of the CrMnFeCoNi high entropy alloy // *Acta Mater.* 2015. V. 88. P. 355–365.
7. Schuh B., Mendez-Martin F., Volker B., George E.P., Clemenb H., Pippin R., Hohenwarter A. Mechanical properties, microstructure and thermal stability of a nanocrystalline CoCrFeMnNi high-entropy alloy after severe plastic deformation // *Acta Mater.* 2015. V. 96. P. 258–268.
8. Huang X., Liu L., Duan X., Liao W., Huang J., Sun H., Yu Y. Atomistic simulation of chemical short-range order in HfNbTaZr high entropy alloy based on a newly-developed interatomic potential // *Mater. Design*. 2021. V. 2021. P. 09560.
9. Antillon E., Woodward C., Rao S.I., Akdim B., Parthasarathy T.A. Chemical short-range order strengthening in a model FCC high entropy alloy // *Acta Mater.* 2020. V. 190. P. 29–42.
10. Jiana W.-R., Xieb Z., Xu S., Su Y., Yao X., Beyerlein I.J. Effects of lattice distortion and chemical short-range order on the mechanisms of deformation in medium entropy alloy CoCrNi // *Acta Mater.* 2020. V. 199. P. 352–369.
11. Xing B., Wang X., Bowman W.J., Cao P. Short-range order localizing diffusion in multi-principal element alloys // *Scripta Mater.* 2022. V. 210. P. 114450.
12. Zhang F.X., Zhao S., Jin K., Xue H., Velisa G., Bei H., Huang R., Ko J.Y.P., Pagan D.C., Neufeld J.C., Weber W.J., Zhang Y. Local Structure and Short-Range Order in a NiCoCr Solid Solution Alloy // *Phys. Rev. Lett.* 2017. V. 118. P. 205501.
13. Lei Z.F., Liu X.J., Wu Y., Qiao S., Zhu Guo-liang, Dong An-ping, Shu Da, Sun Bao-de Enhanced strength and ductility in a high-entropy alloy via ordered oxygen complexes // *Nature*. 2018. V. 563(7732). P. 546–550.
14. Ding Q.Q., Zhang Y., Chen X., Fu X., Chen D., Chen S., Gu L., Wei F., Bei H., Gao Y., Wen M., Li J., Zhang Z., Zhu T., O Ritchie R., Yu Q. Tuning element distribution, structure and properties by composition in high-entropy alloys // *Nature*. 2019. V. 574(7777). P. 223–227.
15. Ma Y., Wang Q., Li C., Santodonato L.J., Feyngenson M., Dong C., Liaw P.K. Chemical short-range orders and the induced structural transition in high-entropy alloys // *Scripta Mater.* 2018. V. 144. P. 64–68.
16. Mizuno M., Sugita K., Araki H. Prediction of short-range order in CrMnFeCoNi high-entropy alloy // *Results Phys.* 2022. V. 34. P. 105285.
17. Li Q.-J., Sheng H., Ma E. Strengthening in multi-principal element alloys with local-chemical-order roughened dislocation pathways // *Nature Comm.* 2019. V. 10. P. 3564. 11 p.
18. Hsieh K.-T., Lin Y.-Y., Lu C.-H., Yang J.-R., Liaw P.K., Kuo C.-L. Atomistic simulations of the face-centered-cubic-to-hexagonal-close-packed phase transformation in the equiatomic CoCrFeMnNi high entropy alloy under high compression // *Comp. Mater. Sci.* 2020. V. 184. P. 109864.
19. Карькина Л.Е., Карькин И.Н., Горностырев Ю. Н. Образование сегрегаций и нанофасетирование асимметричных специальных границ зерен в Al // *ФММ*. 2022. Т. 123. № 10. С. 1079–1084.

20. <http://lammps.sandia.gov/index.html>.
21. Choi W.-M., Kim Y., Seol D., Lee B.-J. Modified embedded-atom method interatomic potentials for the Co–Cr, Co–Fe, Co–Mn, Cr–Mn and Mn–Ni binary systems // *Comp. Mater. Sci.* 2017. V. 130. P. 121–129.
22. Zhang S., Kontsevoi O.Y., Freeman A.J., Olson G.B. First principles investigation of zinc-induced embrittlement in an aluminum grain boundary // *Acta Mater.* 2011. V. 59. P. 6155–6167.
23. de Fontaine D. The number of independent pair-correlation functions in multicomponent systems // *J. Appl. Crystall.* 1971. V. 4. № 1. P. 15–19.
24. Shuang S., Lu S., Zhang Bo, Bao Chen, Kan Q., Kang G., Zhang Xu. Effects of high entropy and twin boundary on the nanoindentation of CoCrNiFeMn high-entropy alloy: A molecular dynamics study // *Comp. Mater. Sci.* 2021. V. 195. P. 110495.

Formation of Chemical Short-Range Order in Equiatomic CoNiCrFeMn High-Entropy Alloy. Atomistic MD/MC Simulation

I. N. Karkin¹, L. E. Karkina¹, and Yu. N. Gornostyrev¹

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

*e-mail: lidiakarkina@gmail.com

Abstract—The formation of short-range order in the equiatomic high-entropy alloy (HEA) CoNiCrFeMn during annealing at moderate temperatures was studied using atomistic MD/MC simulation, including the exchange of atoms in the Monte Carlo (MC) scheme and the relaxation of its positions by the molecular dynamics (MD) method. It has been found that two types of chemical short range order (CSRO) regions are formed during annealing. One of them consist mainly of Fe and Co atoms, while others are enriched by Cr with Ni and Mn atoms at their boundaries. It is shown that the formation of short-range order includes several stages, the sequence of which is determined by the value of Cr–Cr, Fe–Co and Ni–Mn interatomic interactions.

Keywords: high-entropy alloys, short range order, atomistic modeling, decohesion

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.15–94.55:539.4.015

СТРУКТУРА И ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ МАРТЕНСИТНОСТАРЕЮЩИХ СТАЛЕЙ ПРИ ОДНОКРАТНОМ НАГРУЖЕНИИ

© 2023 г. Ю. Н. Симонов^а, М. Ю. Симонов^а, Ю. В. Калетина^б, А. Ю. Калетин^б, *

^аПермский национальный исследовательский политехнический университет,
Комсомольский просп., 29, Пермь, 614990 Россия

^бИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620990 Россия

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

Поступила в редакцию 03.07.2023 г.

После доработки 11.08.2023 г.

Принята к публикации 17.08.2023 г.

Исследовано влияние параметров структуры на прочность и трещиностойкость мартенситностареющих сталей при однократном нагружении. Установлено, что прирост прочности за счет дисперсионного упрочнения интерметаллидами в исследуемых сталях определяется содержанием титана и присутствием кобальта. Показано, что изменение трещиностойкости при однократном нагружении по мере повышения температуры отпуска имеет сложный характер. Установлено, что в отличие от динамической трещиностойкости, минимальный уровень характеристик статической трещиностойкости исследованных сталей соответствует максимуму прочности. Обсуждаются возможные причины такого изменения характеристик статической и динамической трещиностойкости.

Ключевые слова: мартенситностареющая сталь, зерно, пакет, интерметаллидные выделения: когерентные, некогерентные, прочность, трещиностойкость

DOI: 10.31857/S0015323023601228, EDN: REKETD

ВВЕДЕНИЕ

Разработанные во второй половине XX века мартенситностареющие стали (МСС), благодаря хорошему сочетанию характеристик прочности и надежности, нашли широкое применение в различных отраслях машиностроения. Несмотря на высокую стоимость, в последние годы МСС вновь приобретают все большую популярность, что объясняется непрерывным ужесточением требований к разрабатываемым деталям и конструкциям, в первую очередь, в области специального машиностроения, в связи с их эксплуатацией в условиях, граничащих с экстремальными.

Упрочнение МСС достигается в два этапа: получение структуры практически безуглеродистого мартенсита на этапе закалки, которая реализуется при любых скоростях охлаждения из аустенитной области, и дисперсионное упрочнение интерметаллидными наночастицами полученного при закалке мартенсита в процессе последующего отпуска (старения).

Отпуск мартенсита в МСС на Fe–Ni, Fe–Ni–Co и Fe–Ni–Cr основе проводят в интервале температур 300–650°C при дополнительном легировании титаном, алюминием, ванадием, ниобием и другими элементами [1]. Большое влияние на степень упрочнения МСС оказывает ко-

бальт, который уменьшает растворимость легирующих элементов в α -железе, вследствие чего увеличивается объемная доля выделений упрочняющих фаз [2]. Кроме того, упрочнение при легировании кобальтом может быть обусловлено появлением ближнего порядка между атомами железа и кобальта.

Анализ результатов калориметрических исследований показывает [2], что в большинстве МСС наблюдаются два минимума теплоемкости, что свидетельствует о двухстадийности процессов выделения упрочняющих фаз в этих сталях. На первой стадии (300–420°C) происходит формирование субмикрообластей (кластеров), обогащенных атомами легирующих элементов. Результаты исследований, проведенных методом ядерного гамма-резонанса, говорят о том, что в кластерах может наблюдаться упорядочение в расположении атомов [3]. На второй стадии (440–560°C) происходит образование интерметаллидных фаз. При отпуске большинства МСС формируются интерметаллиды на основе никеля: Ni₃Ti, Ni₃Al, Ni₃V, Ni₃Nb и др. В процессе низкотемпературного отпуска в Fe–Ni–Mo, Fe–Ni–W МСС образуются метастабильные фазы Ni₃Mo, Ni₃W и стабильные фазы Лавеса Fe₂Mo, Fe₂W [3].

Таблица 1. Химический состав исследуемых сталей

Содержание элементов, % мас.										
C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Co	Mo	Ti	Al
03X11H10M2T-BД (ЭП-678)										
0.035	0.18	0.11	0.006	0.006	10.8	9.5	—	1.90	0.71	0.09
03X11H10M2T1-BД (ЭП-679)										
0.026	0.12	0.14	0.003	0.005	10.5	9.8	—	1.87	1.03	0.08
03H18K9M5T (МС-200)										
0.0090	0.03	0.03	0.004	0.007	—	18.3	8.9	5.1	0.68	0.06
03X10K10H8M5T (ЗИ-127)										
0.0045	0.08	0.06	0.0035	0.0050	9.76	8.85	10.2	4.98	0.28	0.04

При отпуске МСС, содержащих в своем составе 8–11% хрома, наряду с выделением интерметаллидных фаз может происходить расслоение α -твердого раствора с образованием зон, обогащенных хромом.

Мартенсит свежезакаленных МСС, в отличие от мартенсита среднеуглеродистых легированных сталей, обладает относительно низким уровнем прочности ($\sigma_{0.2} = 800\text{--}1000$ МПа), но в то же время высокой пластичностью и ударной вязкостью ($KCU = 1.5\text{--}3.0$ МДж/м²), а также низким коэффициентом деформационного упрочнения. Это позволяет деформировать МСС в холодном состоянии с высокими степенями обжатия (более 90%). Предел прочности отпущенных МСС может достигать 1400–2800 МПа, при этом ударная вязкость остается на высоком уровне: $KCU = 0.3\text{--}0.8$ МДж/м² [3].

Исследованию влияния режимов термической обработки на изменение характеристик механических свойств МСС посвящено достаточно большое количество работ [4–24]. Однако, как показал анализ литературных данных, число работ, посвященных влиянию структурных факторов на трещиностойкость МСС, ограничено. В то же время необходимо отметить, что изменение характеристик трещиностойкости МСС имеет ряд особенностей, которые нужно учитывать при назначении режимов термической обработки и конкретных условий работы тех или иных деталей и конструкций, изготовленных из МСС.

Большинство исследований выполнено на стали 03H18K9M5T или близких к ней по составу. В то же время структурные аспекты трещиностойкости другой группы МСС — экономно-леги-

рованных нержавеющей МСС, легированных хромом, типа 03X11H10M2T, изучены недостаточно.

В связи со всем сказанным, целью данной работы является исследование изменения характеристик трещиностойкости при однократном нагружении Fe–Ni–Cr и Fe–Ni–Co мартенситно-стареющих сталей.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследовали четыре мартенситностаеющие стали: 03X11H10M2T (ЭП-678), 03X11H10M2T1 (ЭП-679), 03H18K9M5T (МС-200) и 03X10K10H8M5T (ЗИ-127). Химический состав исследуемых сталей приведен в табл. 1.

Промышленные слитки подвергали горячей ковке, затем из поковок вырезали темплеты для исследований. Закалку темплетов проводили в воде от температур 820, 920, 1000, 1100 и 1200°C, время выдержки при температуре нагрева под закалку составило 1ч. Закаленные образцы отпускали при температурах 300–580°C с выдержкой в течение 3 ч.

Исследования микроструктуры проводили на микроскопе Olympus, GX-51 при увеличениях 500–1000 крат, для статистической обработки изображений использовали систему обработки микроскопической информации SIAMS-700. Для исследования тонкой структуры использовали трансмиссионный электронный микроскоп JEM-200CX, исследования проводили при ускоряющем напряжении 160 кВ, тонкие фольги готовили в фосфорнохромовом электролите.

Исследование микромеханизмов разрушения проводили на сканирующем электронном микро-

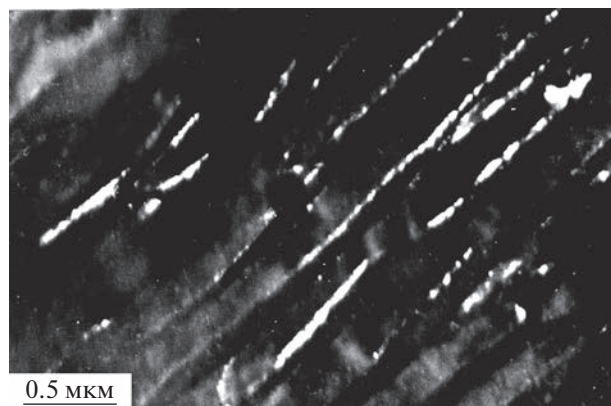


Рис. 1. Остаточный аустенит в структуре стали ЭП-678 после закалки от 920°C в воде: темнопольное изображение в рефлексе 200_a.

скопе FEI Phenom World, G2 ProX при ускоряющем напряжении 15 кВ и увеличениях 1500–15000 крат.

Стандартные механические характеристики при растяжении (σ_B , $\sigma_{0.2}$, σ , ψ) определяли на образцах с диаметром рабочей части 5 мм согласно ГОСТ 1497–84 на испытательной машине Instron-SATEC 300 LX. Ударную вязкость (KCU и KCT) определяли на образцах тип 1 и тип 15 (ГОСТ 9454–78) на маятниковом копре ТЕ

Таблица 2. Влияние температуры нагрева под закалку на размерные параметры микроструктуры стали ЭП-678

Параметр структуры	Температура нагрева под закалку, °C			
	920	1000	1100	1200
d_3 , мкм	19	31	44	131
S_d , мкм ²	12	15	19	49
l_a/l_b , мкм	12/17	15/30	19/45	36/85
S_{la}/S_{lb} , мкм ²	5/12	6/12	8/16	13/28
Δ_{la}/Δ_{lb} , мкм	0.38/0.85	0.46/0.94	0.57/1.12	0.98/2.17
l , мкм	14.5	22.5	32.0	60.5
b , мкм	0.24	0.29	0.39	0.50
S_b , мкм ²	0.14	0.16	0.21	0.28
Δ_b , мкм	0.01	0.01	0.02	0.02
n	50	50	50	70

Примечание: d_3 — средний размер аустенитных зерен; l (l_a/l_b) — средний (продольный/поперечный) размер мартенситных пакетов; b — средний поперечный размер реек; n — минимальное число реек в пакете; S — дисперсия; Δ — доверительный интервал при $P = 0.95$.

JB-300B. Значение характеристики в каждом случае определяли как среднее арифметическое результатов испытаний 3–5 образцов. Уровень статической трещиностойкости оценивали по характеристикам вязкости разрушения и предела трещиностойкости, определяемым в соответствии с требованиями ГОСТ 25.506–85 на образцах $62.5 \times 60 \times 10$ мм, относительная длина трещины $\lambda = 0.5$, испытания на внецентренное растяжение.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование влияния размерных параметров структуры на прочность и трещиностойкость МСС

В закаленном состоянии все стали имеют структуру пакетного (реечного, дислокационного, массивного, высокотемпературного) мартенсита.

Исследование влияния размерных параметров структуры пакетного мартенсита на характеристики прочности и трещиностойкости МСС выполнены на примере стали ЭП-678.

Количество остаточного аустенита в этой стали не превышает 1–3% после закалки от температур 900–950°C и 5–6% после закалки от температуры 1200°C. Остаточный аустенит в закаленных сталях располагается в виде тонких прослоек вдоль границ реек мартенсита (рис. 1).

Повышение температуры нагрева под закалку приводит к укрупнению элементов микроструктуры. Для стали ЭП-678 средний размер бывших зерен аустенита при повышении температуры нагрева под закалку с 920 до 1200°C увеличивается с 19 до 131 мкм, средний поперечный размер пакетов — с 12 до 36 мкм, средний продольный размер пакетов — с 17 до 85 мкм, средний поперечный размер мартенситных реек — с 0.24 до 0.5 мкм (табл. 2). Таким образом, при повышении температуры нагрева под закалку наиболее интенсивно растут зерна аустенита (примерно в 7 раз), мартенситные пакеты укрупняются примерно в 3.5 раза, а толщина мартенситных реек возрастает примерно в 2 раза. Анализ статистических данных показал, что до температуры нагрева под закалку 1100°C средние размеры зерен и пакетов связаны соотношением $d_3 \approx 1.5l$, в пакет собрано примерно 50 реек, а при температуре 1200°C $d_3 \approx 2l$, а в пакет укладывается более 70 реек.

Во всех исследованных МСС в интервале температур 900–1000°C размеры зерен аустенита близки. При более высоких температурах нагрева (1000–1200°C) наименьшую склонность к росту зерна имеет сталь ЗИ-127, а наибольшую — сталь МС-200.

Существенное увеличение размеров зерен аустенита и мартенситных пакетов при повыше-

нии температуры нагрева под закалку с 920 до 1200°C практически не влияет на уровень сопротивления пластической деформации стали ЭП-678 — различия в уровне предела текучести не превышают 10–30 МПа, и существенно снижает уровень динамической трещиностойкости (ДТ): независимо от режима последующего отпуска K_{CT} снижается на 20–30% (табл. 3).

Иначе ведут себя при перегреве МСС характеристики статической трещиностойкости (СТ), которые, независимо от режима последующего отпуска, увеличиваются на 10–15%, причем, чем выше уровень прочности и чем ниже абсолютный уровень СТ, тем заметнее увеличение СТ в результате укрупнения элементов структуры (см. табл. 3).

Скорее всего, это связано с тем, что при повышении температуры нагрева под закалку одновременно с ростом элементов микроструктуры происходит так называемое “рафинирование” межзеренных границ: зернограницные неметаллические включения и частицы вторых фаз растворяются в аустените, а далее происходит диффузия атомов в тело зерна.

Не исключено, что микропластической деформации “очищенных” межзеренных границ крупнозернистой МСС может способствовать и изменившееся соотношение между размером аустенитного зерна и размером зоны пластической деформации (ЗПД). Расчет, проведенный по формуле [4]:

$$r_{ЗПД} = 1/6\pi(K_{1c}/s_{0.2})^2,$$

показал, что после закалки стали ЭП-678 с 920°C $r_{ЗПД} = 100$ мкм. Поскольку средний размер бывших зерен аустенита после закалки с 920°C равен 19 мкм и в размер ЗПД укладывается примерно 5 зерен, можно полагать, что процесс пластической деформации в случае мелкозернистой структуры охватывает целый конгломерат зерен. После закалки с 1200°C средний размер аустенитного зерна равен 131 мкм, а $r_{ЗПД} = 130$ мкм, т.е. размер ЗПД соизмерим с размером зерна и процесс пластической деформации происходит в объеме одного зерна.

Изменение структуры при отпуске МСС

Отпуск исследуемых сталей при температурах до 440°C включительно не приводит к видимым изменениям в структуре. Однако исследование стали ЭП-678, проведенное физическими методами, показало, что, начиная с температур отпуска 370–380°C, наблюдается резкое снижение удельного электросопротивления, свидетельствующее о существенном обеднении твердого раствора (рис. 2а). При этих же температурах реализуется закрепление дислокаций, которое прояв-

Таблица 3. Влияние размерных параметров структуры на прочность и трещиностойкость стали ЭП-678

Температура закалки, °C	d_3 , мкм	$\sigma_{0.2}$, МПа	K_{CT} , МДж/м ²	K_{1c}/I_c , МПа м ^{1/2}
Отпуск 300°C				
920	19	910	0.48	—/138
1200	131	900	0.37	—/141
Отпуск 500°C				
920	19.0	1380	0.23	88/102
1200	131	1350	0.15	99/111
Отпуск 300 + отпуск 500°C				
920	19.0	1450	0.17	70/77
1200	131	1430	0.13	83/88

Примечание: K_{1c} — критическое значение K при плоскореформированном состоянии, I_c — предел трещиностойкости.

ляется в скачкообразном уменьшении тангенса угла наклона амплитудно-зависимого участка кривой внутреннего трения (рис. 2б).

Проведенный комплекс исследований позволяет утверждать, что в интервале температур отпуска 370–440°C в МСС типа ЭП-678 происходит формирование промежуточной интерметаллидной фазы, когерентной матрице. Полагают, что это кубическая фаза β -Ni₃Ti [4].

При более высоких температурах отпуска (500–530°C) внутри кристаллов-реек наблюдаются столбчатые выделения длиной ≈ 0.1 мкм и диаметром ≈ 0.03 мкм (рис. 3а, 3б) фазы Ni₃Ti. Дальнейшее повышение температуры отпуска до 580°C активизирует процессы коагуляции, поэтому плотность выделений уменьшается, а их размеры увеличиваются: длина ≈ 0.2 мкм, диаметр ≈ 0.07 мкм (рис. 3в, 3г). Заметное увеличение среднего поперечного размера кристаллов-реек, наблюдаемое при температурах отпуска выше 500°C (табл. 4), может свидетельствовать о стабильности субструктуры мартенсита до 500°C включительно.

Изменение прочности и трещиностойкости МСС в процессе отпуска

Непосредственно после закалки практически все МСС имеют примерно одинаковый уровень прочности ($\sigma_B = 1000$ –1100 МПа, $\sigma_{0.2} = 900$ –1000 МПа), который обусловлен формированием в результате закалки структуры практически безуглеродистого пакетного мартенсита.

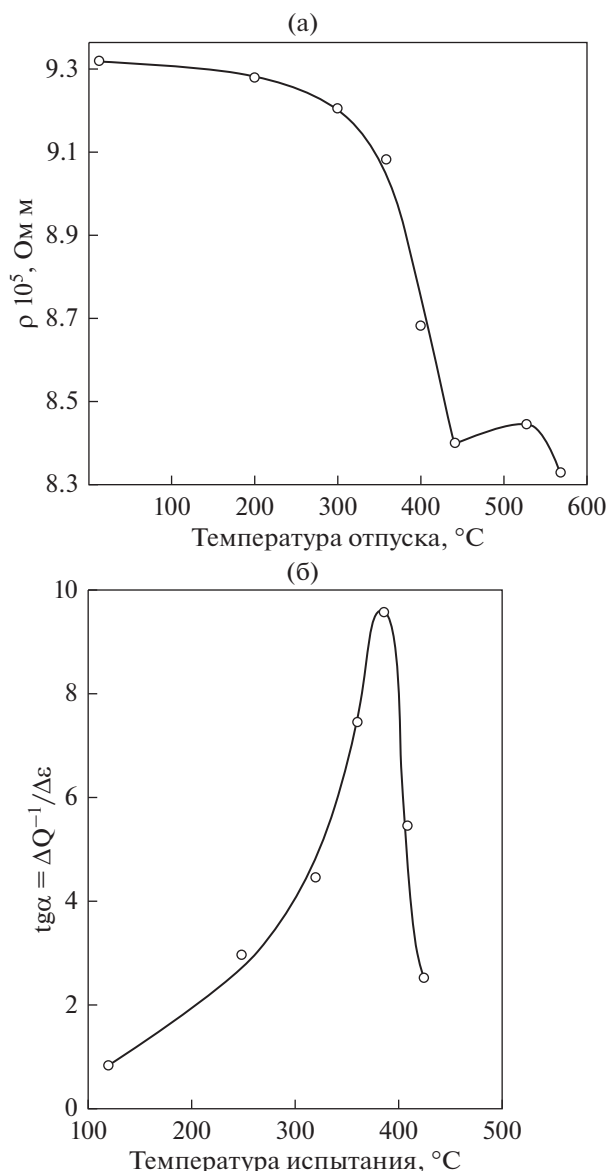


Рис. 2. Зависимость удельного электросопротивления (а) и тангенса угла наклона амплитуднозависимого участка кривой внутреннего трения (б) от температуры отпуска стали ЭП-678. Измерение удельного электросопротивления проводили при 20°C, внутреннего трения — при температуре отпуска [24].

В ходе отпуска при температурах до 300–350°C прочность МСС изменяется незначительно. При более высоких температурах отпуска прочность МСС определяется процессами дисперсионного упрочнения и меняется экстремально с максимумом при температурах 480–500°C (табл. 5). Прирост прочности за счет дисперсионного упрочнения интерметаллидами в исследуемых сталях определяется содержанием титана и присутствием кобальта. Увеличение содержания титана с

0.5–0.75 до 1.0–1.5% (стали ЭП-678 и ЭП-679) приводит к повышению прочности после отпуска при 500°C на 300–350 МПа (табл. 5). Легирование МСС кобальтом в количестве 9–10% при содержании титана 0.5–0.7% способствует еще большему увеличению прочности: в стали МС-200 после отпуска на максимальную прочность значения предела прочности достигают 2080–2100 МПа, а в стали ЗИ-127 предел прочности составляет 1800 МПа при значительно меньшем содержании титана: 0.2–0.3% (см. табл. 1, табл. 5).

Таким образом, уровень прочности наиболее широко применяемых МСС можно изменять от 1000 до более, чем 2000 МПа.

Изменение динамической трещиностойкости МСС, в которых основной упрочняющей фазой является фаза Ni_3Ti , имеет одну характерную особенность, а именно: резкое снижение $K_{\text{СТ}}$ после отпуска при 430–440°C (см. табл. 5). В результате, минимум $K_{\text{СТ}}$ не совпадает по температуре с максимумом прочности, который наблюдали после отпуска при 480–500°C.

Характеристики статической трещиностойкости стали ЭП-678 после отпуска при температурах до 440°C увеличиваются и после отпуска при 440°C достигают максимальных значений; затем в интервале 440–500°C происходит их снижение до минимального уровня; при дальнейшем повышении температуры отпуска до 560°C СТ повышается (рис. 4). Изменение СТ стали МС-200 имеет такой же характер. Таким образом, в отличие от $K_{\text{СТ}}$, минимальный уровень характеристик СТ МСС соответствует максимуму прочности. Заслуживает внимания и то, что в результате отпуска на максимальную прочность и при более высоких температурах отпуска характеристики СТ более прочной МСС (МС-200) становятся выше, чем у стали ЭП-678. По-видимому, это связано с тем, что во всех МСС реализуются схожие условия старта трещины: по данным [3], в МСС за зоной усталости (трещина — инициатор) всегда следует зона вытяжки и первый хрупкий микропроскок трещины — так называемый *pop-in*.

Таблица 4. Изменение поперечного размера кристаллов-реек мартенсита стали ЭП-678 при отпуске (температура закалки 920°C)

Температура отпуска, °C	Размерные параметры реек		
	b , мкм	S_b , мкм ²	$\pm \Delta b$, мкм
Без отпуска	0.24	0.14	0.01
300	0.26	0.14	0.01
440	0.27	0.14	0.02
500	0.29	0.16	0.01
560	0.36	0.16	0.02

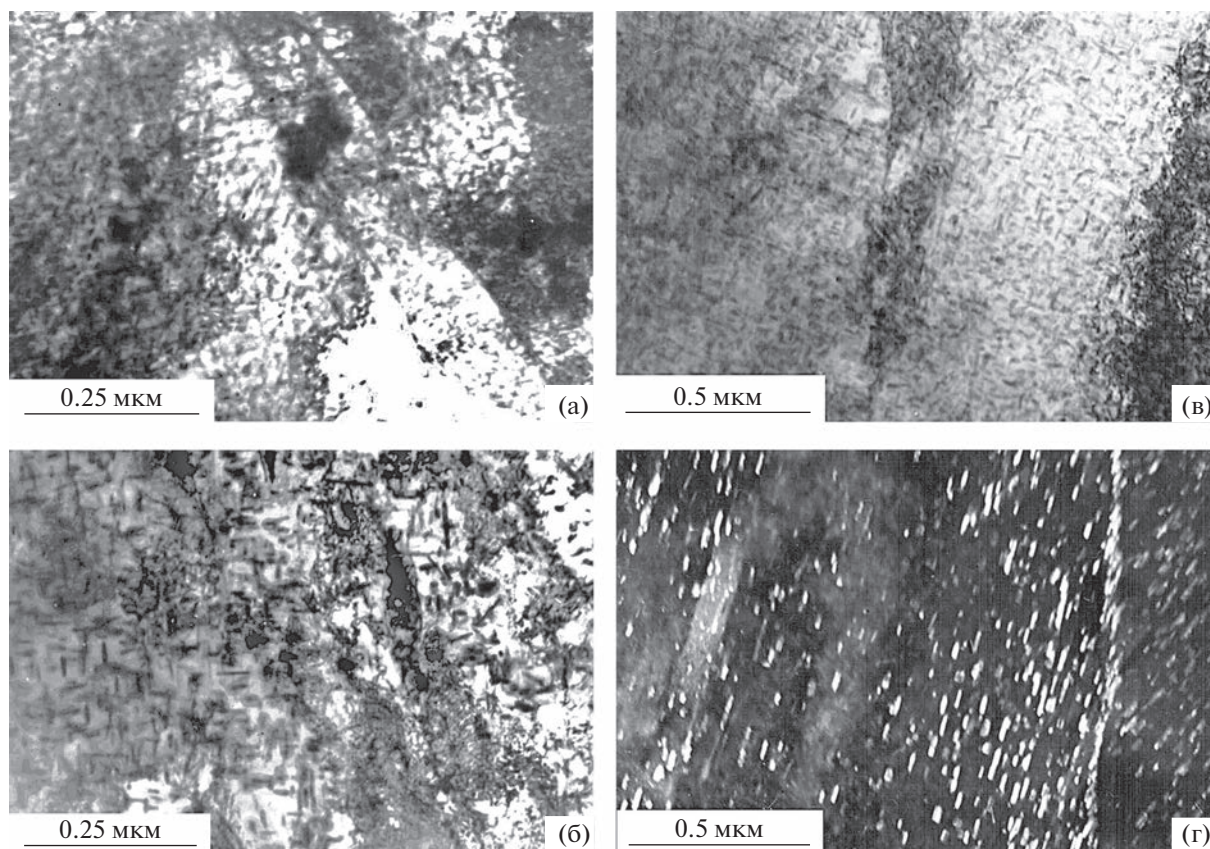


Рис. 3. Тонкая структура стали ЭП-678 после закалки с 920°C и трехчасового отпуска при 500 (а), 530°C (б) и 580°C (в, г); а–в — светлое поле, г — темное поле в рефлексе фазы старения.

В таких условиях более высокой СТ обладает материал с более высоким уровнем сопротивления пластической деформации. Совместный анализ изменения структуры, прочности, а также статической и динамической трещиностойкости МСС в процессе отпуска позволил выявить весьма интересную особенность: максимальный уровень характеристик СТ соответствует минимуму ДТ и оба эти экстремума не соответствуют максимуму прочности.

Главной причиной такого специфического характера изменения прочности и трещиностойкости, на наш взгляд, является присутствие в структуре МСС при разных температурах отпуска различных типов выделений. Если при температурах отпуска 400–450°C в структуре МСС присутствуют только когерентные выделения, то при более высоких температурах отпуска (460–560°C) доминируют некогерентные дисперсные фазы.

При наличии когерентных выделений пластическая деформация, проходящая по механизму перерезания, локализуется в очень небольшом числе плоскостей скольжения той единственной системы скольжения, по которой и происходит перерезание. Другими словами, реализуется слу-

чай так называемого “грубого скольжения” [5, 6]. Высокие скорости деформации, которые характерны для динамических испытаний, еще более

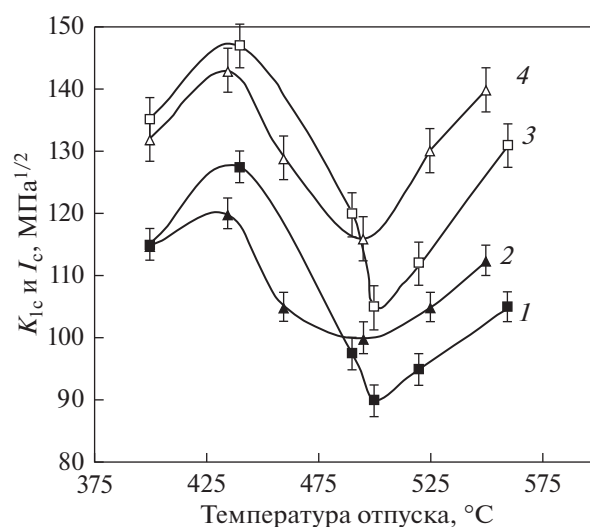


Рис. 4. Влияние температуры отпуска на вязкость разрушения (1, 2) и предел трещиностойкости (3, 4) сталей ЭП-678 (1, 3) и МС-200 (2, 4).

Таблица 5. Характеристики прочности, пластичности, ударной вязкости и динамической трещиностойкости мартенситностареющих сталей в зависимости от температуры отпуска

Марка стали, режим термообработки	Механические свойства				
	σ_B , МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	δ , %	ψ , %	KCU/KCT, МДж/м ²
ЭП-678, закалка 920°C	980	870	8.0	64	1.58/0.71
зак. + отп. 300°C	1050	910	9.0	56	1.12/0.48
зак. + отп. 440°C	1370	1230	6.0	40	3.10/0.12
зак. + отп. 500°C	1420	1380	5.5	30	4.43/0.23
зак. + отп. 560°C	1110	1000	11.0	49	9.88/0.41
ЭП-679, закалка 920°C	1050	890	8.0	63	—/—
зак. + отп. 300°C	1130	1040	7.0	51	—/—
зак. + отп. 440°C	1680	1450	7.0	32	—/0.10
зак. + отп. 500°C	1760	1690	5.0	28	—/0.14
зак. + отп. 560°C	1380	1150	7.0	40	—/0.24
МС-200, закалка 820°C	1100	1020	—	—	—
зак. + отп. 400°C	1770	1690	6.5	36	0.7/0.44
зак. + отп. 430°C	1900	1840	5.0	28	0.68/0.11
зак. + отп. 460°C	2040	1980	4.5	25	0.62/0.16
зак. + отп. 490°C	2100	2060	4.0	21	0.48/0.20
зак. + отп. 550°C	1750	1650	7.0	42	0.52/0.27
ЗИ-127, зак. 950 + отп. 500°C	1810	1785	5.0	37	—/—
зак. 950 + отп. 530°C	1780	1690	6.0	40	0.82/0.38
зак. 950 + отп. 560°C	1650	1490	9.0	45	0.73/0.32

усиливают эффект локализации. Все это приводит к быстрому формированию мощных дислокационных скоплений, и поле напряжений в голове скопления оказывается достаточным для инициации хрупкого разрушения.

В процессе испытаний на СТ вследствие малой скорости деформации эффект локализации пластической деформации проявляется в значительно меньшей степени, поэтому трещина вынуждена подрастать по вязкому микромеханизму.

При замене когерентных выделений некогерентными меняется и механизм преодоления выделений дислокациями: дислокации обходят, а не перерезают некогерентные выделения. Эффект локализации пластической деформации отсутствует, благодаря работе многих систем скольжения и, как следствие, уменьшается вероятность хрупкого разрушения при динамических испытаниях.

При статических испытаниях одновременная работа нескольких систем скольжения приводит

к быстрому достижению критического значения эффективного межчастичного расстояния, при котором перестает работать механизм огибания дислокациями некогерентных выделений. В этих условиях вероятность хрупких микропроскоков трещины увеличивается, что и приводит к снижению статической трещиностойкости.

На рис. 5а, 5б представлены зависимости относительного сужения, а также характеристик статической трещиностойкости от уровня сопротивления пластической деформации, который в данном случае характеризуется уровнем предела текучести. Очевидно, что относительное сужение, которое характеризует возможности пластической деформации металлического материала в условиях сложнапряженного состояния, при повышении предела текучести меняется традиционно, т.е. — уменьшается. Однако изменение характеристик СТ носит экстремальный характер с максимумом при уровне предела текучести примерно 1200–1300 МПа. Это еще раз доказывает,

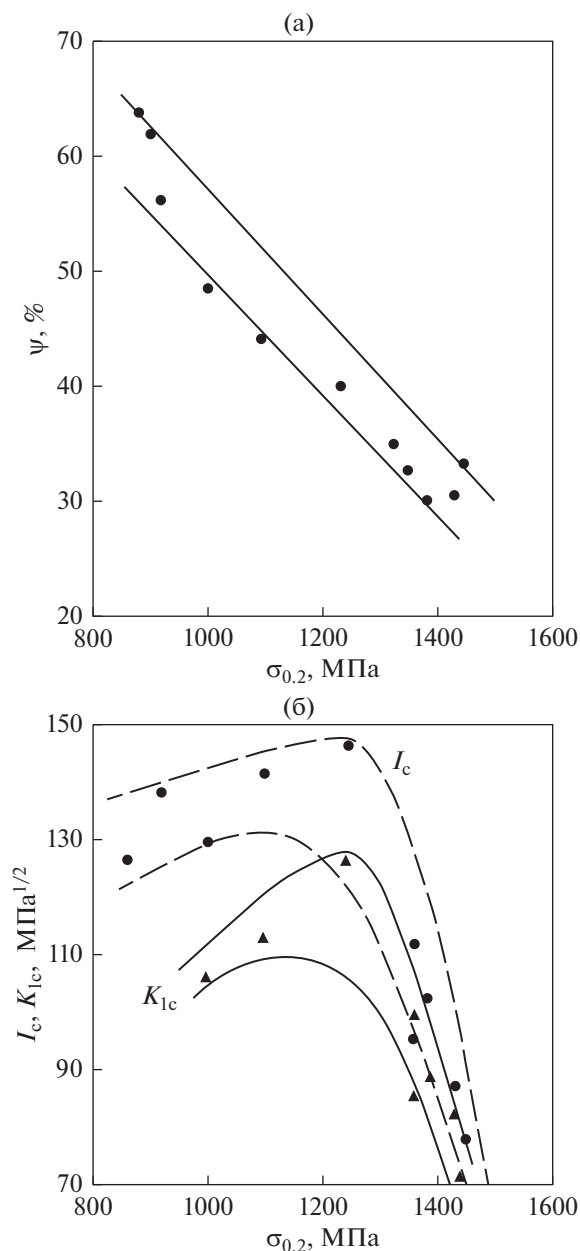


Рис. 5. Взаимосвязь относительного сужения (а) и характеристик статической трещиностойкости (б) и предела текучести стали ЭП-678.

что для каждого класса сталей можно подобрать такой уровень прочности, который будет обеспечивать максимальную статическую трещиностойкость.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что прирост прочности за счет дисперсионного упрочнения интерметаллидами в мартенситносталях Fe–Ni–Cr и Fe–Ni–Co определяется содержанием титана и при-

сутствием кобальта. Показано, что увеличение содержания титана с 0.5–0.7 (сталь ЭП-678) до 1.1–1.5% (сталь ЭП-679) приводит к повышению прочности после отпуска при 500°C на 300–350 МПа. Легирование МСС кобальтом в количестве 9–10% при содержании титана 0.5–0.7% способствует еще большему увеличению прочности: в стали МС-200 после отпуска на максимальную прочность значения предела прочности достигают 2080–2100 МПа, а в стали ЗИ-127, с более высоким содержанием кобальта, предел прочности составляет 1800 МПа при значительно меньшем содержании титана.

Показано, что увеличение размеров зерен аустенита и мартенситных пакетов при повышении температуры нагрева под закалку с 920 до 1200°C практически не влияет на уровень прочности МСС ЭП-678 и оказывает сложное влияние на характеристики трещиностойкости при однократном нагружении: уровень динамической трещиностойкости, независимо от режима последующего отпуска, снижается на 20–30%, а статическая трещиностойкость увеличивается на 10–15%. Следует отметить, что, чем выше уровень прочности и чем ниже абсолютный уровень статической трещиностойкости, тем заметнее увеличение статической трещиностойкости в результате укрупнения элементов структуры.

Показано, что, по мере повышения температуры отпуска, изменение трещиностойкости исследованных сталей имеет сложный характер: динамическая трещиностойкость в закаленном состоянии максимальна, затем, после отпуска при 430–440°C она резко падает и достигает минимальных значений. В результате, минимум динамической трещиностойкости не совпадает по температуре с максимумом прочности, который во всех исследованных сталях наблюдали после отпуска при 480–500°C.

Характеристики статической трещиностойкости сталей ЭП-678 и МС-200 в результате отпуска при температурах до 440°C увеличиваются и после отпуска при 440°C достигают максимальных значений; затем в интервале 440–500°C происходит их снижение до минимального уровня при температуре 490–500°C; при дальнейшем повышении температуры отпуска до 560°C СТ стали ЭП-678 повышается. В отличие от динамической трещиностойкости минимальный уровень характеристик статической трещиностойкости МСС соответствует максимуму прочности.

Таким образом, совместный анализ изменения прочности, а также статической и динамической трещиностойкости исследованных сталей в процессе отпуска показал, что максимальный уровень характеристик СТ соответствует минимуму ДТ и оба эти экстремума не соответствуют максимуму прочности.

Показано, что главной причиной такого сложного изменения трещиностойкости является смена типа интерметаллидных выделений с когерентных при температурах отпуска до 440–450°C на некогерентные при более высоких температурах отпуска.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Пермского края в рамках научно-го проекта С 26/513 и в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (темы “Структура” г.р. № 122021000033-2 и “Давление” г.р. № 122021000032-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перкас М.Д., Кардонский В.М. Высокопрочные мартенситностареющие стали. М.: Металлургия, 1970. 224 с.
2. Перкас М.Д., Еднерал А.Ф., Зайцева Р.Д., Жуков О.П., Русаненко В.В. О роли кобальта в упрочнении мартенситностареющих сталей // ФММ. 1984. Т. 57. № 2. С. 310–318.
3. Еднерал А.Ф., Кардонский В.М., Перкас М.Д. Структурные изменения при старении безуглеродистых мартенситностареющих сталей // Несовершенства кристаллического строения и мартенситные превращения: Сб. научн. тр. М.: Наука, 1979. С. 18–43.
4. Зайцева Р.Д., Перкас М.Д. Факторы, влияющие на пластичность и вязкость мартенситностареющих сталей // Митом. 1975. № 9. С. 2–11.
5. Счастливцев В.М., Калетина Ю.В., Калетин А.Ю., Яковлева И.Л. Влияние термообработки на механические и усталостные свойства мартенситностареющих сталей // ФММ. 1992. № 1. С. 111–120.
6. Счастливцев В.М., Калетина Ю.В., Калетин А.Ю., Филиппов А.М. Стабильность двухфазной ($\alpha + \gamma$)-структуры мартенситностареющих сталей при различных видах разрушения // ФММ. 1993. Т. 75. Вып. 3. С. 129–137.
7. Гладковский С.В., Филиппов А.М., Калетин А.Ю., Калетина Ю.В., Счастливцев В.М., Симонов Ю.Н. Влияние режимов аустенитизации на механические характеристики и особенности разрушения мартенситностареющих сталей // ФММ. 1994. Т. 78. Вып. 2. С. 159–169.
8. Гладковский С.В., Калетина Ю.В., Филиппов А.М., Калетин А.Ю., Счастливцев В.М., Ишина Е.А., Веселов И.Н. Метастабильный аустенит как фактор повышения конструктивной прочности мартенситностареющих сталей // ФММ. 1999. Т. 87. № 3. С. 86–96.
9. He Y., Yang K., Sha W., Cleland D.J. Microstructure and mechanical properties of a 2000 MPa Co-free maraging steel after aging at 753 K // Metall. Mater. Trans. A. 2004. V. 35. № 9. P. 2747–2755.
10. He Y., Yang K., Liu K., Sha W., Guo Z. Age hardening and mechanical properties of a 2400 MPa grade cobalt-free maraging steel // Metall. Mater. Trans. A. 2006. V. 37. P. 1107–1116.
11. Tariq F., Naz N., Baloch R. A. Effect of cycling aging on mechanical properties and microstructure of maraging steel 250 // Journal of Materials engineering and performance (JMEP). 2010. V. 19. P. 1005–1014.
12. Leitner H., Schober M., Schnitzer R., Zinner S. Strengthening behavior of Fe–Cr–Ni–Al–(Ti) maraging steels // Mater. Sci. Eng. A. 2011. V. 528. P. 5264–5270.
13. Hou H., Qi L., Zhao Y.H. Effect of austenitizing temperature on the mechanical properties of high-strength maraging steel // Mater. Sci. Eng. A. 2013. V. 587. P. 209–212.
14. Hou H., Li H.F., Jin Y.C., Wang X.R., Wen Z.Q. Effect of heat treatment temperature on the mechanical properties of low-temperature high strength maraging steel // Mater. Sci. Eng. A. 2014. V. 601. P. 1–6.
15. Сухих А.А., Махнева Т.М., Дементьев В.Б. Повышение характеристик вязкости мартенситно-стареющих сталей // Хим. физика и мезоскопия. 2015. Т. 17. № 2. С. 260–269.
16. Galindo-Nava E.I., Rainforth W.M., Rivera-Díaz-del-Castillo P.E.J. Predicting microstructure and strength of maraging steels: elemental optimization // Acta Mater. 2016. V. 117. P. 270–285.
17. Jiang B., Wu M., Zhang M., Zhao F., Zhao Z.G., Liu Y.Z. Microstructural characterization, strengthening and toughening mechanisms of a quenched and tempered steel: effect of heat treatment parameters // Mater. Sci. Eng. A. 2017. V. 707. P. 306–314.
18. Tian J.L., Wang W., Li H.B., Shahzad M.B., Shan Y., Jiang Z.H., Yang K. Effect of deformation on precipitation hardening behavior of a maraging steel in the aging process // Mater. Char. 2019. V. 155. P. 109827.
19. Тарик Ф., Шифа М., Балох Р.А. Влияние условий перестаривания на микроструктуру и механические свойства мартенситно-стареющей стали // Митом. 2020. № 3. С. 7–14.
20. Zhang C., Wang C., Zhang S.L., Ding Y.L., Ge Q.L., Su J. Effect of aging temperature on the precipitation behavior and mechanical properties of Fe–Cr–Ni maraging stainless steel // Mater. Sci. Eng. A. 2021. V. 806. P. 140763.
21. Niu M.C., Yin L.C., Yang K., Luan J.H., Wang W., Jiao Z.B. Synergistic alloying effects on nanoscale precipitation and mechanical properties of ultrahigh-strength steels strengthened by Ni_3Ti , Mo-enriched, and Cr-rich co-precipitates // Acta Mater. 2021. V. 209. P. 116788.
22. Li H., Liu Y., Liu B., Wei D.X. Synergistic enhancement of strength and ductility of cobalt-free maraging steel via nanometer-scaled microstructures // Mater. Sci. Eng. A. 2022. V. 842. P. 143099.
23. Li J.H., Zhan D.P., Jiang Z.H., Zhang H.S., Yang Y.K., Zhang Y.P. Progress on improving strength-toughness of ultra-high strength martensitic steels for aerospace applications: a review // Journal of Materials Research and Technology. 2023. V. 23. № 3–4. P. 172–190.
24. Симонов Ю.Н. Структурные аспекты прочности и трещиностойкости низкоуглеродистых конструкционных сталей / Дис. д-ра техн. наук. Пермь: ПГТУ, 2004. 383 с.

Structure and Crack Resistance of Maraging Steels under Single Loading

Yu. N. Simonov¹, M. Yu. Simonov¹, Yu. V. Kaletina², and A. Yu. Kaletin², *

¹*Perm National Research Polytechnic University, Perm, 614990 Russia*

²*Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620990 Russia*

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

Abstract—The effect of structural parameters on the strength and crack resistance of maraging steels under single loading has been studied. It has been established that the increase in strength due to dispersion hardening with intermetallic compounds in the studied steels is determined by the titanium content and the presence of cobalt. It was shown that the change in crack resistance under single loading with increasing tempering temperature has a complex character. It has been established that, in contrast to dynamic crack resistance, the minimum level of static crack resistance characteristics of the studied steels corresponds to the maximum strength. Possible reasons for such a change in the characteristics of static and dynamic crack resistance are discussed.

Keywords: maraging steel, grain, package, intermetallic precipitates: coherent, incoherent, strength, crack resistance

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФFUЗИЯ

УДК 538.911

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ ПРИ ВОЗМОЖНОМ СОЗДАНИИ ЯЧЕЕК ФАЗОИЗМЕНЯЕМОЙ ПАМЯТИ НА ОСНОВЕ НАНОКЛАСТЕРОВ Ag–Cu

© 2023 г. Д. А. Рыжкова^а, С. Л. Гафнер^а, Ю. Я. Гафнер^{а, *}

^аХакасский государственный университет им. Н. Ф. Катанова, просп. Ленина, 90, Абакан, 655017 Россия

*e-mail: ygafner@khsu.ru

Поступила в редакцию 06.07.2023 г.

После доработки 09.08.2023 г.

Принята к публикации 15.08.2023 г.

Привлекательным направлением развития нанoeлектроники является разработка энергонезависимых запоминающих устройств нового поколения, а именно электрической фазовой памяти или PC-RAM (Phase Change Random Access Memory). Однако здесь имеется ряд нерешенных проблем, таких как: стабильность аморфной фазы, высокое энергопотребление, большое время записи информации и т.д. С целью решения этих проблем был предложен новый подход, заключающийся в использовании наночастиц бинарного сплава Ag–Cu в качестве ячеек PC-RAM. Для этого методом молекулярной динамики было проведено исследование процессов структуризации наночастиц данного сплава размером $D = 2\text{--}10$ нм различного состава при вариации темпа отвода термической энергии. Были оценены стабильности аморфного и кристаллического строения и сделаны выводы о составе и размерах наночастиц, пригодных для создания ячеек фазоизменяемой памяти. Было показано, что в случае применения наночастиц бинарного сплава Ag–Cu удастся уменьшить размер одной ячейки до 6–8 нм, сократить время записи информации до 2.5 нс и впервые на основе эвтектического подхода добиться устойчивости аморфного и кристаллического строения при разном темпе отвода термической энергии.

Ключевые слова: нанокластеры, серебро, медь, кристаллизация, структура, компьютерное моделирование, сильная связь, ячейки памяти

DOI: 10.31857/S0015323023601289, **EDN:** JMBPGA

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее яркое практическое применение достижений нанотехнологий наблюдается в электронике промышленного и бытового назначения, что обусловлено общемировой тенденцией к уменьшению размеров и к увеличению быстродействия микросхем. Известно, что одними из основных элементов микроэлектроники являются ячейки памяти. Бурное развитие электроники и вычислительной техники привело к повышению спроса на энергонезависимую память, под которой понимают типы памяти, где технологическое состояние ячеек сохраняется при отключении питания. Однако при смещении размеров элементов микросхем памяти в нанометровую область, современные технологии сталкиваются с множеством фундаментальных и специфических проблем, которые связаны, в первую очередь, с квантовыми явлениями, поскольку размеры приборов становятся сравнимыми с размерами, характерными для электронов проводимости: длиной волны де Бройля и длиной свободного пробе-

га электронов. Поэтому неотложно требуется разработка основ твердотельной нанoeлектроники, построенной на совершенно новых принципах работы. Одним из таких вариантов стала PCM (Phase Change Memory) технология.

Материалы с фазовым переходом (PCM) доминируют сейчас в мире перезаписываемых оптических носителей информации, включая универсальный цифровой диск (DVD-RW) и диск Blu-ray, и являются ведущими кандидатами на будущие энергонезависимые компьютерные запоминающие устройства, такие как PC-RAM (Phase Change Random Access Memory) [1]. PCM использует поведение материалов с фазовым переходом, которые могут обратимо переключаться между аморфной и кристаллической фазами, обычно с различным электрическим сопротивлением. Аморфная фаза имеет тенденцию к высокому электрическому сопротивлению, в то время как кристаллическая фаза имеет низкое сопротивление. Этот контраст используется для хранения информации в PCM-ячейках (состояние с высоким сопротивлением

может представлять логический “0”, а состояние с низким сопротивлением — логическую “1”) [2]. Таким образом, РСМ-ячейка памяти по существу состоит из слоя материала с фазовым переходом, зажатого между двумя металлическими электродами. Наноразмерные биты в тонком поликристаллическом слое под воздействием низкоэнергетического импульса тока обратимо и чрезвычайно быстро переключаются между аморфным и кристаллическим состояниями, что можно определить путем измерения удельного сопротивления или оптического коэффициента отражения.

Привлекательным свойством РСМ-ячеек является то, что данные сохраняются в течение долгого времени (обычно 10 лет при комнатной температуре), но записываются за несколько наносекунд. Это свойство может позволить использовать РСМ в качестве энергонезависимой памяти, такой как флэш-память и жесткие диски, при этом работая почти так же быстро, как высокопроизводительная энергозависимая память DRAM (динамическая память с произвольным доступом). Кроме этого, по сравнению с наиболее распространенной сегодня флэш-памятью, память с изменяемым фазовым состоянием имеет значительно более высокую скорость доступа к информации, выдерживает примерно в 10 тысяч раз больше циклов перезаписи и может иметь более высокую плотность размещения информационных битов.

По этой причине РСМ может рассматриваться как наиболее оптимальный вариант энергонезависимой памяти и предполагается ее обширное использование в компьютерных технологиях следующего поколения. Благодаря своим характеристикам РСМ может заменить не только флэш-память, но и современные накопители на основе жестких магнитных и твердотельных дисков, динамическую и статическую оперативную память, а также радиационно-стойкую память специального назначения [3–5].

Другим, интересным возможным применением для РСМ-ячеек являются не фон-неймановские вычисления. В такой вычислительной парадигме устройства памяти используются не только для хранения данных, но и для выполнения некоторых вычислительных задач. Наличие запоминающего устройства, которое может выполнять вычисления, устраняется необходимость передачи данных между вычислительными блоками центрального процессора (ЦП) и блоками памяти (DRAM), которые физически разделены в обычных компьютерах. Такое разделение и связанная с ним передача данных являются одним из основных узких мест традиционных цифровых компьютеров фон Неймана, поскольку доступ к памяти обычно потребляет от 100 до 1000 раз больше энергии, чем операция ЦП [2].

Поэтому детальное понимание лежащих в основе РСМ физических механизмов и динамики состояния РСМ важно для выяснения вопроса оптимизации данной технологии. Несмотря на то, что эффект памяти в материалах с фазовым переходом был открыт более 50 лет назад, до сих пор остается еще много открытых вопросов, касающихся электрического транспорта, механизма кристаллизации, эффектов релаксации и присущей РСМ стохастичности, и все эти вопросы являются центральными принципами работы РСМ-ячеек памяти.

Сейчас в качестве программируемых материалов фазовой памяти наиболее широкое распространение получили халькогенидные полупроводники системы Ge–Sb–Te (GST), в частности материалы квазибинарного разреза GeTe–Sb₂Te₃, на котором находятся три химических соединения: GeSb₄Te₇ (GST147), GeSb₂Te₄ (GST124) и Ge₂Sb₂Te₅ (GST225) [3]. Несмотря на успешное коммерческое применение материалов GST в оптических запоминающих устройствах, многие фундаментальные и практически важные вопросы, связанные с электрофизическими характеристиками тонких пленок, остаются не до конца изученными. Например, продолжаются дискуссии по механизмам переноса носителей заряда в пленках системы Ge–Sb–Te [3]. Понимание данных вопросов также является необходимым условием для разработки эффективных методов совершенствования и целенаправленной оптимизации технологии фазовой памяти, в частности за счет управления электрофизическими свойствами программируемых материалов.

Ключевыми требованиями, предъявляемым к РСМ-ячейкам, являются высокая износостойкость (обычно $>10^8$ циклов SET/RESET до отказа), низкий ток перевода системы в аморфное состояние RESET (≤ 200 мкА), высокая скорость кристаллизации SET (≤ 100 нс), хорошая масштабируемость (размер узла < 45 нм). Одно устройство РСМ может быть спроектировано так, чтобы легко соответствовать одному из вышеуказанных ограничений, но задача состоит в том, чтобы создать массив устройств, отвечающий всем вышеуказанным требованиям. Так отдельные, пока экспериментальные, устройства РСМ продемонстрировали $>10^{12}$ циклов перезаписи информации, ток RESET < 10 мкА, скорость SET ~ 25 нс, прогнозируемый срок хранения 10 лет при 210°C и масштабируемость узла менее 20 нм [2].

Для достижения лучших и более стабильных результатов, были проведены исследования по оптимизации РСМ-материалов путем частичной замены или легирования GST сплава. Так были найдены соединения с хорошими характеристиками по определенным свойствам, например с низким энергопотреблением (TiSbTe, ScSbTe, сплав

GST легированный углеродом), с высокой термической стабильностью (SiSbTe, GeCuTe, SbTeSe) и так далее [6, 7]. В настоящее время улучшение показателей путем поиска новых материалов преимущественно основано на экспериментальных методах “проб и ошибок”. Но такой поиск часто требует очень большой продолжительности разработки и больших затрат.

В противоположность этому для ускоренного развития РСМ-материалов возможен и другой подход, базирующийся на высокопроизводительных методах компьютерного моделирования. В основном это относится к расчетам отдельных характеристик или уже имеющихся в РСМ-технологиях соединений, или их гипотетических аналогов. Использование методик компьютерного анализа может существенно сократить время поиска и разработки материалов с требуемыми свойствами. В представленной работе именно данный подход был применен для анализа возможности создания устойчивого цикла реверсивных фазовых переходов “аморфное $\leftrightarrow$ кристаллическое состояние”, проходящих в результате низкоэнергетического воздействия на примере бинарного сплава Ag—Cu.

КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ

Хорошо известно, что экспериментальное определение кластерной структуры связано со значительными трудностями, так как уже при размерах частиц меньше 5.0 нм дифракция на рентгеновских лучах не позволяет получить реальные данные. Использование электронной микроскопии и мессбауэровской спектроскопии также редко позволяет решить данную проблему. Поэтому при исследовании нанокластеров часто применяют компьютерное моделирование.

Для имитации поведения нанокластеров на сегодняшний день разработано множество методов и, прежде всего, это метод молекулярной динамики (МД). Кроме этого, для работы на атомном уровне применяют классический метод Монте—Карло, методы, основанные на квантовой теории и включающие в себя интегрирование по траекториям, модифицированные методы Монте—Карло, МД в сочетании с теорией функционала электронной плотности. Также используются дискретные подходы, например, клеточные автоматы и метод решеточных уравнений Больцмана.

При проведении компьютерного моделирования использовался метод молекулярной динамики, который, на наш взгляд, является наиболее адекватным для анализа процесса отвода тепловой энергии с различными скоростями от единичных металлических кластеров, находящихся в расплавленном состоянии, и определения формирующихся при этом структур. Данный подход

позволяет моделировать детальную картину подвижности атомов внутри кластера и достаточно глубоко изучить влияние внешних факторов на упорядоченность в кристаллической решетке.

Процесс МД-моделирования наноструктур опирается на достаточно подробное описание частиц, входящих в их состав. В молекулярной динамике чаще всего используется классическая точка зрения, согласно которой атомы или молекулы представляются как точечные массы, взаимодействующие посредством сил, зависящих от расстояния между этими объектами. Такие силы при компьютерном анализе рассчитываются при помощи различного рода потенциалов межатомного взаимодействия, и уровень достоверности полученных результатов напрямую определяется выбором используемого потенциала.

В работе силы межатомного взаимодействия вычислялись на основе модифицированного потенциала сильной связи TB-SMA. Этот метод основан на том, что значительная группа свойств переходных металлов может быть полностью определена, исходя из плотности состояний внешних d -электронов. Несмотря на простую функциональную форму, модель сильной связи достаточно хорошо описывает многие свойства для широкого круга металлов и сплавов.

При анализе свойств нанокристаллического сплава Ag—Cu данные для потенциала были взяты из работы [8], в которой TB—SMA-подход был доработан для исследуемого нами соединения. Температура системы определялась посредством средней кинетической энергии атомов, которая рассчитывалась при помощи скоростного алгоритма Верле с шагом по времени $h = 1$ фс. Структурные переходы и внутреннее строение наночастиц определялись при помощи визуализаторов xtmakemol [9] и OVITO [10], а также функции радиального распределения. Моделирование проводилось с использованием компьютерной программы MDNTP, разработанной Dr. Ralf Meyer (University Duisburg, Germany).

В качестве начальных объектов были использованы сферические ГЦК-кластеры, получаемые при вырезании из идеальной кристаллической решетки Ag, в которых часть атомов серебра была случайным образом заменена атомами меди в интересующем нас целевом процентном соотношении. Моделирование нагрева происходило в рамках термостата Нозе [11]. Процесс нагрева каждого кластера начинался с релаксации исходной кристаллической фазы при начальной температуре $T = 100$ К, далее подвод термической энергии производился до полного разрушения дальнего порядка в наночастице. Т.е. на первичном этапе моделируемые системы были плавно нагреты до 1200 К и выдержаны при этой температуре в течение 1.0 нс для полного исчезновения остатков

кристаллического строения. Процесс кристаллизации малых металлических частиц из жидкой фазы исследовался при условии постоянной энергии E (микроканонический ансамбль) с помощью термостата Андерсена [11], что позволяло моделировать методику охлаждения нанокластеров до комнатной температуры с различными скоростями, соответствующими временам охлаждения 0.5, 1.5 и 2.5 нс.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Несмотря на все свои очень привлекательные свойства, технология РСМ-записи информации имеет и набор пока не решенных недостатков. Рассмотрим только те, которые имеют непосредственное отношение к проводимому нами исследованию. Одной из основных проблем последнего десятилетия была нестабильность сохранения при высоких температурах требуемой структурной модификации РСМ-материала. Так, в работе [3] было найдено, что уже в диапазоне от $T = 100$ до $T = 140^\circ\text{C}$ происходит резкое падение удельного сопротивления тонких пленок GeSb_4Te_7 , GeSb_2Te_4 и $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Проведенные исследования данных пленок показали, что в этом температурном интервале наблюдается появление экзотермических пиков, что обусловлено фазовым переходом из аморфного в кристаллическое состояние [3].

Как правило, чем выше стабильность аморфного состояния материала с фазовым переходом, тем медленнее и энергозатратнее становится кристаллизация материала (т.е. больше время SET). Такая корреляция казалась непреодолимой в течение многих лет, но недавно были разработаны новые классы материалов, нацеленные одновременно и на сохранение данных при больших температурах и на создание высокой скорости программирования. Так не халькогенидные сплавы Ga–Sb–Ge продемонстрировали высокую скорость SET (т.е. кристаллизацию материала с фазовым переходом), примерно ~ 80 нс, и отличное сохранение данных (10 лет при 220°C) [4].

Создание универсального РСМ-материала, пригодного как для высокотемпературных, так и для высокоскоростных операций, остается до настоящего времени большой проблемой. Действительно, термическая стабильность РСМ-структур зависит от величины энергии активации кристаллизации, которая является результатом комбинации зарождения и роста кристаллов, от этих процессов и зависит скорость записи информации. Однако процессы кристаллизации должны быть затруднены при температурах хранения, в то время как скорость роста кристаллической фазы должна быть увеличена при температурах, близких к плавлению, чтобы, соответственно, улучшить скорость записи.

Вторым значительным недостатком РСМ-технологии считается достаточно высокое энергопотребление. Это особо важный момент при создании устройств памяти высокой плотности. Логично предположить, что для уменьшения энергетических затрат на плавление РСМ-материала в ячейке памяти можно использовать подход, основанный на уменьшении активного объема РСМ-материала, участвующего в обратимом фазовом переходе. Однако масштабирование РСМ-ячейки памяти имеет свои ограничения, заключающиеся в сохранении самого механизма фазового перехода, который на наноуровне обладает рядом особенностей.

Кроме этого, возможно применение совершенно иных схем построения РСМ-материалов, что также может привести к сильному снижению потребляемого тока. Так, в сверхрешетках пленок на основе $\text{GeTe}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ сейчас исследуются новые физические механизмы, такие как топологический фазовый переход [12], который может привести к сильному снижению тока, поскольку не основан на джоулевым нагреве материала с фазовым переходом.

Исходя из всего указанного выше, мы решили изменить подход к изучению РСМ-эффектов на основе традиционных Ge–Sb–Te сплавов и предложили гипотезу применения в качестве ячеек РСМ-памяти малых металлических наночастиц диаметром $D \leq 10$ нм. Выбранные нами величины оказываются много меньше размеров, используемых сейчас в РСМ-технологиях ($D = 45\text{--}100$ нм), в результате чего может быть достигнуто сразу несколько положительных эффектов. Во-первых, может быть создана большая плотность расположения информационного массива. Во-вторых, малый объем РСМ-области требует меньшего электрического импульса для перевода ячейки в аморфное состояние. В-третьих, процесс кристаллизации такого малого объема должен протекать за много меньший интервал времени, что может резко сократить время записи информации.

Проверка выдвинутой гипотезы происходила в несколько этапов. Вначале была изучена возможность использования единичных нанокластеров чистых металлов Ni, Cu, Au, Ag, Pt и Pd в качестве битов информации в устройствах РСМ-памяти [13, 14]. Для этого на основе модифицированного потенциала сильной связи ТВ–SMA было проведено моделирование методом молекулярной динамики процессов структурообразования наночастиц данных металлов диаметром до 10.0 нм. Было исследовано влияние различных условий кристаллизации на формирование внутреннего строения нанокластеров Ni, Cu, Au, Ag, Pt и Pd и проанализированы границы устойчивости различных кристаллических изомеров.

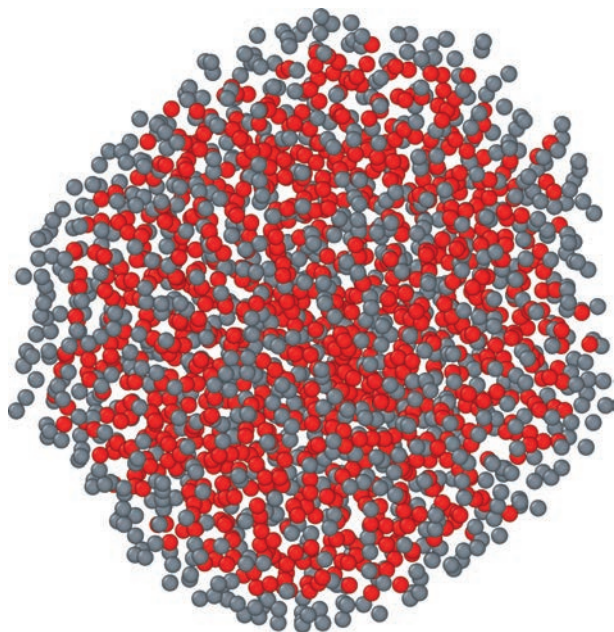


Рис. 1. Наночастица сплава $\text{Ag}_{50}\text{Cu}_{50}$ диаметром $D = 4.0$ нм, полученная при охлаждении из расплава до комнатной температуры за время $\tau = 1.5$ нс. Серым цветом показаны атомы серебра, красным — атомы меди (on line). Строение аморфное.

Так же было проведено сравнение полученных закономерностей для наночастиц меди, никеля, золота, серебра, платины и палладия аналогичных величин. По результатам первого этапа исследований был сделан вывод, что из изучаемых металлов наиболее оптимальным материалом для создания элементов памяти, основанной на фазовых переходах, являются нанокластеры платины или палладия с диаметром $D > 8$ нм. Анализ наноструктур Pt и Pd в качестве возможных ячеек памяти показал, что наночастицы платины все же лучше всего подходят на эту роль, так как демонстрируют более стабильное разграничение аморфной и кристаллической фаз.

По результатам моделирования наноструктур серебра был сделан вывод, что их использование в качестве элемента РСМ-памяти допустимо, но с ограничением размера частицы свыше 10 нм и в определенном диапазоне скорости отвода тепловой энергии. В ходе анализа данных компьютерного моделирования было высказано предположение, что легирование серебра медью или золотом, возможно, позволит улучшить получаемые структурные характеристики, в частности понизить минимальный размер РСМ-ячейки памяти. Другой важный вывод первого этапа исследования состоял в подтверждении нашего предположения о резком сокращении времени, необходимом для завершения процесса кристаллизации такого малого объема. Так в ходе проведенного

МД-моделирования минимальное время записи информации было оценено в 2.0–3.0 нс, что резко отличается от SET времени в современных РСМ-технологиях ($\tau \approx 75\text{--}80$ нс).

Однако в случае единичных нанокластеров чистых металлов все же не удалось в полной мере решить проблему четкого разделения процессов формирования аморфной и кристаллической структуры при разных уровнях отвода термической энергии, что соответствовало имитации разного значения электрического импульса при процессах SET (запись) и RESET (сброс) информации. Поэтому далее было принято решение сконцентрироваться на наиболее перспективных химических элементах Ag, Pt и Pd и в качестве второго этапа исследований произвести изучение нанокластеров некоторых сплавов данных металлов.

Так как серебро находится в намного более низкой ценовой категории, в сравнении с платиной и палладием, то в представленной работе для анализа были выбраны бинарные наночастицы (НЧ) Ag–Cu диаметром $2.0 \leq D \leq 8.0$ нм. Процентное содержание атомов меди в имитируемых наночастицах находилось в пределах 10–50%. Так как имитировались наиболее важные для РСМ-методики процессы кристаллизации, то первичные НЧ были в расплавленном (аморфном) состоянии. Далее эти первичные НЧ подвергались процедуре охлаждения до комнатной температуры с разным темпом отвода термической энергии, соответствующим времени охлаждения $\tau = 0.5, 1.5$ и 2.5 нс.

Полученные результаты оказались достаточно неожиданными по отношению к макроскопическим образцам. Так, при очень быстром охлаждении эвтектическое превращение в объемных сплавах Ag–Cu может быть подавлено, и фиксируется только одна фаза — твердый раствор с графически ориентированной кубической решеткой. На наноуровне ситуация оказывается несколько иной. Независимо от процентного содержания атомов меди (10–50%) в бинарных наночастицах Ag–Cu и их размера ($2.0 \leq D \leq 8.0$ нм) при двух наибольших скоростях охлаждения ($\tau = 0.5$ и 1.5 нс) всегда фиксировались НЧ только с разупорядоченным строением (рис. 1). Анализ “мгновенных” снимков НЧ на конечной стадии термической эволюции ($T = 300$ К) показывает наличие нескольких важных тенденций:

1. Атомы Ag выдавливаются из центра Ag–Cu НЧ, преимущественно к ее поверхности.
2. Четко сформированного медного ядра в центре Ag–Cu НЧ не наблюдается. Атомы Cu распределены в пределах достаточно широкого объема, образуя в нем смесь атомов различного сорта.
3. Из-за отсутствия явного ядрооболочечного вида НЧ атомы Ag и атомы Cu не могут образовывать собственные кристаллические подрешетки,

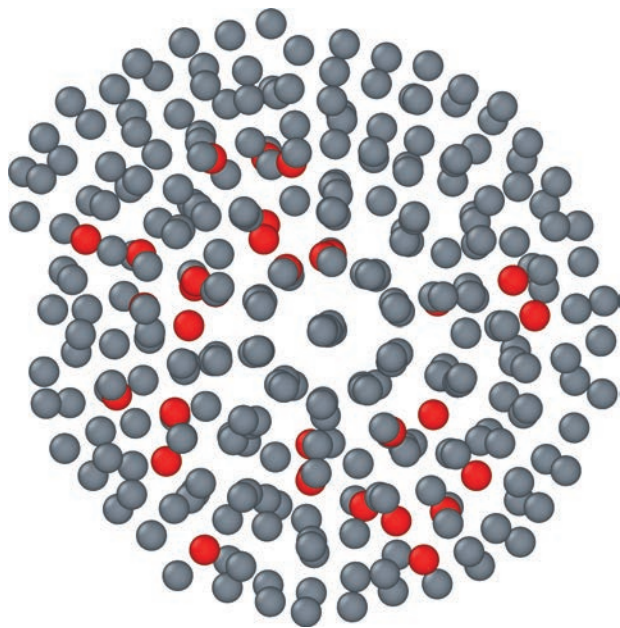


Рис. 2. Наночастица сплава $\text{Ag}_{90}\text{Cu}_{10}$ диаметром $D = 2.0$ нм икосаэдрического строения, полученная при охлаждении из расплава до комнатной температуры за время $\tau = 2.5$ нс. Серым цветом показаны атомы серебра, красным — атомы меди (on line).

из-за чего внутреннее строение бинарных Ag—Cu НЧ, при высоких темпах отвода термической энергии всегда является аморфным.

4. Наночастицы сплава Ag—Cu, в пределах рассмотренных размеров ($2.0 \leq D \leq 8.0$ нм), сохраняют первоначально заданную сферическую форму.

По результатам, полученным нами при времени охлаждения $\tau = 2.5$ нс, также можно отметить ряд закономерностей. Так, при относительно большом проценте содержания атомов меди ($\geq 20\%$) в бинарных наночастицах Ag—Cu, внешний вид и внутреннее строение НЧ полностью идентичны характеристикам НЧ, рассмотренным выше в случаях более высоких темпов отвода термической энергии. Т. е. на конечном этапе фиксируется сферическая наночастица с отсутствием кристаллографически упорядоченного расположения атомов. Но если рассмотреть случай минимального легирования НЧ серебра атомами меди ($\approx 10\%$), то ситуация значительно изменяется, причем имеется явно выраженный размерный эффект. В [15] было найдено, что очень низкие уровни легирования медью (несколько процентов) могут вызывать переход Ag—Cu НЧ диаметром $D = 3.0\text{--}5.0$ нм от ГЦК к икосаэдрическому (*Ih*) строению.

Похожая тенденция была обнаружена и подтверждена при нашем МД-исследовании, правда с некоторыми ограничениями. В ансамбле Ag—Cu НЧ диаметра $D = 2.0$ нм даже при максимальном

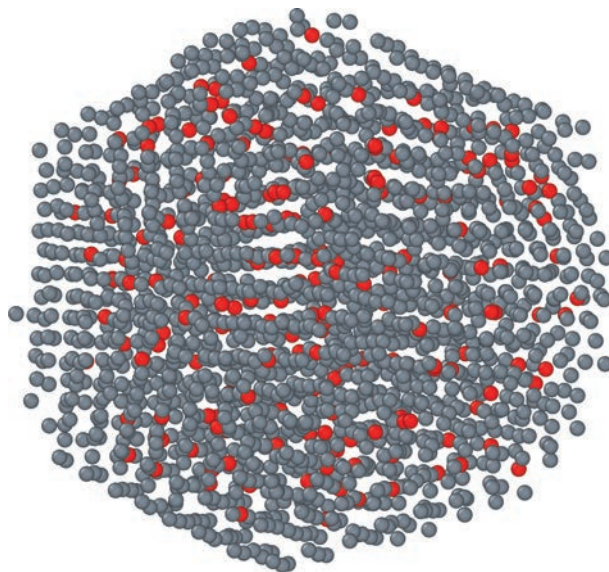


Рис. 3. Наночастица сплава $\text{Ag}_{90}\text{Cu}_{10}$ диаметром $D = 4.0$ нм с частичной ГЦК-структурой, полученная при охлаждении из расплава до комнатной температуры за время $\tau = 2.5$ нс. Серым цветом показаны атомы серебра, красным — атомы меди (on line).

времени охлаждения $\tau = 2.5$ нс около 70% НЧ были найдены на конечном этапе моделирования с разупорядоченным строением. Оставшиеся 30% наночастиц действительно обладали икосаэдрической структурой (рис. 2). Т. е., действительно, при малых уровнях легирования медью в НЧ Ag—Cu возможно образование пятичастичной симметрии, но не всегда, а только при достаточно медленном протекании процесса охлаждения. Переход ГЦК $\rightarrow$ *Ih* обнаружен не был, так как образование наночастиц у нас происходило из расплава.

Рассмотренный нами ансамбль был меньше размеров ансамблей, изученных в [10], и это могло внести какие-то особенности в результаты проведенного МД-моделирования. Поэтому далее для исследования был взят ансамбль наночастиц Ag—Cu диаметром $D = 4.0$ нм. Первое, что было замечено при анализе полученных результатов, это резкое сокращение процента наночастиц при комнатной температуре, находящихся в аморфном или квазиаморфном состоянии. Если при $D = 2.0$ нм таких частиц было примерно 70%, то при $D = 4.0$ нм уже только около 40%. Из частиц, обладавших кристаллическим строением, примерно 30% было с пятичастичной симметрией (*Ih*, *Dh*), оставшиеся обладали ГЦК-строением, характерным для очень быстро охлажденных макроскопических образцов сплава Ag—Cu (рис. 3).

Подобная тенденция прослеживается и далее при еще большем увеличении диаметра изучаемых бинарных наночастиц. Так, при $D = 6.0$ нм и времени охлаждения $\tau = 2.5$ нс Ag—Cu НЧ в разу-

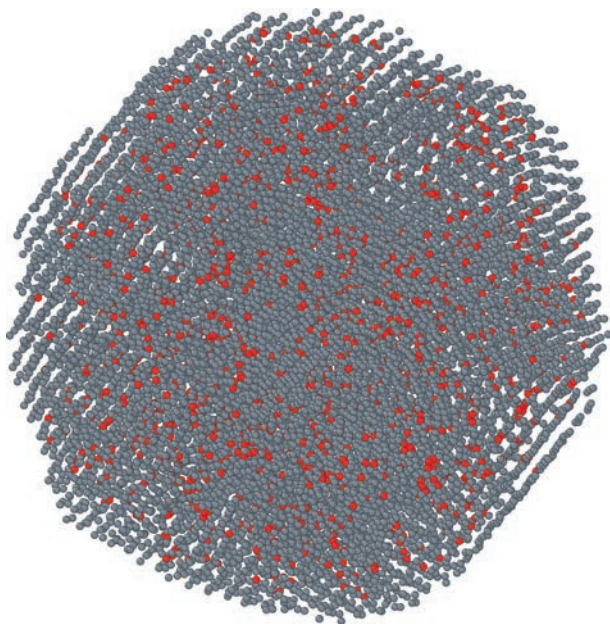


Рис. 4. Наночастица сплава $\text{Ag}_{90}\text{Cu}_{10}$ диаметром $D = 8.0$ нм с ГЦК-структурой, полученная при охлаждении из расплава к комнатной температуре за время $\tau = 2.5$ нс. Серым цветом показаны атомы серебра, красным — атомы меди (on line).

порядоченном состоянии зафиксировано не было. Т.е. все моделируемые наночастицы при таких условиях уже успевали произвести реорганизацию своего внутреннего строения в направлении формирования либо икосаэдрической политипной модификации ($\approx 20\%$), либо в направлении образования ГЦК-фазы, обсуждалось выше.

Последний изученный ансамбль бинарных наночастиц $\text{Ag}-\text{Cu}$ имел диаметром $D = 8.0$ нм, и в нем при времени охлаждения $\tau = 2.5$ нс, все НЧ на конечной стадии моделирования ($T = 300$ К) также обладали не эвтектическим, а преимущественно однофазным ГЦК-строением (рис. 4). Таким образом, можно констатировать, что, видимо, $D = 8.0$ нм для $\text{Ag}-\text{Cu}$ НЧ является тем размерным пределом, начиная с которого проявляется макроскопический эффект стабилизации не свойственного для эвтектического сплава однофазного ГЦК-строения при условии очень быстрой закалки образца. Можно только предположить, что с дальнейшим ростом диаметра $\text{Ag}-\text{Cu}$ НЧ возможно появление данного эффекта и при больших скоростях отвода тепловой энергии (например, при $\tau = 1.5$ нс), но доказательство этой гипотезы лежит за пределами технических возможностей проводимого МД-моделирования, так как потребует неоправданно много расчетного времени.

Полученные результаты можно объяснить с точки зрения анализа химического состава наночастиц. Если рассматривать достаточно большие

$\text{Ag}-\text{Cu}$ НЧ ($D \approx 30$ нм), то в [16] было установлено, что в процессе кристаллизации частицы $\text{Ag}-\text{Cu}$ формируются как композиты: часть серебра — часть меди, причем части Ag и Cu обязательно контактируют друг с другом. Причина этого заключается в эвтектической природе соединения $\text{Ag}-\text{Cu}$, из-за чего для макроскопических систем наблюдается ограниченная взаимная растворимость компонентов. Эвтектическая точка этой бинарной системы отвечает содержанию меди 28.5 вес. % и температуре 779°C . При этой температуре в серебре растворяется 8.8 весовых процента меди (α - твердый раствор на основе серебра, содержащий медь), а в меди — 8 вес. % серебра (P -твердый раствор на основе меди, содержащий серебро).

В макроскопическом сплаве состава 71.5 вес. % Ag и 28.5 вес. % Cu образуется эвтектическая структура, представляющая собой механическую смесь α - и P -фаз. При понижении температуры взаимная растворимость компонентов резко снижается: при комнатной температуре растворимость меди в серебре не превышает 0.1 вес. %, а серебра в меди — 0.06 вес. %. Структура доэвтектических сплавов, содержащих более 71.5 вес. % серебра, состоит из содержащих медь первичных кристаллов α -твердого раствора, окруженных эвтектикой. Структура заэвтектических сплавов, содержащих менее 71.5 вес. % серебра, состоит из содержащих серебро первичных кристаллов P -твердого раствора, окруженных эвтектикой.

Состав бинарных частиц $\text{Ag}-\text{Cu}$ в [16] примерно соответствовал соединению $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{40}$. Из-за этого при охлаждении до комнатной температуры в $\text{Ag}-\text{Cu}$ НЧ произошло выделение α - и P -фаз в виде частей с преобладающим содержанием серебра и с преобладающим содержанием меди соответственно. Таким образом, структура практически любой $\text{Ag}-\text{Cu}$ НЧ в [16] состояла из двух фаз, из-за чего внешний вид наночастиц был очень далек от сферической формы.

Таким образом, достаточно большие $\text{Ag}-\text{Cu}$ НЧ кристаллизуются по макроскопическому эвтектическому механизму, требующему большого времени [16]. Скорость кристаллизации РСМ зависит от объема изначально аморфного материала и кинетики самого процесса, характерной для используемого материала с фазовым переходом, которые сильно зависят от температуры и, в нашем случае, от химического состава. Кинетика кристаллизации $\text{Ag}-\text{Cu}$ НЧ в случае больших размеров ($D \approx 30$ нм) и большого содержания атомов меди может быть связана с зародышеобразованием условно серебрянных и медных частей. Такой процесс имеет явно выраженный диффузионный характер и протекает достаточно долго, что недопустимо с точки зрения развития РСМ-технологий.

Если же рассматривать Ag—Cu НЧ в диапазоне размеров до 10 нм, то здесь эвтектический механизм работает иначе. Так при больших скоростях отвода термической энергии атомы Ag и Cu не могут образовать собственные кристаллические подрешетки, или выделиться в виде отдельных фаз, из-за чего внутреннее строение бинарных Ag—Cu НЧ при любом составе всегда является аморфным. То есть при моделируемых заданных нами в достаточно широких пределах темпах охлаждения происходит полная стабилизация разупорядоченного строения, имеющая уже не случайный характер, а определяемая особенностями построения эвтектических сплавов.

В случае необходимости иметь в ходе более медленного отвода термической энергии явно выраженное кристаллическое строение, достаточно использовать слабое легирование НЧ серебра медью, например целевой состав $\text{Ag}_{90}\text{Cu}_{10}$. Такое малое количество внедренных атомов меди не позволяет в полной мере использовать эвтектический механизм построения внутренней структуры НЧ. Наблюдается лишь слабое вытеснение атомов серебра к поверхности и некое разрыхление ядра наночастицы из-за меньшего размера атомов меди. Здесь можно отметить, что наличие в одном нанокластере атомов с существенным различием эффективного диаметра взаимодействия может значительно облегчить процессы диффузионного изменения строения НЧ, что и может привести к формированию наблюдаемой у нас икосаэдрической фазы. Когда размер наночастицы значительно повышается, общее искажение кристаллической решетки уменьшается, и увеличивается вероятность формирования ГЦК-структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Носители памяти на основе явления обратимого фазового перехода уже прошли этап превращения в новую экспериментальную технологию и сегодня начинают играть важную роль на рынке коммерческих изделий. Повышенный интерес к исследованиям в этой области дают возможность дальнейшего развития РСМ-методик, что делает РСМ-ячейки памяти подходящими кандидатами для цифровых приложений следующего поколения. Поиск новых сплавов с фазовым переходом (например, не халькогенидных материалов) и новая физика процессов находятся еще в стадии изучения, но именно они могут открыть новые пути к решению таких важных проблем как снижение потребления тока, повышение скорости записи информации, стабилизации аморфного строения и переходу к масштабу устройств в единицы нанометров. Данный процесс дальнейшей оптимизации РСМ-материала с целью достижения высокопроизводительных запоминающих устройств высокой плотности размещения дол-

жен, прежде всего, поддерживаться проектированием материалов ячеек РСМ-памяти.

Типичная ячейка РСМ должна быть сконструирована таким образом, чтобы объем материала с фазовым переходом, который необходимо расплавить и охладить до аморфного состояния, был сведен к минимуму. Таким образом, ток, необходимый для записи, уменьшается, что делает ячейку памяти более эффективной. Структуры ячеек РСМ обычно делятся на две категории: ячейки с минимизированным контактом, которые контролируют поперечное сечение размером одного из электродов, и ячейки с минимальным объемом или замкнутые ячейки, которые минимизируют объем самого материала с фазовым переходом внутри ячейки.

В представленной работе был рассмотрен второй подход, а именно поиск путей уменьшения объема РСМ-материала в самой ячейке памяти. Для этого была применена новая методика, заключающаяся в анализе возможности применения в качестве материала ячейки РСМ-памяти наночастиц бинарного сплава Ag—Cu. Было показано, что в этом случае удастся уменьшить размер одной ячейки до 6–8 нм, сократить время записи информации до 2.5 нс и впервые на основе эвтектического подхода добиться устойчивости аморфного и кристаллического строения при разном темпе отвода термической энергии. Понятно, что предложенная идея находится еще на самой ранней стадии своего развития и проверки, в том числе экспериментальной, но подход, заключающийся в использовании особенностей эвтектических сплавов, выглядит очень многообещающим.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-10011, <https://rscf.ru/project/23-29-10011/> при паритетной финансовой поддержке Правительства Республики Хакасия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jones R.O. Rationalizing the dominance of Ge/Sb/Te alloys // *Physical Review B*. 2020. V. 101. P. 024103.
2. Gallo M.L. and Sebastian A. An overview of phase-change memory device physics // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2020. V. 53. P. 213002 (27 pp.).
3. Лазаренко П.И., Козюхин С.А., Шерченков А.А., Бабич А.В., Тимошенков С.П., Громов Д.Г., Заболотская А.В., Козик В.В. Электрофизические свойства тонких пленок системы Ge—Sb—Te для устройств фазовой памяти // *Изв. вузов. Физика*. 2016. Т. 59. № 9. С. 80–86.
4. Navarro G., Bourgeois G., Kluge J., Serra A. L., Verdy A., Garrione J., Cyrille M.C., Bernier N., Jannaud A., Sabbione C., Bernard M., Nolot E., Fillot F., Noé P., Fellouh L., Rodriguez G., Beugin V., Cueto O., Castellani N., Coignus, Delaye V., Socquet-Clerc C., Magis T., Boixa-

- deras C.J., Barnola S. and Nowak E.* Phase-Change Memory: Performance, Roles and Challenges // 2018 IEEE International Memory Workshop (IMW). May 2018. Kyoto, Japan. cea-02185419
5. *Aryana K., Gaskins J.T., Nag J., Stewart D.A., Bai Zh., Mukhopadhyay S., Read J.C., Olson D.H., Hoglund E.R., Howe J.M., Giri A., Grobis M.K. & Hopkins P.E.* Interface controlled thermal resistances of ultra-thin chalcogenide-based phase change memory devices // Nature Communications. 2021. V.12. Article number: 774.
 6. *Liu Y.-T., Li X.-B., Zheng H., Chen N.-K., Wang X.-P., Zhang X.-L., Sun H.-B., Zhang Sh.* High-Throughput Screening for Phase-Change Memory Materials // Advanced Funct. Mater. 2021. P. 2009803. <https://doi.org/10.1002/adfm.202009803>
 7. *Xu M., Qiao Ch., Xue K.-H., Tong H., Cheng X., Wang S., Wang C.-Zh., Ho K.-M., Xu M., Miao X.* Polymorphism in $K_2Sb_8Se_{13}$ for multi-level phase-change memory // J. Mater. Chem. C. 2020. V. 8. P. 6364.
 8. *Mazzone G., Rosato V., Pintore M., Delogu F., Demontis P.F., Suffritti G.B.* Molecular-dynamics calculations of thermodynamic properties of metastable alloys // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1997. V. 55. P. 837–842.
 9. XMakemol – A program for visualizing atomic and molecular systems. — Режим доступа: www.url:https://manpages.ubuntu.com/manpages/bionic/man1/xmakemol.1.html. — 15.04.2023.
 10. *Stukowski A.* Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the open visualization tool // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. 2010. V. 18. № 1. art. no. 015012. 7 p. <https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012>
 11. *Pang T.* An introduction to computational physics. University Press, Cambridge, 2006.
 12. *Tominaga J., Kolobov A.V., Fons P.J., Wang X., Saito Y., Nakano T., Hase M., Murakami S., Herfort J., Takagaki Y.* Giant multiferroic effects in topological $GeTe-Sb_2Te_3$ superlattices // Sci. Technol. Adv. Mater. 2015. V. 16. P. 014402.
 13. *Редель Л.В., Гафнер С.Л., Гафнер Ю.Я., Замулин И.С., Головенько Ж.В.* Анализ возможности применения нанокластеров Ni, Cu, Au, Pt и Pd при процессах записи информации // ФТТ. 2017. Т. 59. № 2. С. 399–408.
 14. *Башкова Д.А., Гафнер Ю.Я., Гафнер С.Л., Редель Л.В.* Применение наночастиц серебра в качестве ячеек фазо-изменяемой памяти // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2018. Т. 15. № 3. С. 313–319.
 15. *Panizon E., Bochicchio D., Rossi G. and Ferrando R.* Tuning the structure of nanoparticles by small concentrations of impurities // Chem. Mater. 2014. V. 26. P. 3354.
 16. *Dubkov S.V., Savitskiy A.I., Trifonov A.Yu., Yeritsyan G.S., Shaman Yu.P., Kitsyuk E.P., Tarasov A., Shtyka O., Ciesielski R., Gromov D.G.* SERS in red spectrum region through array of Ag–Cu composite nanoparticles formed by vacuum-thermal evaporation // Optical Materials: X. 2020. V. 7. P. 100055.

Use of Eutectic Effects in the Possible Creation of PCM Memory Cells on the Basis Ag–Cu Nanoclusters

D. A. Ryzhkova¹, S. L. Gafner¹, and Yu. Ya. Gafner^{1, *}

¹*Khakassian State University named after N. F. Katanov, Abakan, 655017 Russia*

**e-mail: ygafner@khsu.ru*

Abstract—An attractive direction in the development of nanoelectronics is the development of a new generation of non-volatile storage devices, namely, electric phase memory or PC-RAM (Phase Change Random Access Memory). However, there are a number of unresolved problems here, such as: the stability of the amorphous phase, high power consumption, long information recording time, etc. In order to resolve these contradictions, a new approach was proposed, which consists in the use of Ag–Cu binary alloy nanoparticles as PC-RAM cells. To this end, the molecular dynamics method was used to study the processes of structuring of nanoparticles of this alloy with a size $D = 2–10$ nm of various target compositions with a variation in the rate of removal of thermal energy. Criteria for the stability of the amorphous and crystalline structure were evaluated, and conclusions were drawn about the target composition and size of nanoparticles suitable for creating phase-change memory cells. It was shown that in the case of the use of nanoparticles of the binary Ag–Cu alloy, it is possible to reduce the size of one cell to 6–8 nm, reduce the time of recording information to 2.5 ns, and, for the first time, based on the eutectic approach, achieve the stability of the amorphous and crystalline structure at different rates of thermal energy removal.

Keywords: nanoclusters, silver, copper, crystallization, structure, computer simulation, tight-binding, memory cells

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 536.421.1

МОДЕЛЬ ПЛАВЛЕНИЯ ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2023 г. В. Н. Чувильдеев^а, А. В. Семенычева^{а, *}

^аНижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
просп. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

*e-mail: semenycheva@nifti.unn.ru

Поступила в редакцию 21.07.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 17.08.2023 г.

Представлена модель расчета теплоты плавления чистых металлов, учитывающая вклад фононного “аналога силы Казимира” в процесс плавления металлов. Модель позволяет объяснить несоответствие между экспериментальной величиной удельной теплоты плавления и теоретически рассчитанной суммой скачка конфигурационной и колебательной энтропии при фазовом переходе из твердого состояния в жидкое. Описанный подход также позволяет оценить величину скачка объема при плавлении, используя значения кристаллогеометрических и термодинамических параметров материала.

Ключевые слова: фазовый переход первого рода, плавление, латентная теплота плавления, изменение объема при плавлении

DOI: 10.31857/S001532302360137X, **EDN:** CCLXZZ

1. ВВЕДЕНИЕ

Плавление (кристаллизация) представляет собой фазовый переход первого рода, происходящий при достижении некоторой критической температуры [1–10]. Этот процесс сопровождается скачком объема и поглощением (выделением) скрытой теплоты плавления. Для объяснения причин скачка свободного объема при плавлении в работе [11] введено понятие “аналог силы Казимира”, учет которой приводит к дополнительному давлению при переходе из твердого состояния в жидкое.

В традиционном рассмотрении скрытая теплота плавления ΔH_m связана с энтропией плавления ΔS_m известным соотношением:

$$\Delta H_m = \Delta S_m T_m,$$

где T_m — температура плавления.

В соответствии с [4] энтропию плавления ΔS_m можно представить в виде двух слагаемых $\Delta S_m = S_1 + S_2$, где S_1 — скачок конфигурационной энтропии, связанный с изменением объема, занимаемого атомом при переходе от твердого состояния к жидкому, S_2 — скачок колебательной энтропии, вклад, отражающий изменение частоты колебаний атомов при переходе от кристаллического строения к аморфному состоянию, характеризующему состояние расплава.

Однако при традиционных расчетах [4] сумма значений S_1 и S_2 не дает величины, соответствующей экспериментально наблюдаемому значению ΔS_m . Для того чтобы устранить это несоответствие в работе [4] обсуждается предположение, что в модель необходимо ввести еще одно слагаемое — величину S_3 , которая должна отражать вклад, связанный с изменением характера трансляционного движения атомов при плавлении. Однако способ расчета этого вклада не предлагается. Также эта проблема обсуждается в работах [3, 6, 7].

По нашему мнению, проблема несоответствия теоретического значения величины $(S_1 + S_2)T_m$ и экспериментальных значений теплоты плавления ΔH_m может быть решена путем учета вклада, обусловленного работой “аналога силы Казимира” [11].

В данной работе на базе представлений об «аналоге силы Казимира» рассчитана удельная теплота плавления и скачок свободного объема при плавлении. Полученные значения находятся в соответствии с экспериментальными значениями в пределах 15% отклонения для 8 металлов из 10 рассмотренных.

2. ТЕРМОДИНАМИКА ПЛАВЛЕНИЯ

Принципиальное различие структур кристаллических твердых тел и жидкостей создает боль-

шие трудности при решении задач, в которых требуется их совместное описание. В первую очередь к таким задачам относятся задачи описания фазового перехода “твердое тело—расплав”.

По нашему мнению, эффективный подход к решению таких задач может быть основан на использовании понятия “свободный объем”. Как будет показано далее, это позволяет в единой форме представить уравнение состояния кристаллического и жидкого веществ, и в рамках их совместного рассмотрения рассчитать параметры фазового перехода плавление/кристаллизация.

2.1. Флуктуационный свободный объем

В основу классической модели жидкого состояния положен подход, опирающийся на известный факт существования в жидкости ближнего порядка, получивший название квазикристаллической теории жидкости [1, 2]. Основой расчета термодинамической функции жидкости является уравнение для свободной энергии Гельмгольца F :

$$F = -kT \ln Z,$$

где Z — статистическая сумма, зависящая от потенциальной энергии взаимодействия частиц системы, k — постоянная Больцмана.

Вычисление Z для реальных систем представляет собой весьма сложную задачу. Главная трудность связана с тем, что имеющиеся знания об энергии взаимодействия частиц весьма ограничены. Поэтому при расчетах Z используют различные приближения. Одним из таких приближений является модель флуктуационного свободного объема.

Предположим, что движение каждой частицы жидкости ограничено некоторой ячейкой, размеры которой определяются самосогласованным полем, создаваемым ее соседями. Положение частицы в i -ой ячейке определим радиус-вектором $\mathbf{r}_i$ с началом в центре элементарной ячейки.

Если все ячейки одинаковы, то потенциальная энергия частицы $\varphi(\mathbf{r}_i)$ одинакова для всех ячеек. Величина $\varphi(0)$ — потенциальная энергия частицы в центре ячейки. Полная энергия взаимодействия N частиц, когда они находятся в центрах своих ячеек, равна $N\varphi(0)/2$.

Введем энергию частицы при ее отклонении от центрального положения:

$$E(\mathbf{r}_i) = \varphi(\mathbf{r}_i) - \varphi(0). \quad (1)$$

Тогда потенциальная энергия системы N частиц при заданной конфигурации системы имеет вид:

$$U(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{2} N\varphi(0) + \sum_{i=1}^N E(\mathbf{r}_i). \quad (2)$$

В этом случае расчет статистического интеграла Z существенно упрощается, и его можно представить в виде:

$$Z = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3N}{2}}}{h^{3N}} \exp\left(-\frac{N\varphi(0)}{2kT}\right) \times \left(\int_V \exp\left(-\frac{E(\mathbf{r}_i)}{kT}\right) d\mathbf{r}_i \right)^N, \quad (3)$$

где m — масса атома, h — постоянная Планка, T — температура.

Флуктуационный свободный объем V_F для частицы, представляющий собой пространство, в котором могут перемещаться центры тяжести атомов системы, определяется соотношением:

$$V_F = \int_V \exp\left(-\frac{E(\mathbf{r})}{kT}\right) d\mathbf{r}. \quad (4)$$

Расчет свободного объема по формуле (4) требует точного знания потенциала $E(\mathbf{r})$, создаваемого окружающими соседями.

Для простых оценок принимается модель твердых сфер (для общности имеющая размерность v), и рассматривается их движение в поле соседей, предполагаемых покоящимися в своих положениях равновесия.

Если расстояние между соседними узлами решетки твердых сфер R лишь немного больше характерного размера атома d , тогда центр атома может перемещаться в свободном объеме V_F , величина которого определяется выражением:

$$V_F = \psi(R-d)^v = \psi R^v \left(1 - \frac{d}{R}\right)^v, \quad (5)$$

где $d = \sqrt[3]{V_0}$ (V_0 — объем атома при температуре 0 K), $d = a/\sqrt[3]{4}$ для металлов с гранецентрированной кубической решеткой и $d = a/\sqrt[3]{2}$ для металлов с объемно-центрированной кубической решеткой, a — период решетки.

Переходя от значений d и R к значениям плотности, получим:

$$V_F = \psi' \frac{1}{n} \left(1 - \left(\frac{n}{n_0}\right)^{1/v}\right)^v, \quad (6)$$

где ψ и ψ' — геометрические постоянные порядка единицы, n — плотность системы шаров, n_0 — значение плотности в системе с плотной упаковкой.

Выражение (6) в трехмерном случае можно записать следующим образом:

$$V_F = \psi'' (V^{1/3} - V_0^{1/3})^3, \quad (7)$$

где V – атомный объем при $T \neq 0$ К, и, следуя результатам [12], представить в виде:

$$V_F = \frac{(V - V_0)^3}{V_0^2}. \quad (8)$$

2.2. Уравнение состояния жидкости (расплава)

С учетом выражений (1)–(4) уравнение состояния жидкости может быть представлено в виде:

$$p = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \Phi(0)}{\partial V} \right)_{T,N} + kT \left(\frac{\partial \ln V_F \xi}{\partial V} \right)_{T,N}, \quad (9)$$

где p – величина внешнего давления, ξ – параметр, равный 1 для кристаллов и принятый равным e для жидкостей [3].

Уравнение состояния (9) можно переписать следующим образом:

$$p + p_i^L = \delta'(T) \frac{kT}{V}; \quad p_i^L = \frac{1}{2} \frac{\partial \Phi(0)}{\partial V}; \quad \delta'(T) = \left(\frac{\partial \ln V_F}{\partial \ln V} \right)_T + \left(\frac{\partial \ln \xi}{\partial \ln V} \right)_T, \quad (10)$$

где p_i^L – величина внутреннего “теплового” давления в жидкой фазе, V_F определяется соотношением (8).

Параметр $\delta'(T)$ при $\xi = \text{const}$ приближенно равен:

$$\delta'(T) \approx \left(\frac{\partial \ln V_F}{\partial \ln V} \right)_T. \quad (11)$$

Подставляя в (11) выражение (8), получим известный результат [12]:

$$\delta'(T) = \left(\frac{V}{V_F} \right) \left(\frac{\partial V_F}{\partial V} \right) = \frac{3V}{V - V_0}. \quad (12)$$

Подставляя выражение (12) в (10), представим уравнение состояния жидкой фазы в виде:

$$(p + p_i^L)(V - V_0) = 3kT. \quad (13)$$

Это выражение аналогично уравнению Ван-дер-Ваальса.

С учетом (8) перепишем выражение (13) таким образом, чтобы в него входила величина флуктуационного свободного объема V_F :

$$p + p_i^L = \delta(T) \frac{3kT}{V_0}, \quad (14)$$

где величина $\delta(T)$ определяется по формуле:

$$\delta(T) = \left(\frac{V_F}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (15)$$

Примем, что флуктуационный свободный объем атомной ячейки V_F может быть определен

как избыточный объем (по отношению к ее объему при нулевой абсолютной температуре), возникающий вследствие теплового движения атомов.

В этом приближении свободный объем расплава металла V_L при температуре T может быть вычислен как сумма трех величин: изменения объема атомной ячейки при изменении температуры от нуля до температуры плавления T_m , равного приблизительно $V_0 \beta_S(T_m) T_m$, скачкообразного изменения объема при плавлении ΔV_m и изменения объема вследствие теплового расширения расплава $V_0 \beta_L(T_m - T)$:

$$V_L(T) = V_0 \beta_S(T_m) T_m + \Delta V_m + V_0 \beta_L(T_m - T), \quad (16)$$

где $\beta_S(T_m)$ – объемный коэффициент теплового расширения в твердом состоянии при температуре плавления, β_L – объемный коэффициент теплового расширения расплава металла.

В этом случае параметр $\delta(T)$ при $T = T_m$ может быть представлен в виде:

$$\delta(T_m) = \left(\beta_S(T_m) T_m + \frac{\Delta V_m}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (17)$$

Тогда уравнение состояния жидкости (14) при $T = T_m$ принимает вид:

$$p + p_i^L = \left(\beta_S(T_m) T_m + \frac{\Delta V_m}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{3kT}{V_0}. \quad (18)$$

2.3. Уравнение состояния твердого тела

Для описания состояния твердой фазы обычно используется уравнение Ми–Грюнайзена [13, 14], которое в принятых ранее обозначениях имеет вид:

$$p + p_i^S = \gamma(T) \frac{3kT}{V_0}, \quad (19)$$

где p и p_i^S – величины внешнего и внутреннего “теплового” давления в твердой фазе, $\gamma(T)$ – постоянная Грюнайзена.

Величина $\delta(T_m)$ в модели свободного объема, согласно выражению (17) определяется величиной флуктуационного свободного объема и зависит от коэффициента объемного расширения в твердом теле при температуре плавления $\beta_S(T_m)$ и скачка объема при плавлении ΔV_m . Предположим, что при $T = T_m$ модель свободного объема может быть распространена и на описание твердого тела. В этом приближении величина $\gamma(T_m)$, по аналогии с (17), может быть записана следующим образом:

$$\gamma(T_m) = (\beta_S(T_m) T_m)^{\frac{1}{3}}. \quad (20)$$

В этом случае уравнение состояния твердого тела может быть представлено в виде:

$$p + p_i^S = (\beta_S(T_m)T_m)^{-1} \frac{3kT}{V_0}. \quad (21)$$

2.4. Оценка нового вклада в теплоту плавления при фазовом переходе “плавление”

Заметим, что в предложенном описании уравнения состояния жидкой (14) и твердой (19) фаз имеют похожий вид и отличаются только параметрами $\delta(T_m)$ и $\gamma(T_m)$ (описываемыми уравнениями (17) и (20), соответственно). Сравнивая значения этих параметров (см. разд. 3), нетрудно убедиться, что эти величины не равны друг другу: $\gamma(T_m) > \delta(T_m)$, следовательно, при $T = T_m$ не равны давления: p_i^L и p_i^S (описываемые уравнениями (18) и (20), соответственно), что в рамках современных представлений о фазовых переходах первого рода невозможно.

Это означает, что либо при $T = T_m$ используемые здесь классические модели (модель свободного объема и модель Ми–Грюнайзена) не могут быть применены, либо вблизи температуры плавления возникает дополнительное давление p^+ , обеспечивающее непрерывность при скачкообразном изменении объема в точке плавления, т.е.

$$p_i^L + p^+ = p_i^S. \quad (22)$$

С учетом (14) и (19) его величина может быть представлена следующим образом:

$$p^+ V_0 = 3kT_m (\gamma(T_m) - \delta(T_m)). \quad (23)$$

Отметим, что дополнительное давление p^+ при фазовом переходе твердое–жидкое совершает дополнительную работу, величина которой будет вычислена ниже.

2.5. О причинах появления давления p^+

Для описания процесса плавления/кристаллизации рассмотрим два полупространства, находящиеся на малом расстоянии x друг от друга и помещенные в термостат со средней температурой T_m . Одно полупространство представляет собой твердую S -фазу, находящуюся при температуре $(T_m - \Delta T)$, где ΔT – бесконечно малое отклонение от температуры плавления T_m . Второе – жидкую L -фазу (расплав), находящуюся при температуре $(T_m + \Delta T)$.

По нашему мнению, появление давления p^+ при $T = T_m$ связано с изменением плотности колебательных состояний при переходе от жидкого состояния к твердому: в твердом состоянии в акустической ветви фононов существуют фононы,

связанные и с продольными (продольная скорость звука равна $C_n = \sqrt{E/\rho}$, где E – модуль Юнга), и с поперечными (поперечная скорость звука равна $C_t = \sqrt{G/\rho}$, где G – модуль сдвига) колебаниями, а в идеальной жидкости, в силу отсутствия поперечных колебаний, соответствующие фононы отсутствуют. Это означает, что при переходе от твердого состояния к жидкому, фононы, связанные с поперечными колебаниями, исчезают, и плотность энергии фононов на границе твердой и жидкой фаз скачком изменяется. Эта ситуация резкого изменения плотности энергий на границе фаз, по нашему мнению, является некоторым аналогом ситуации, описанной в работе Х. Казимира [15].

Как известно, так называемая сила Казимира возникает из-за снижения плотности энергетических состояний в области между двумя близко расположенными металлическими пластинами. Это “разрежение” вакуума приводит к возникновению силы p_K , которая “прижимает” пластины друг к другу [16–18].

Величина этой силы (на единицу площади пластины) определяется выражением [15]:

$$p_K = \alpha_K \frac{\hbar C}{x_K^4}, \quad (24)$$

где $\hbar$ – приведенная постоянная Планка, C – скорость света, x_K – расстояние между пластинами, α_K – числовой коэффициент, $\alpha_K = \pi^2/240$ [15].

По аналогии с силой Казимира, на границе твердой и жидкой фаз из-за указанного выше снижения плотности энергетических состояний в жидкости, представляется разумным ввести силу (на единицу площади) p^+ , которая при определенных условиях может “прижимать” атомы, расположенные на поверхности жидкой фазы, к поверхности твердой фазы. Величина этой силы (на единицу площади) по аналогии с (24) и из соображений размерности может быть записана следующим образом [11]:

$$p^+ = \alpha \frac{\hbar C_t(T_m)}{x_0^4}, \quad (25)$$

где x_0 – эффективное расстояние от “поверхности” твердой фазы до “поверхности расплава”¹, α – числовой коэффициент.

¹ Необходимо пояснить, почему для оценки “прижимающей” силы нельзя прямо использовать силу Казимира. Отметим, что классическая сила Казимира связана с особенностями поведения электромагнитных волн. Для ее оценки необходимо учесть, что электромагнитные волны проникают в твердые тела на глубину скин-слоя. Эта глубина зависит от частоты электромагнитных волн, но в любом случае на много порядков превышает масштаб рассматриваемых здесь процессов, составляющий доли межатомного расстояния.

На первый взгляд рассматриваемая аналогия не является очевидной. В случае, рассмотренном Х. Казимиром, возникновение прижимающей силы связано с тем, что плотность состояний в зазоре между пластинами меньше, чем справа и слева от пластин. В нашем случае возникновение прижимающей силы связано с тем, что отличается плотность энергий в полупространствах жидкой и твердой фаз. Однако при внимательном рассмотрении становится ясно, что различие в моделях несущественно. Отличие в плотности энергии справа и слева от пластин в модели Казимира также возможно в том случае, если пластины имеют разную диэлектрическую проницаемость (этот случай рассмотрен в классической работе [19]). И в том, и в другом случае причина появления прижимающей силы — разность плотности энергий в зазоре и вне зазора. Поэтому во всех этих случаях вид зависимости $p \sim \alpha (\hbar \times \text{скорость}) / x^4$ не изменяется, но изменяется лишь коэффициент α . В модели Х. Казимира он равен $\pi^2/240$. В нашем случае это параметр модели.

Вычислим работу A^+ , которую совершает давление p^+ , прижимающее атомы к поверхности твердого тела. Для вычисления этой работы необходимо принять во внимание, что давление p^+ производит работу в объеме, равном объему цилиндра с диаметром основания d и высотой x_0 . В этом случае величина A^+ может быть представлена в виде:

$$A^+ = 3kT_m (\gamma(T_m) - \delta(T_m)) V_0', \quad (26)$$

где $V_0' = \pi (d/2)^2 x_0$.

Подставляя уравнение (25) в (23) определим расстояние между “твердым” и “жидким” слоем атомов x_0 :

$$x_0 = \left[\frac{\alpha \hbar C_t(T_m)}{3 k T_m} \frac{V_0}{(\gamma(T_m) - \delta(T_m))} \right]^{1/4}. \quad (27)$$

При $x \leq x_0$, сила p^+ , аналогичная силе Казимира, “прижимает” атомы поверхностного слоя жидкости к твердой поверхности. При $x > x_0$ этой силы недостаточно для обеспечения кристаллизации.

Отметим, что вычисленное значение p^+ , описывающее работу, совершаемую давлением p^+ в точке плавления, представляет собой дополнительный вклад в величину теплоты плавления λ . Расчет теплоты плавления с учетом дополнительного вклада p^+ приведен ниже в п. 2.7.

В силу неопределенности коэффициента α для численной оценки величины x_0 — минимального

расстояния между “поверхностями” твердой и жидкой фаз, необходимо использовать дополнительные соображения. Можно, например, связать его значение с параметрами электронного строения вещества, в частности, с радиусом экранирования. Очевидно, что расстояние между двумя фазами не может быть меньше радиуса экранирования, поскольку в этом случае начнется сильное взаимодействие между их электронными подсистемами и фазы станут неразличимы.

В приближении модели Томаса—Ферми радиус экранирования равен [20]:

$$R_e = \sqrt{\frac{\pi \hbar^2}{4e^2 \kappa_l m_e k_F}}; \quad \kappa_l = \frac{1}{4\pi \epsilon_0}; \quad k_F = \left(\frac{3\pi^2 N_e}{V_0} \right)^{1/3}, \quad (28)$$

где e — заряд электрона, m_e — масса электрона, ϵ_0 — электрическая постоянная, k_F — значение волнового вектора электронов на поверхности Ферми, N_e — число валентных электронов на один атом. С учетом выражения для радиуса Бора [21]:

$$r_B = \frac{\hbar^2}{e^2 \kappa_l m_e} = 0.53 \times 10^{-10} \text{ м}$$

уравнение (28) можно переписать следующим образом:

$$R_e = \left(\frac{1}{3\pi^2} \frac{V_0}{N_e} \right)^{1/3} \sqrt{\frac{\pi}{4}} r_B = \Phi \left(\frac{V_0}{N_e} \right)^{1/6}, \quad \Phi \approx 0.504 \sqrt{r_B}. \quad (29)$$

В этом простейшем приближении радиус экранирования зависит только от атомного объема и числа валентных электронов. При характерных значениях параметров для металлов, приведенных в табл. 1, величина R_e составляет около 0.5×10^{-10} м.

Приравнявая x_0 (см. выражение (27)) и R_e (см. выражение (29)) получим выражение для оценки коэффициента α :

$$\alpha = 3R_e^4 \frac{k T_m}{\hbar C_t(T_m)} \frac{(\gamma(T_m) - \delta(T_m))}{V_0}. \quad (30)$$

При характерных значениях параметров (см. табл. 2–4) $C_t \approx 1.8 \times 10^3$ м/с; $\beta_s(T_m) T_m \approx 0.105$; $\Delta V_m/V_0 \approx 0.05$; $\gamma(T_m) \approx 2.12$; $\delta(T_m) \approx 1.86$, получим $\alpha \approx 0.04$. (Заметим, что величина α близка к значению α_k). Оценки по формуле (27) величины x_0 для ряда металлов приведены в разделе 3.

2.6. Оценка скачка объема при плавлении

Подставляя в уравнение (30) выражения для $\delta(T_m)$ и $\gamma(T_m)$ (уравнения (17) и (20)), соответ-

Таблица 1. Константы материалов

Материал	T_m , К [24]	$V_0 \times 10^{-29}$, м ³ [4]	$r_{ат} \times 10^{-10}$, м [4]	$a \times 10^{-10}$, м [25]	N_e
Cu	1358	1.18	1.280	3.6147	2
Ag	1235	1.71	1.430	4.0861	2
Au	1337	1.70	1.440	4.0781	5
Ni	1728	1.09	1.245	3.5238	3
Pt	2045	1.51	1.380	3.9239	4
W	3695	1.59	1.370	3.1652	6
Cr	2163	1.20	1.270	2.8846	3
V	2220	1.39	1.340	3.0231	5
Zn	692	1.52	1.335	2.6649 ($c = 4.9468$)	2
Cd	594	2.16	1.465	2.9788 ($c = 5.6167$)	1

Таблица 2. Свойства материалов, зависящие от температуры, и расчетные значения параметров материалов

Материал	$\beta_S(T_m) T_m$	$G(T_m) \times 10^{11}$, Па	$\rho(T_m) \times 10^3$, кг/м ³ [24]	$C_t(T_m) \times 10^3$, м/с		$\delta(T_m)$, ф-ла (17)	$\gamma(T_m)$, ф-ла (20)
				литература	ф-ла (49)		
Cu	0.1050 [26]	0.270 [34]	8.36	1.0 [37]	1.8	1.86	2.12
Ag	0.1041 [27]	0.172 [34]	9.86		1.32	1.89	2.13
Au	0.0952 [28]	0.152 [34]	18.27		0.91	1.99	2.29
Ni	0.0949 [29]	0.375 [35]	8.1		2.15	1.89	2.19
Pt	0.1051 [30]	0.394 [24]	19.2	2.75 [37]	1.39	1.86	2.12
W	0.1286 [26]	1.100 [35]	17.5		2.51	1.64	1.98
Cr	0.1259 [31]	0.357 [34]	6.72		2.33	1.69	2.00
V	0.0946 [32]	0.300 [36]	5.66		2.29	1.84	2.19
Zn	0.0789 [33]	—	6.92	1.2 [38]	—	1.96	2.33
Cd	0.0713 [26]	0.1275 [34]	8.42	1.2 [37]	1.23	2.09	2.41

Таблица 3. Вычисленные значения параметров материалов, а также экспериментальная и расчетная величина теплоты плавления

Материал	p^+ , ф-ла (23)	S_1 , ф-ла (44)	S_2 , ф-ла (48)	$(p^+ + S_1 + S_2)$	λ^* , ф-ла (50)	Несоответствие $(p^+ + S_1 + S_2)$ и λ , %
Cu	0.168	1.167	−0.2876	1.078	1.076 [4]	0
Ag	0.146	1.078	−0.2599	0.993	1.035 [33]	4
Au	0.157	1.247	−0.2725	1.194	1.125 [39]	4
Ni	0.189	1.352	−0.3244	1.250	1.119 [33]	12
Pt	0.140	1.187	−0.2934	1.056	1.036 [4]	2
W	0.177	1.726	−0.5266	1.373	1.370 [39]	0
Cr	0.180	1.476	−0.4253	1.256	1.107 [32]	14
V	0.196	1.569	−0.3910	1.413	1.157 [32]	22
Zn	0.230	1.542	−0.3436	1.468	1.245 [32]	18
Cd	0.209	1.282	−0.2567	1.268	1.265 [33]	0

Таблица 4. Вычисленные значения параметров материалов, а также экспериментальная и расчетная величина скачка объема при плавлении

Материал	$x_0 \times 10^{-10}$, м ф-ла (27)	$R_e \times 10^{-10}$, м ф-ла (29)	$\Delta V_m/V_0$, %	$\Delta V_m/V_0$, % ф-ла (31)	Несоответствие $\Delta V_m/V_0$ и расчетного значения, %
Cu	0.495	0.493	<u>5</u> [7]; 4.2 [40]; 5.3 [41]; 5.8 [24]	5.1	2
Ag	0.524	0.524	<u>4.5</u> [7]; 3.4 [40]; 3.8 [42]; 5.9 [41]	4.5	0
Au	0.452	0.450	<u>4.3</u> [41]; 5.1 [42]; 5.67 [8]; 6.0 [24];	4.5	5
Ni	0.458	0.455	<u>5.4</u> [6]; 3.2 [24]; 4.5 [42]; 5.1 [41]; 6.34 [8]	5.6	4
Pt	0.447	0.458	<u>5.1</u> [22]; 6.9 [24]	4.6	10
W	0.429	0.431	<u>10.0</u> [22]; 3.0 [24]	9.7	3
Cr	0.454	0.462	<u>8</u> [24]	7.3	9
V	0.449	0.435	<u>6.5</u> [22]; 3 [24]	7.8	20
Zn	0.517	0.514	<u>5.3</u> [24]; 4.3 [6]; 4.8 [8];	5.4	3
Cd	0.606	0.612	<u>3.8</u> [6]; 4.0 [8, 42]; 4.7 [7, 40]; 5.1 [24]	3.6	5

ственно), получим выражение для скачка объема при плавлении:

$$\frac{\Delta V_m}{V_0} = \beta_S(T_m) T_m \left[\left(\frac{1}{1 - \omega \Phi} \right)^3 - 1 \right]; \quad (31)$$

$$\omega = \frac{\alpha V_0}{3 R_e^4} \frac{\hbar C_t(T_m)}{k T_m}; \quad \Phi = (\beta_S(T_m) T_m)^{\frac{1}{3}}. \quad (32)$$

Из выражений (31) и (32) следует, что величина скачка объема при плавлении может быть выражена через коэффициент объемного расширения в твердом теле при температуре плавления $\beta_S(T_m)$, поперечную скорость звука в твердом теле при температуре плавления $C_t(T_m)$, число валентных электронов на один атом N_e и атомный объем в твердом состоянии V_0 . Вычисленная таким образом величина $\Delta V_m/V_0$ для весьма широкого круга металлов демонстрирует поразительное соответствие экспериментальным значениям $\Delta V_m/V_0$ (раздел 3).

2.7. Расчет величины теплоты плавления в модели свободного объема

Как следует из проведенного анализа при кристаллизации появляется дополнительное давление p^+ , прижимающее атомы расплава к поверхности твердого тела, описываемое формулой (25). Исходя из этого предположения выражение для вычисления теплоты плавления ΔH_m можно представить следующим образом:

$$\Delta H_m = (S_1 + S_2) T_m + p^+ V_0'. \quad (33)$$

Перейдем к расчету значений S_1 и S_2 в рамках представлений модели свободного объема.

2.7.1. Расчет конфигурационной энтропии плавления. Для расчета величины скачка конфигурационной энтропии плавления необходимо вычислить величины конфигурационной энтропии твердой и жидкой фазы и найти их разность.

Прямые расчеты конфигурационной энтропии твердой фазы обычно основываются на анализе фононной картины и, следовательно, зависят от таких параметров, как упругие константы материала, температура Дебая и т.д. Гораздо более простой подход состоит в использовании модели свободного объема.

При таком подходе для вычисления конфигурационной энтропии твердой и жидкой фазы можно воспользоваться описанным в п. 2.1 приближением, опирающемся на модель твердых сфер.

Как уже отмечалось, в соответствии с [5], конфигурационный интеграл в статистической сумме, описывающей термодинамическое поведение в приближении модели твердых сфер, ведет себя как $(nV_F)^N$, где N – число частиц. В этом приближении избыточная энтропия системы, имеющей свободный объем, представленный в виде (6), может быть записана следующим образом:

$$\frac{S_F}{Nk} = v \ln \left\{ 1 - \left(\frac{n}{n_0} \right)^{\frac{1}{v}} \right\} - 1. \quad (34)$$

При $v = 3$ получаем энтропию трехмерной системы с плотностью упаковки n близкой к плотнейшей упаковке с плотностью n_0 .

Предположим, что указанное выражение (34) может быть использовано для расчета конфигурационной энтропии не только системы твердых сфер, но и реальных систем, состоящих из атомов, моделируемых сферами. В этом приближе-

нии для кристаллического материала получим выражение:

$$\frac{S_1^S}{Nk} = 3 \ln \left\{ 1 - \left(\frac{\rho_T^S}{\rho_0^S} \right)^{\frac{1}{3}} \right\} - 1, \quad (35)$$

где ρ_T^S — плотность твердой фазы при $T \neq 0$ К, ρ_0^S — плотность при $T = 0$ К.

Изменение атомного объема материала $V(T)$ и, соответственно, его плотности ρ_T с температурой определяется тепловым расширением материала:

$$V(T) = V_0(1 + \beta_S T). \quad (36)$$

В этом случае величину ρ_T^S/ρ_0^S в (35) можно представить в виде:

$$\frac{\rho_T^S}{\rho_0^S} = \frac{1}{1 + \beta_S T}. \quad (37)$$

Подставляя (37) в (35), получим выражение для конфигурационной энтропии твердого состояния:

$$\frac{S_1^S}{Nk} = 3 \ln \left\{ 1 - \left(\frac{1}{1 + \beta_S T} \right)^{\frac{1}{3}} \right\} - 1. \quad (38)$$

В соответствии с [21] выражение, аналогичное (35), можно записать и для энтропии жидкой фазы:

$$\frac{S_1^L}{Nk} = 3 \ln \left\{ 1 - \left(\frac{\rho_T^L}{\rho_0^L} \right)^{\frac{1}{3}} \right\} - 1, \quad (39)$$

где ρ_T^L — плотность жидкой фазы при температуре T ($T \geq T_m$).

Как уже отмечалось, объем жидкой фазы V^L связан с величиной объема твердой фазы простым соотношением (16). В этом случае величину ρ_T^L/ρ_0^L можно представить следующим образом:

$$\frac{\rho_T^L}{\rho_0^L} = \frac{1}{1 + \beta_S T_m + \frac{\Delta V_m}{V_0} + \beta_L (T - T_m)}. \quad (40)$$

Тогда выражение для конфигурационной энтропии жидкого состояния (39), может быть записано следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{S_1^L}{Nk} &= \\ &= 3 \ln \left\{ 1 - \left(\frac{1}{1 + \beta_S T_m + \frac{\Delta V_m}{V_0} + \beta_L (T - T_m)} \right)^{\frac{1}{3}} \right\} - 1. \end{aligned} \quad (41)$$

Полученные выражения позволяют оценить значение S_1 — скачка конфигурационной энтропии при плавлении твердой фазы:

$$S_1 = S_1^L - S_1^S. \quad (42)$$

Подставляя выражения (38) и (41) в (42), при $T = T_m$ получим:

$$\frac{S_1}{Nk} = 3 \ln \left[\frac{1 - \left(\frac{1}{1 + \beta_S T_m + \Delta V_m/V_0} \right)^{\frac{1}{3}}}{1 - \left(\frac{1}{1 + \beta_S T_m} \right)^{\frac{1}{3}}} \right]. \quad (43)$$

При $\beta_S T_m \ll 1$ и $\left(\beta_S T_m + \frac{\Delta V_m}{V_0} \right) \ll 1$ выражение под знаком логарифма существенно упрощается, и конфигурационная энтропия плавления может быть представлена следующим образом [22]:

$$\frac{S_1}{Nk} = 3 \ln \left[\frac{\beta_S T_m + \Delta V_m/V_0}{\beta_S T_m} \right]. \quad (44)$$

При характерных значениях параметров $\beta_S(T_m)T_m \approx 0.09$; $\Delta V_m/V_0 \approx 0.05$; (см. раздел 3) величина $S_1 \approx 3 \ln(1.5) Nk \approx 1.2 Nk$.

2.7.2. Расчет колебательной энтропии плавления. В соответствии с представлениями Мотта и Френкеля [1, 23], величина скачка колебательной энтропии S_2 при плавлении определяется с помощью выражения:

$$S_2 = 3 \ln \left(\frac{\nu_L}{\nu_S} \right), \quad (45)$$

где ν_S и ν_L — характеристические частоты колебаний атомов в кристалле и расплаве, соответственно.

Отношение между указанными частотами определяется моделью Грюнайзена [4]:

$$\frac{\nu_L}{\nu_S} = \left(\frac{V_S}{V_L} \right)^\gamma, \quad (46)$$

где V_L и V_S — атомные объемы жидкой и твердой фазы при температуре плавления, соответственно. Величину V_S можно представить в виде: $V_S = V_0(1 + \beta(T_m)T_m)$, а величину V_L при $T = T_m$ в виде $V_L = V_S + \Delta V_m$. Подставляя выражение (46) в (45), и при $\Delta V_m/V_0 \ll 1$, получим:

$$S_2 = 3k\gamma \ln \left(1 - \frac{\Delta V_m}{V_0(1 + \beta(T_m)T_m)} \right). \quad (47)$$

Соотношение (47) также можно преобразовать к виду:

$$S_2 = -3k\gamma \left(\frac{\Delta V_m}{V_0(1 + \beta(T_m)T_m)} \right). \quad (48)$$

При характерных значениях параметров: $\Delta V_m/V_0 \approx 0.05$ и $\gamma \approx 2-3$, значение S_2 составляет $(0.15-0.3)k$.

Заметим, что рассмотренный выше вклад в теплоту плавления, обусловленный аналогом силы Казимира, связан с изменением фонового колебательного спектра при плавлении и формально может быть представлен, как вклад в скачок колебательной энтропии плавления.

3. СОПОСТАВЛЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

В табл. 1–4 представлены необходимые для расчетов параметры материалов. В табл. 2 приведены характеристики металлов, величина которых зависит от температуры. Для большинства материалов в литературе обычно отсутствуют величины коэффициента объемного расширения при высоких температурах. В связи с этим в качестве значений этого параметра были использованы утроенные значения коэффициента линейного расширения при температуре плавления, взятые из указанных источников. Надежные значения величины поперечной скорости звука $C_t(T_m)$ при температуре плавления в справочниках для некоторых элементов отсутствуют. Если в расчетах была использована величина, взятая из литературы, то указан источник, в противном случае представленное значение было вычислено по формуле [24]:

$$C_t(T_m) = \sqrt{G(T_m)/\rho(T_m)}. \quad (49)$$

Соответствующие значения модуля сдвига и плотности также приведены в табл. 2 с указанием источника.

В таблице 3 приведены вычисленные значения скачков конфигурационной (формула (44)) и колебательной (уравнение (48)) энтропий.

Величина удельной теплоты плавления λ^* , нормированная на kT_m , была вычислена по формуле:

$$\lambda^* = \frac{(\lambda V_0 T_m)}{(\rho(T_m) k)}. \quad (50)$$

Сравнение экспериментальных данных по величине удельной теплоты плавления и расчетной величины $(p^+ + S_1 + S_2)$ демонстрирует соответствие в пределах 14% для всех рассмотренных металлов за исключением ванадия (22%) и цинка (18%). В таблице 4 приведены значения вычисленного радиуса экранирования, расстояния x_0 и дано сравнение экспериментальных и расчетных значений скачка объема при плавлении. В табл. 4 также приведены экспериментальные данные о величине $\Delta V_m/V_0$ из различных литературных источников, и подчеркнута величина, которая была использована. Расхождение между расчетными и

экспериментальными данными находится в пределах 10% за исключением ванадия (20%).

4. ВЫВОДЫ

Построена модель расчета величины теплоты плавления и скачка объема при плавлении. Показано, что учет вклада работы фонового “аналога силы Казимира” в величину теплоты плавления позволяет получить хорошее согласие с экспериментом для широкого круга чистых металлов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке гранта № Н-498-99_2021-2023 Программы стратегического академического лидерства “Приоритет-2030” Минобрнауки России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. М.: Гостехиздат, 1948. 292 с.
2. Eyring H., Jhon M.S. Significant liquid structures. N.Y.: John Wiley & Sons, 1969. 149 p.
3. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. 258 с.
4. Регель А.Р., Глазов В.М. Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. М.: Наука, 1978. 307 с.
5. Займан Дж. Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем. М.: Мир, 1982. 592 с.
6. Уббеллоде А.Р. Расплавленное состояние вещества. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1982. 375 с.
7. Ершов Г.С., Черняков В.А. Строение и свойства жидких и твердых металлов. М.: Металлургия, 1978. 248 с.
8. Арсентьев П.П., Коледов Л.А. Металлические расплавы и их свойства. М.: Металлургия, 1976. 376 с.
9. Mei Q.S., Lu K. Melting and superheating of crystalline solids: From bulk to nanocrystals // Progress in Mater. Sci. 2007. V. 52. P. 1175–1262.
10. Lawson A.C. Physics of the Lindemann melting rule // Philos. Mag. 2009. V. 89. P. 1757–1770.
11. Chuvildeev V.N., Semenycheva A.V. The role of the “Casimir force analogue” at the microscopic processes of crystallization and melting // Annals of Phys. 2016. V. 373. P. 390–398.
12. Глессстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: ИЛ, 1948. 583 с.
13. Mie G. Zur kinetischen Theorie der einatomigen Körper // Ann. d. Phys. 1903. Bd 11. P. 657–698.
14. Gruneisen E. Zustand des festen Körpers // Handb. d. Phys. 1926. Bd 10. P. 1–59.
15. Casimir H.B.G. On the attraction between two perfectly conducting plates // Indag. Math. 1948. V. 10. P. 261–263.

16. Genet C., Lambrecht A., Reynaud S. Temperature dependence of the Casimir effect between metallic mirrors // *Phys. Rev. A*. 2000. V. 62. P. 012110.
17. Bordag M., Mohideen U., Mostepanenko V.M. New developments in the Casimir effect // *Phys. Rep.* 2001. V. 353. P. 1–205.
18. Bressi G., Carugno G., Onofrio R., Ruoso G. Measurement of the Casimir Force between Parallel Metallic Surfaces // *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 88. № 4. P. 041804.
19. Дзялошинский И.Е., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Общая теория ван-дер-Ваальсовых сил // *УФН*. 1961. Т. 73. С. 381–422.
20. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. Физика химической связи. Пер. с англ. под ред. Ж.И. Алферова. Т. 2. М.: Мир, 1983. 332 с.
21. Физические величины / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихона. М.: Энергоатомиздат, 1991. 500 с.
22. Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. 304 с.
23. Mott N.F. The resistance of liquid metals // *Proc. Roy. Soc., Ser. A*. 1934. V. 146A. P. 465–472.
24. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1989. 383 с.
25. Соколовская Е.М., Гузей Л.С. Металлохимия. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986. 264 с.
26. Valencia J.J., Quisted P.N. Thermophysical Properties / in *ASM Handbook*. V. 15: Casting. ASM International, 2008. P. 468–481.
27. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 292 с.
28. Цагарейшвили Д.Ш. Уравнения для расчета изменения некоторых термических и упругих свойств кристаллов при их плавлении // *ТВТ*. 1981. Т. 19. № 1. С. 75–79.
29. Машиностроение. Энциклопедия. Теоретическая механика. Термодинамика. Теплообмен. Т. 1–2 / Под общ. ред. К.С. Колесникова, А.И. Леонтьева. М.: Металлургия, 2011. 600 с.
30. Станкус С.В., Хайруллин Р.А. Измерение термических свойств платины в интервале температур 293–2300 К методом проникающего излучения // *Теплофизика высоких температур*. 1992. Т. 30. № 3. С. 487–494.
31. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1006 с.
32. Структура и свойства металлов и сплавов. Тепло-вые свойства металлов и сплавов / Под ред. Л.Н. Ларинова, Ю.Ф. Юрченко. Киев: Наукова думка, 1985. 437 с.
33. Свойства элементов / Под ред. М.Е. Дрица. М.: Металлургия, 1985. 672 с.
34. Burakovsky L., Greeff C., Preston D. Analytic model of the shear modulus at all temperatures and densities // *Phys. Rev. B*. 2003. V. 67. P. 094107.
35. Frost H.J., Ashby M.F. Deformation-Mechanism Maps: The Plasticity and Creep of Metals and Ceramics. N.Y.: Pergamon Press, 1983. 327 p.
36. Farraro J., McLellan R.B. High Temperature Elastic Properties of Polycrystalline Niobium, Tantalum, and Vanadium R // *Metal. Trans. A*. 1979. V. 10A. P. 1699–1702.
37. Schramm K.H. Daten zur Schallgeschwindigkeit in reinen Metallen // *Zeitschrift für Metallkunde*. 1962. V. 52. P. 729–735.
38. Ledbetter H.M. Elastic properties of zinc: A compilation and a review // *J. Phys. Chem. Reference Data*. 1977. V. 6. P. 1181.
39. Kuzman R. Handbook of Thermodynamic Tables and Charts. N.Y.: Hemisphere Publishing Corporation, 1976. 392 p.
40. Лившиц Б.Г., Крапошин В.С., Липецкий Я.Л. Физические свойства металлов и сплавов. Изд. 2-е. М.: Металлургия, 1980. 318 с.
41. Wray P.J. Volume Change Accompanying Solidification // *Metal. Trans.* 1974. V. 5. № 12. P. 2602–2603.
42. Смитлз К. Дж. Металлы / Пер. с англ. под ред. С.Г. Глазунова. М.: Металлургия, 1980. 447 с.

Model of Fusion of Pure Metals

V. N. Chuvil'deev¹ and A. V. Semenycheva^{1, *}

¹Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, 603022 Russia

*e-mail: semenycheva@nifti.unn.ru

Abstract—There are model for calculating the latent heat of fusion of pure metals, included the contribution of the phonon “analogue of the Casimir force” to the melting of metals. The model makes it possible to explain the mismatch between the experimental value of the latent heat of melting and the theoretically calculated sum of the jump in the configuration and vibrational entropy during the phase transition from solid to liquid. The described approach also makes it possible to estimate the magnitude of the volume change during melting using the values of the crystallogometric and thermodynamic parameters of the material.

Keywords: phase transition, melting, latent heat of fusion, volume change during melting

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 669.295

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ УДАРНОЙ ОБРАБОТКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ И УСТАЛОСТНУЮ ДОЛГОВЕЧНОСТЬ 3D-НАПЕЧАТАННОГО ТИТАНОВОГО СПЛАВА Ti–6Al–4V

© 2023 г. О. Б. Перевалова^{а, *}, А. В. Панин^{а, b}, М. С. Казаченко^а, С. А. Мартынов^а

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

^бНациональный исследовательский политехнический университет, Ленина просп., 30, Томск, 634050 Россия

*e-mail: perevalova52@mail.ru

Поступила в редакцию 16.06.2023 г.

После доработки 25.07.2023 г.

Принята к публикации 17.08.2023 г.

С использованием бойка из твердого сплава (Co–WC) проведена ультразвуковая ударная обработка (УЗО) образцов сплава Ti–6Al–4V, полученного по электронно-лучевой проволоочной аддитивной технологии. Методами рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии показано, что УЗО приводит к появлению в поверхностных слоях образца макронапряжений сжатия, упругой микродеформации в кристаллической решетке α -фазы, к образованию градиентной структуры от нанокристаллической на глубине до 5 мкм и до субмикроструктурной структуры α -фазы на глубине от 15 до 40 мкм. В зернах α -фазы образуется нанокристаллическая фаза оксидов титана. УЗО приводит к увеличению микротвердости и усталостной долговечности. Проведен фрактографический анализ изломов образцов после циклического растяжения в режиме малоциклового усталости.

Ключевые слова: титановый сплав, электронно-лучевая проволоочная аддитивная технология, ультразвуковая ударная обработка, рентгеноструктурный анализ, фазовый состав, микроструктура, микротвердость, усталостная долговечность, фрактографический анализ

DOI: 10.31857/S0015323023601034, EDN: RENAYF

ВВЕДЕНИЕ

Титановый сплав Ti–6Al–4V широко используется как в авиа- и автомобилестроении, так и в медицине. В настоящее время наиболее востребованы изделия, полученные с использованием аддитивной технологии (3D-печать) [1]. Однако в зависимости от метода аддитивной технологии механические характеристики 3D-напечатанных образцов могут быть как выше, так и ниже характеристик образцов, полученных традиционными методами литья иковки. Термическая обработка 3D-напечатанных образцов позволяет получить достаточно высокие значения предела прочности и удлинения. Так, отжиг при 920°C в течение 2-х ч приводит к тому, что предел прочности и удлинение до разрушения составляют 1000 МПа и 20%, соответственно [2]. Оптимальное сочетание предела прочности и удлинения достигается в том случае, когда в сплаве Ti–6Al–4V помимо α -фазы также присутствует α' -фаза.

Для применения титановых сплавов в авиастроении необходимым условием являются высокие значения усталостной долговечности.

Усталостная долговечность титановых сплавов, полученных методами аддитивной технологии, в значительной степени зависит от состояния поверхности, наличия пор в микроструктуре и упругих остаточных макронапряжений [2]. При 3D-печати в образце возникают упругие макронапряжения растяжения [2–5], которые уменьшаются в результате высокотемпературных отжигов при температуре менее 700°C [4]. Создание в поверхностных слоях 3D-напечатанного сплава Ti–6Al–4V упругих макронапряжений сжатия может уменьшить макронапряжения растяжения.

Известно, при любых видах ультразвуковой обработки поверхности: либо ультразвуковой прокаткой [6, 7], либо ультразвуковой ударной обработкой (УЗО) [8], сплава Ti–6Al–4V, полученного традиционной технологией, в поверхностных слоях возникают упругие макронапряжения сжатия и возрастает микротвердость [6–9]. Проведение УЗО приводит также к модификации микроструктуры в поверхностных слоях: к образованию в слое глубиной 5 мкм нанокристаллической структуры оксидов титана и α -фазы, на

глубине 10–20 мкм к формированию градиентной микроструктуры от нанокристаллической на поверхности до микрокристаллической, к фазовому превращению $\beta \rightarrow \alpha$ [9].

В титановых сплавах при циклических испытаниях под поверхностью образца образуется очаговая фасетка разрушения (ОФР) [10]. Образование зоны пластической деформации вокруг ОФР предшествует зарождению и распространению трещины. Экспериментально установлено [10], что ОФР образуется в зернах α -фазы в двухфазных ($\alpha + \beta$)-титановых сплавах. Применение УЗО поверхности титанового сплава Ti–6Al–4V, полученного традиционными методами литья иковки, приводит к увеличению напряжения образования ОФР при усталостных испытаниях с долговечностью 10^8 – 10^9 циклов от 490–520 МПа до 715–720 МПа [10].

Фазовые превращения и изменения микроструктуры при УЗО титанового сплава Ti–6Al–4V, полученного по аддитивной технологии, в частности электронно-лучевой проволоочной технологии, подробно изучены авторами [11]. Однако влияние УЗО на усталостную долговечность 3D-напечатанных образцов изучены слабо. В связи с этим, в настоящей работе поставлена задача исследовать структурными методами влияние изменений в микроструктуре поверхностных слоев после УЗО на усталостную долговечность образцов 3D-напечатанного титанового сплава Ti–6Al–4V.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Заготовки в форме параллелепипеда с размерами 25 мм × 25 мм × 70 мм из проволоки Ti–6Al–4V диаметром 1.6 мм были получены на установке 6E400 (ООО “НПК ТЭТА”) с использованием электронно-лучевой проволоочной аддитивной технологии печати [12].

Ультразвуковую обработку проводили с помощью сферического бойка, изготовленного из твердого сплава (WC–6% Co) диаметром 10 мм. Сферический боек был жестко закреплен на ударнике и совершал удары с частотой 22 кГц. Амплитуда колебаний бойка и нагрузка его прижима к поверхности составляли 15 мкм и 200 Н, соответственно. Боек двигался линейно по поверхности образца со скоростью 2 мм/с, шаг сканирования ~0.1 мкм.

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

Упругие макронапряжения в поверхностном слое, параметры кристаллической решетки α -фазы и ее упругую микродеформацию ϵ , а также

объемную долю фаз в образце определяли методами рентгеноструктурного анализа (РСА) с использованием дифрактометра ДРОН-7. Симметричную съемку проводили в $\text{Co } K_{\alpha}$ -излучении [13]. При оценке упругих макронапряжений и упругой микродеформации кристаллической решетки α -фазы в 3D-напечатанном образце как без УЗО, так и с УЗО в качестве эталона принимали исходную проволоку. Объемную долю β -фазы и оксида TiO_2 оценивали как отношение интегральной интенсивности пиков фазы к суммарной интегральной интенсивности пиков всех фаз. Погрешность оценки объемной доли фаз не превышает 1%.

Микроструктуру сплава исследовали с использованием оптического микроскопа Zeiss Axiovert 40 MAT и просвечивающего электронного микроскопа JEM 2100 (ПЭМ). Структуру исследовали в сечении, перпендикулярном обработанной поверхности. Для проведения металлографических исследований образцы предварительно подвергали механической шлифовке, полировке и последующему травлению в реактиве Кролла. Для исследования микроструктуры методами ПЭМ вырезали пластинки толщиной 259 мкм с последующим ионным утонением на установке Joel Ion Slicer EM-09100 1S. Для идентификации фаз применяли темнопольную методику.

Испытания на циклическое растяжение проводили в режиме малоциклового усталости на сервогидравлической испытательной машине Biss UTM 150 с асимметрией цикла $R = 0.1$ при максимальной нагрузке 600 МПа и частоте 20 Гц.

Фрактографические исследования излома разрушенных образцов после испытания на циклическое растяжение проводили на растровом электронном микроскопе Argeo S.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена микроструктура 3D-напечатанного титанового сплава Ti–6Al–4V до проведения УЗО. На оптическом изображении микроструктуры наблюдаются первичные β -зерна, имеющие анизотропную форму. Внутри первичных β -зерен наблюдается пластинчатая структура. Методом ПЭМ выявлено, что пластинчатая микроструктура принадлежит α -фазе, а по границам пластин располагаются прослойки β -фазы (рис. 2). Внутри пластин α -фазы на дислокациях наблюдаются нанокристаллические частицы α' -фазы (рис. 2а, 2в), вблизи которых локализованы экстинкционные контуры. Последние свидетельствуют о наличии полей напряжений в α -фазе вокруг частиц α' -фазы. Это означает, что α' -фаза является некогерентной с основной α -фазой.



Рис. 1. Оптическое изображение микроструктуры 3D-напечатанного сплава Ti-6Al-4V.

На дифрактограмме образца до проведения УЗО присутствуют пики только α -фазы (рис. 3а). Пики β -фазы отсутствуют. Поскольку β -фаза была выявлена методом ПЭМ, то отсутствие ее пиков на дифрактограмме обусловлено тем, что объемная доля этой фазы не превышает 3%. В процессе 3D-печати изделие охлаждается с высокой скоростью, вследствие чего атомы β -стабилизатора ванадия в сплаве Ti-6Al-4V не успевают диффундировать на границы зерен. В результате на границах зерен концентрация ванадия недостаточна для образования β -фазы, и тогда в зернограницных прослойках присутствуют либо две фазы (β - и α'' -фазы), либо одна α'' -фаза. Наличие двухфазных зернограницных прослоек в 3D-напечатанном сплаве установлено экспериментально методами ПЭМ в [14], а в [15] теоретически показана зависимость образования α -, β - и α'' -фаз

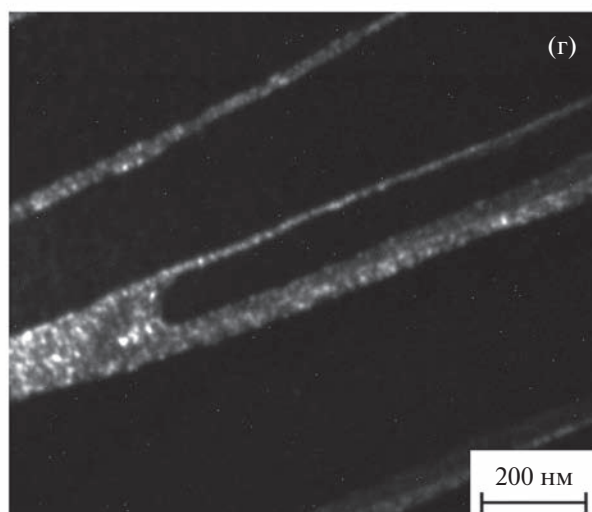
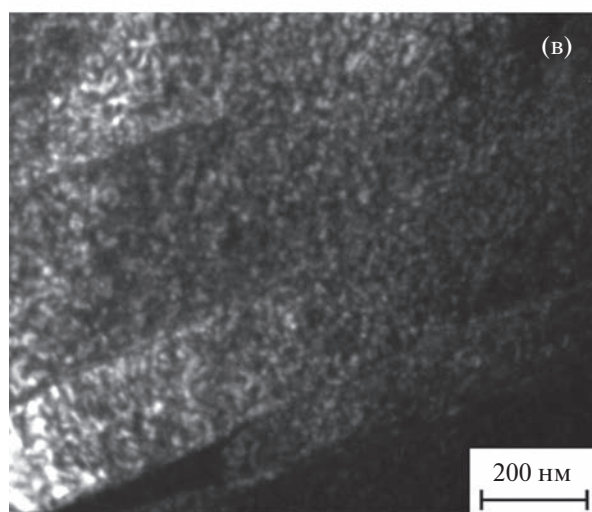
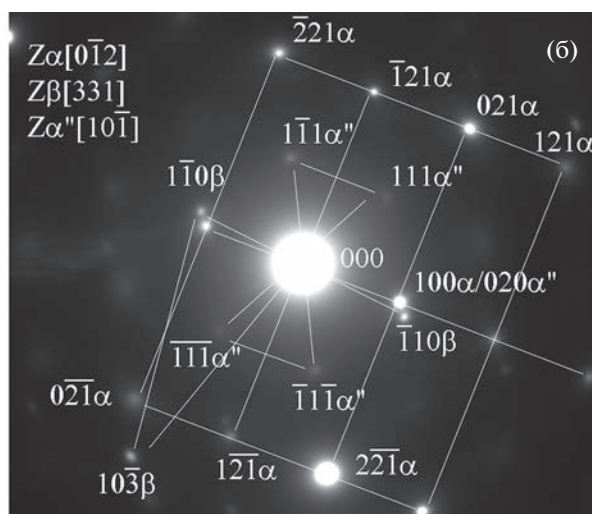
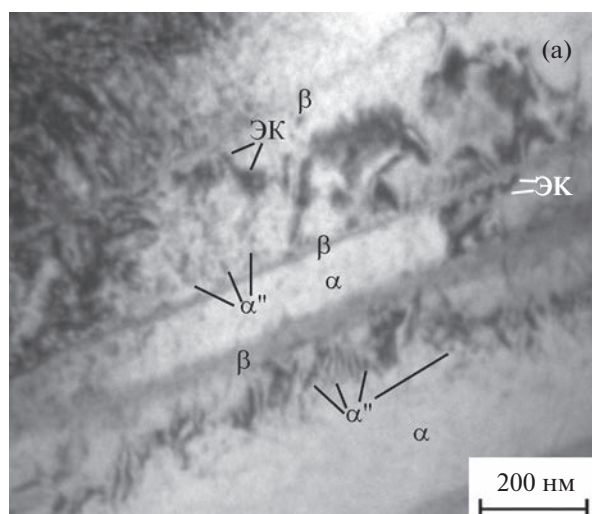


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения микроструктуры 3D-напечатанного сплава Ti-6Al-4V до проведения УЗО: а – светлое поле, б – микродифракционная картина, в, г – темные поля в рефлексах 100 оси зоны $[012]$ α -фазы/020 оси зоны $[10\bar{1}]$ α'' -фазы (в) и $\bar{1}10$ оси зоны $[331]$ β -фазы (г).

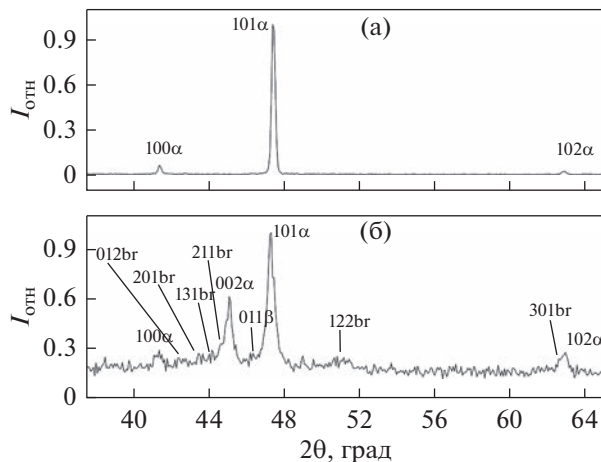


Рис. 3. Участки дифрактограмм образца 3D-напечатанного сплава Ti–6Al–4V до (а) и после УЗО (б).

от концентрации ванадия. Высокая скорость охлаждения в процессе 3D-печати также приводит к образованию α' -мартенсита. Прогрев нижележащих слоев металла при наплавке вышележащих слоев проволоки может приводить к распаду нестабильной α' -фазы с образованием α - и α'' -фаз. Этим можно объяснить наблюдение нанокристаллической α'' -фазы в пластинах α -фазы (рис. 2).

УЗО сплава приводит к изменению интенсивности пиков α -фазы, появлению пика 011 β -фазы и пиков оксида титана TiO_2 (брукит) на дифрактограмме (рис. 3б). Объемная доля оксида титана достигает 16%, β -фазы – 4% (табл. 1). Изменение интенсивности пиков α -фазы свидетельствует об изменении зеренной структуры в поверхностных слоях после УЗО.

До проведения УЗО в 3D-напечатанном образце присутствуют макронапряжения растяжения относительно эталона (табл. 1). Однако полуширина пиков α -фазы в напечатанном образце меньше полуширины пиков эталона. Это означает, что кристаллическая решетка α -фазы в напе-

чатанном образце менее напряжена, чем в проволоке. УЗО приводит к появлению упругих макронапряжений сжатия и к увеличению полуширины пиков α -фазы и, следовательно, к увеличению микродеформации ϵ кристаллической решетки α -фазы (см. табл. 1).

Параметр кристаллической решетки a α -фазы после УЗО увеличивается (табл. 1), при этом параметр c и отношение параметров c/a остаются практически без изменения. Увеличение параметра a α -фазы обусловлено уменьшением концентрации ванадия в твердом растворе на основе α -Ti из-за размерного фактора в сплавах Ti–V [16].

Методом ПЭМ установлено, что в поверхностных слоях глубиной до 5 мкм образуется нанокристаллическая структура с зернами изотропной формы и размером менее 100 нм (рис. 4). Микродифракционная картина является кольцевой, характерной для нанокристаллической структуры (рис. 4б). Отсутствие рефлексов на некоторых участках колец свидетельствует о наличии текстуры. Кольца 1, 3–5 принадлежат рефлексам α -фазы. Кольцо 2 достаточно широкое. Ему принадлежат рефлексы со значениями межплоскостных расстояний, близких к значению 0.227 нм. Это могут быть рефлексы следующих фаз: 101 α , 011 β , 002 α'' , 112 TiO_2 (брукит). В промежутке между кольцами 1 и 2 присутствует несколько рефлексов, принадлежащих кольцу 002 α . На темнопольном изображении, полученном в рефлексах на кольце 2 (рис. 4в), видимыми являются зерно α -фазы, дислокации в нем и частицы на дислокациях. Частицы внутри α -зерна являются либо α'' -фазой либо TiO_2 .

С увеличением расстояния от поверхности обработки до 15 мкм форма α -зерен становится анизотропной с поперечными размерами 100–200 нм (рис. 5). На микродифракционной картине присутствуют рефлексы α -фазы, укладываемые в кольца (рис. 5б). Одиночные рефлексы принадлежат рутилу. На кольце 1 с межплоскостным расстоянием, равным 0.256 нм, находятся как рефлексы 100 α , так и 101 TiO_2 . На рис. 5 в

Таблица 1. Микротвердость H_μ , параметры a и c и их отношение c/a и упругая микродеформация ϵ кристаллической решетки α -фазы, плоские упругие макронапряжения $\sigma_{//}$, объемная доля δ β -фазы и оксидов титана TiO_2 в 3D-напечатанном сплаве Ti–6Al–4V без и с УЗО

Образец	H_μ , ГПа	Фазовый состав	Параметры решетки, нм		c/a	ϵ	$\sigma_{//}$, ГПа	δ , %	
			a	c				β	TiO_2
Без УЗО	5	$\alpha + \beta + \alpha''$	0.2926	0.4678	1.599	–0.006	1.4	3	0
С УЗО	6	$\alpha + \beta + \text{TiO}_2$	0.2930	0.4679	1.597	0.003	–0.5	4	16

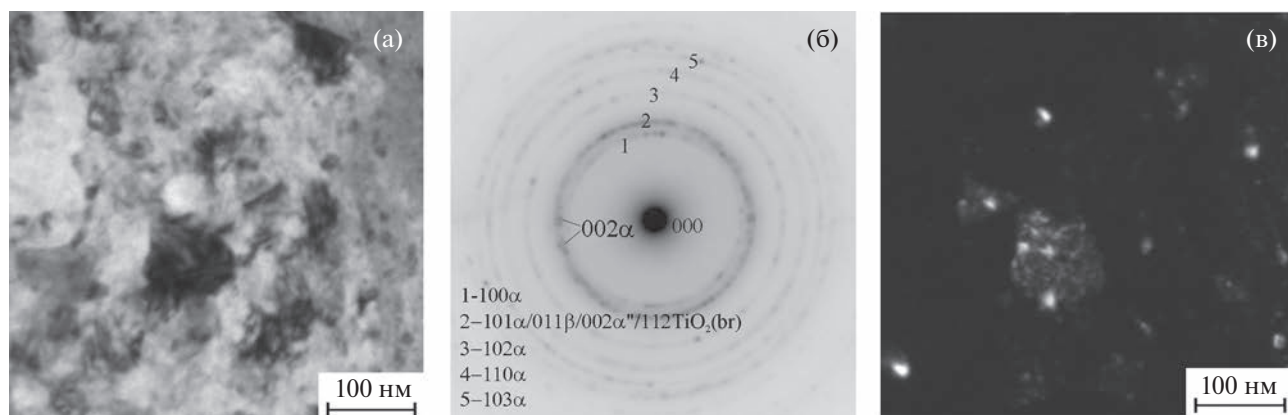


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения микроструктуры поверхностного слоя после УЗО: а – светлое поле, б – микродифракционная картина, в – темное поле в рефлексах, расположенных на кольце 2.

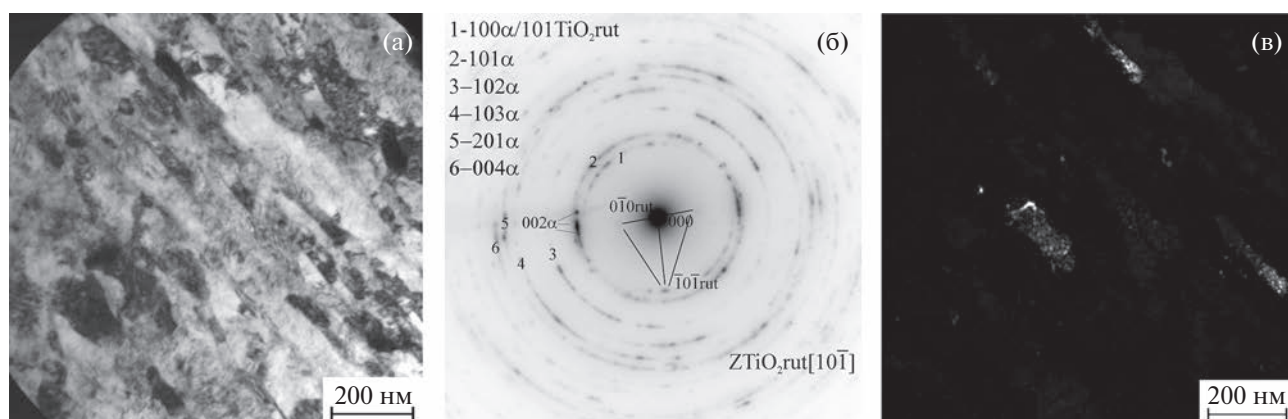


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения микроструктуры на глубине 15 мкм от поверхности после УЗО: а – светлое поле, б – микродифракционная картина, в – темное поле в рефлексе $0\bar{1}0$ оси зоны $[10\bar{1}]$ TiO_2 (рутил).

представлено темнопольное изображение, полученное в одиночном рефлексе $0\bar{1}0$ оси зоны $[10\bar{1}]$ рутила с межплоскостным расстоянием 0.459 нм. На изображении видна нанокристаллическая фаза, расположенная внутри α -зерен.

Следует отметить, что методом ПЭМ наблюдаются обе модификации оксидной фазы TiO_2 как брукит так и рутил. Однако методом РСА были выявлены пики, принадлежащие только брукиту. Этот факт позволяет сделать вывод о том, что в поверхностных слоях сплава преимущественно образуется брукит.

На глубине более 40 мкм от поверхности обработки микроструктура не изменяется и остается такой же как в необработанном образце.

УЗО поверхности приводит к увеличению микротвердости на 1 ГПа (табл. 1), что обусловле-

но образованием многофазной нанокристаллической структуры, состоящей из следующих фаз: α -, β -фаз и оксидов титана, в поверхностных слоях глубиной до 5 мкм, формированием субмикроструктурной структуры α -фазы и нанокристаллической оксидной фазы в слоях глубиной до 40 мкм, увеличением упругой микродеформации кристаллической решетки α -фазы и возникновением упругих макронапряжений сжатия.

Усталостная долговечность образцов после УЗО поверхности при максимальной нагрузке 600 МПа возрастает более чем вдвое: от 33 300 циклов до 70 700 циклов. Увеличение усталостной долговечности определяется несколькими факторами: образованием макронапряжений сжатия в поверхностных слоях и субмикроструктурной структуры в α -фазе на глубине до 40 мкм от поверхности.

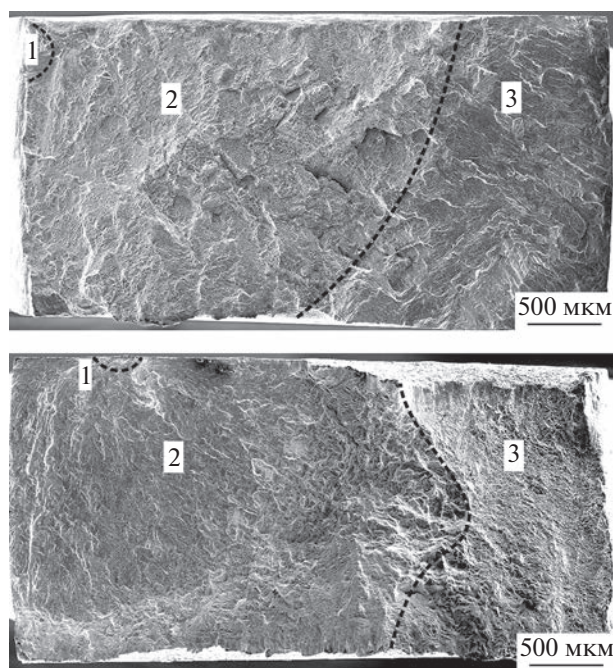


Рис. 6. Фрактограммы изломов необработанного образца (а) и образца, подвергнутого УЗО (б).

На рис. 6 представлены обзорные картины поверхности излома при малом увеличении в необработанном образце (рис. 6а) и подвергнутом УЗО (рис. 6б). На изломах исследованных образ-

цов Ti–6Al–4V можно выделить три зоны: зоны зарождения (1) и распространения трещины (2) и зону долома (3). Площади, занимаемые зонами 1–3, в образцах без УЗО и с УЗО практически одинаковы.

На рис. 7 представлены участки фрактограмм при большем увеличении как в необработанном образце (рис. 7а–7в), так и в образце, подвергнутом УЗО (рис. 7г–7е), в разных зонах поверхности излома. На рис. 7а представлена фрактограмма излома в зоне 1 в необработанном образце. Наблюдаются как участки с почти гладкими зернами, которые можно отнести к ОФР, так и участки с ямочным рельефом, характерным для вязкого разрушения. На рис. 7б представлена фрактограмма излома в зоне 2. Для этой зоны характерным является ямочный излом. Третья зона содержит трещины, перпендикулярно которым располагаются усталостные бороздки (рис. 7в). Известно [10], что наличие усталостных бороздок свидетельствует о достаточно медленном продвижении усталостных трещин при циклическом нагружении.

На изломе образца, подвергнутого УЗО, в зоне 1 под поверхностью обработки наблюдаются гладкие области α -фазы размером 0,4 мкм, по границам которых располагаются трещины (рис. 7г). В зоне 2 обработанного образца наблюдаются локальные области с вязким ямочным изломом, чередующиеся с областями, в которых присутствуют трещи-

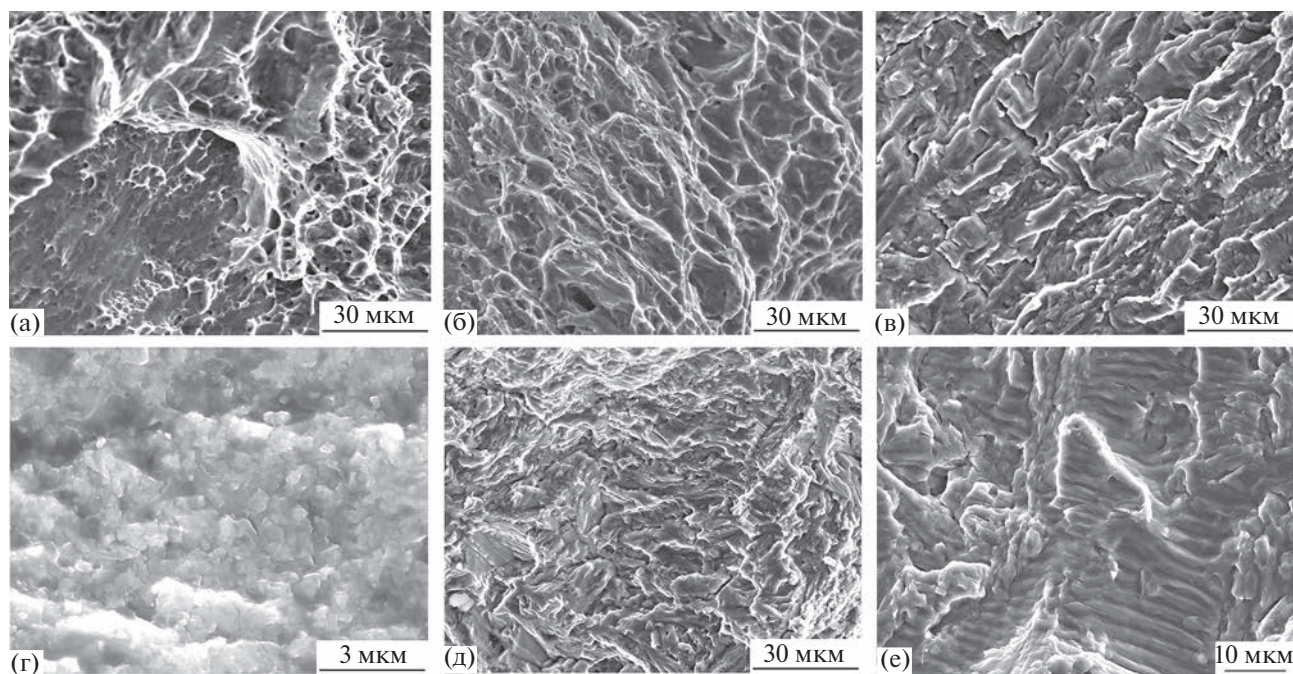


Рис. 7. Фрактограммы изломов необработанного образца (а–в) и образца, подвергнутого УЗО (г–е), в разных зонах излома: 1 зона – (а, г); 2 зона – (б, д); 3 зона – (в, е).

ны и усталостные бороздки (рис. 7д). Зона 3 содержит трещины и усталостные бороздки (рис. 7е).

Таким образом, в образце, подвергнутом УЗО, в α -фазе поверхностного слоя возникает хрупкое разрушение с одиночными межзеренными трещинами, которые не развиваются в магистральные. При этом в нижележащих слоях происходит усталостное накопление повреждений, образование усталостных бороздок и трещин. Увеличение усталостной долговечности обусловлено высокими прочностными свойствами поверхностного слоя, а также высокими упругими сжимающими макронапряжениями, что приводит к задержке зарождения усталостной трещины в поверхностном слое.

ВЫВОДЫ

Методами РСА и ПЭМ выявлено, что УЗО бойком из твердого сплава (WC+Co) поверхности образца сплава Ti–6Al–4V приводит к возникновению в поверхностном слое образца упругих макронапряжений сжатия, упругой микродеформации кристаллической решетки α -фазы и образованию градиентной микроструктуры. На глубине до 5 мкм возникает нанокристаллическая структура α -, β -фаз и оксидов титана, на глубине от 15 до 40 мкм от поверхности образца – субмикроструктурная кристаллическая структура α -фазы с частицами TiO₂ внутри зерен α -фазы. Изменения микроструктуры поверхностного слоя обуславливают увеличение микротвердости. Возникающие при УЗО макронапряжения сжатия способствуют увеличению усталостной долговечности. Хрупкий скол возникает только в поверхностном слое глубиной до 40 мкм, тогда как в объеме образца формируется вязкий ямочный излом с образованием усталостных бороздок.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0010. Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП “Нанотех” ИФПМ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tshephe T.S., Akinwamide S.O., Olevsky E., Olubambi P.A.* Additive manufacturing of titanium-based alloys-A review of methods, properties, challenges, and prospects // *Heliyon*. 2022. V. 8. P. e09041.
2. *Liu Zh., He B., Lyu T., Zou Yu.* A review on additive manufacturing of titanium alloys for aerospace applications: directed energy deposition and beyond Ti–6Al–4V // *JOM*. 2021. V. 73. No 6. P. 1804–1818.
3. *Zhan Y., Liu C., Zhang J., Mo G., Liu C.* Measurement of residual stress in laser additive manufacturing TC4 titanium alloy with the laser ultrasonic technique // *Mater. Sci. Eng. A*. 2019. V. 762. P. 138093.
4. *Chi J., Cai Zh., Wan Z., Zhang H., Chen Z., Li L., Li Y., Peng P., Guo N.* Effects of heat treatment combined with laser shock peening on wire and arc additive manufactured Ti17 titanium alloy: microstructures, residual stress and mechanical properties // *Surface. Coatings Tech.* 2020. V. 396. P. 125908.
5. *Lin Z., Song K., Yu X.* A review on wire and arc additive manufacturing of titanium alloy // *J. Manufacturing Processes*. 2021. V. 70. P. 24–45.
6. *Ao N., Liu D., Zhang X., Wu Sh.* Improved fretting fatigue mechanism of surface strengthened Ti–6Al–4V alloy induced by ultrasonic surface rolling process // *Intern. J. Fatigue*. 2023. V. 170. P. 107567.
7. *Luo X., Ren X., Jin Q., Qu H., Hou H.* Microstructural evolution and surface integrity of ultrasonic surface rolling in Ti6Al4V alloy // *J. Materials Research and Technology*. 2021. V. 13. P. 1586–1598.
8. Ультразвуковая обработка конструкционных материалов / Под ред. А.В. Панина. Томск: Издательский дом ТГУ, 2016. 172 с.
9. *Передалова О.Б., Панин А.В., Казаченок М.С., Синякова Е.А.* Влияние ультразвуковой ударной обработки на структурно-фазовые превращения в титановом сплаве Ti–6Al–4V // *Физич. мезомеханика*. 2022. Т. 25. № 1. С. 66–77.
10. *Шанявский А.А., Никитин А.Д., Солдатенков А.П.* Сверхмногоцикловая усталость металлов. Синергетика и физическая мезомеханика. М.: Изд-во физ.-мат. литературы, 2022. 496 с.
11. *Panin A.V., Kazachenok M.S., Dmitriev A.I., Nikonov A.Y., Perevalova O.B., Kazantseva L.A., Sinyakova E.A., Martynov S.A.* The effect of ultrasonic impact treatment on deformation and fracture of electron beam additive manufactured Ti–6Al–4V under uniaxial tension // *Mater. Sci. Eng. A*. 2022. V. 832. P. 142458.
12. *Panin A., Kazachenok M., Perevalova O., Martynov S., Panina A., Sklyarova E.* Continuous Electron Beam Post-Treatment of EBF³-Fabricated Ti–6Al–4V Parts // *Metals*. 2019. V. 9. № 6. P. 699–715.
13. *Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А.* Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Металлургия, 1970. 328 с.
14. *Передалова О.Б., Панин А.В., Казаченок М.С.* Влияние охлаждения подложки на микроструктуру и фазовый состав изделий из титанового сплава Ti–6Al–4V, полученных методами аддитивных технологий // *Журн. технической физики*. 2020. Т. 90. Вып. 3. С. 410–418.
15. *Panin A., Martynov S., Kazachenok M., Kazantseva L., Bakulin A., Kulkova S., Perevalova O., Sklyarova E.* Effects of water cooling on the microstructure of electron beam additive-manufactured Ti–6Al–4V // *Metals*. 2021. V. 11. № 11. P. 111742.
16. *Прядко Т.В.* Особенности гидрирования сплавов системы Ti–V // *Металлофизика. Новейшие технологии*. 2015. Т. 37. № 2. С. 243–255.

Effect of Ultrasonic Impact Treatment on the Microstructure and Fatigue Life of 3D-Printed Titanium Alloy Ti–6Al–4V

O. B. Perevalova^{1, *}, A. V. Panin^{1, 2}, M. S. Kazachenok¹, and S. A. Martynov¹

¹*Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634055 Russia*

²*National Research Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia*

**e-mail: perevalova52@mail.ru*

Abstract—Using a hard alloy (Co–WC) striker, ultrasonic impact treatment (UTT) of Ti–6Al–4V alloy samples obtained by electron-beam wire additive technology was carried out. Using X-ray diffraction analysis and transmission electron microscopy, it has been shown that UTT leads to the appearance of compressive macrostresses in the surface layers of the sample, elastic microdeformation in the crystal lattice of the alpha-phase, to the formation of a gradient structure from nanocrystalline at a depth of 5 μm to a submicrocrystalline structure of the alpha-phase at a depth from 15 to 40 microns. A nanocrystalline phase of titanium oxides is formed in the grains of the alpha phase. UTT leads to an increase in microhardness and fatigue life. A fractographic analysis of specimen fractures after cyclic tension in the low-cycle fatigue regime has been carried out.

Keywords: titanium alloy, electron-beam wire additive technology, ultrasonic impact processing, X-ray diffraction analysis, phase composition, microstructure, microhardness, fatigue life, fractographic analysis