

ISSN 0015-3230

Том 124, Номер 12

Декабрь 2023



ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 124, номер 12, 2023

Электрические и магнитные свойства

Теплопроводность и температуропроводность железа в интервале температур 300–1700 К	
<i>А. Ш. Агажанов, Д. А. Самошкин, С. В. Станкус</i>	1149
Влияние релаксационного отжига на магнитные свойства и магнитный импеданс аморфных проволок на основе кобальта	
<i>Д. А. Букреев, М. С. Деревянко, А. А. Моисеев, Г. В. Курляндская, А. В. Семиров</i>	1159
Влияние допирования диселенидом титана на магнитное состояние и транспортные свойства FeTe	
<i>Е. Кислов, Н. В. Селезнева, Е. М. Шерокалова, А. С. Волегов, Д. К. Кузнецов, Н. В. Баранов</i>	1165
Одноосный квадрупольный порядок в магнетике с сильным биквадратичным обменом	
<i>Е. Е. Кокорина, М. В. Медведев</i>	1177
Модификация кристаллической структуры сверхрешеток Fe/Gd в результате гидрирования	
<i>И. А. Лихачёв, И. А. Субботин, Ю. М. Чесноков, Д. И. Девятериков, О. А. Кондратьев, А. А. Рыжова, Ю. А. Саламатов, М. А. Миляев, А. Л. Васильев, Е. А. Кравцов, Э. М. Пашаев</i>	1186
Влияние термомагнитной обработки на магнитные свойства магнитомягких сплавов железо–германий	
<i>В. А. Лукишина, А. В. Тимофеева, Д. А. Шишкин, Ю. Н. Горностырев, Н. В. Ершов</i>	1196
Аномальная магнитная вязкость в сплавах (Sm,Zr)Fe ₁₁ Ti со структурой типа ThMn ₁₂	
<i>Д. С. Незнахин, А. С. Волегов, В. Е. Мальцева, С. В. Андреев</i>	1205

Структура, фазовые превращения и диффузия

Структурные исследования и реология схождения толстостенных оболочек из Al–Mg сплава	
<i>И. Г. Бродова, И. Г. Ширинкина, В. В. Астафьев, С. В. Балушкин, Г. В. Куликов, А. Ю. Симонов</i>	1211
Определение границ области существования метастабильной ω-фазы в сплавах титана и циркония	
<i>А. В. Добромыслов</i>	1220
Влияние давления и гравитационного поля на распределение Cu при направленном росте монокристалла сплава Al–0.005 вес. % Cu	
<i>В. О. Есин, А. С. Кривоносова, И. Ж. Саттыбаев, Т. Г. Федорова, Л. В. Елохина</i>	1230
Формирование слоистой диссипативной структуры в процессе направленного роста кристалла MgB ₂ из расплава	
<i>В. О. Есин</i>	1237
Модель для прогнозирования размера аустенитного зерна при горячей деформации низколегированных сталей с учетом эволюции дислокационной структуры	
<i>И. И. Горбачев, Е. И. Корзунова, В. В. Попов, Д. М. Хабибулин, Н. В. Урцев</i>	1244
Атомная структура сплава Ti ₂ NiCu после интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением и термообработки	
<i>Н. Н. Куранова, В. В. Макаров, В. Г. Пушкин</i>	1253

Теплофизические свойства металлов в квазидвухфазной модели <i>С. В. Терехов</i>	1261
Оценка возможности управления процессом структурообразования с помощью изменения технологических параметров СЛС <i>И. В. Шакиров, А. В. Олисов, П. А. Кузнецов, А. С. Жуков</i>	1271

Прочность и пластичность

Динамические свойства низколегированных сплавов меди с субмикроструктурной структурой, полученной высокоскоростной деформацией <i>Д. Н. Абдуллина, И. В. Хомская, С. В. Разоренов, Е. В. Шорохов</i>	1279
Структура, фазовый состав и механические свойства высокопрочной стали с промежуточным карбидом η -Fe ₂ C <i>Ю. И. Борисова, Р. В. Мишнев, Е. С. Ткачёв, Т. В. Князюк, С. М. Гайдар, Р. О. Кайбышев</i>	1288
Механические свойства высокоэнтропийных сплавов на основе редкоземельных элементов с иттрием и скандием <i>И. С. Сипатов, О. А. Королёв, Е. В. Игнатьева, Л. А. Маршук, Б. Р. Гельчинский, А. А. Ремпель</i>	1303

Contents

Vol. 124, No. 12, 2023

Electrical and Magnetic Properties

Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Iron in the Temperature Range of 300–1700 K <i>A. Sh. Agazhanov, D. A. Samoshkin, and S. V. Stankus</i>	1149
Relaxation Annealing Influence on the Magnetic Properties and Magnetic Impedance of Amorphous Co-Based Wires <i>D. A. Bukreev, M. S. Derevyanko, A. A. Moiseev, G. V. Kurlyandskaya, and A. V. Semirov</i>	1159
Effect of Titanium Diselenide Doping on the Magnetic State and Transport Properties of FeTe <i>E. Kislov, N. V. Selezneva, E. M. Sherokalova, A. S. Volegov, D. K. Kuznetsov, and N. V. Baranov</i>	1165
Uniaxial Quadrupole Order in a Magnet With Strong Biquadratic Exchange <i>E. E. Kokorina and M. V. Medvedev</i>	1177
Modification of Fe/Gd Superlattices Crystal Structure by Hydrogenation <i>I. A. Likhachev, I. A. Subbotin, Yu. M. Chesnokov, D. I. Devyaterikov, O. A. Kondratev, A. A. Ryzhova, Yu. A. Salamatov, M. A. Milyaev, A. L. Vasilev, E. A. Kravtsov, and E. M. Pashaev</i>	1186
Effect of Field Annealing on Magnetic Properties of Magnetic Soft Iron–Germanium Alloys <i>V. A. Lukshina, A. V. Timofeeva, D. A. Shishkin, Yu. N. Gornostyrev, and N. V. Ershov</i>	1196
Anomalous Magnetic Viscosity in (Sm,Zr)Fe ₁₁ Ti Alloys with ThMn ₁₂ -Type Structure <i>D. S. Neznakhin, A. S. Volegov, V. E. Maltseva, and S. V. Andreev</i>	1205

Structure, Phase Transformations, and Diffusion

Structural Investigations and Rheology of Convergence of Thick-Wall Shells from Al–Mg Alloy <i>I. G. Brodova, I. G. Shirinkina, V. V. Astafiev, S. V. Balushkin, G. V. Kulikov, and A. Y. Simonov</i>	1211
Determination of the Boundaries of Region of Metastable ω -Phase in Titanium and Zirconium Alloys <i>A. V. Dobromyslov</i>	1220
Effect of Pressure and Gravitational Field on the Distribution of Cu during the Directed Growth of a Single Crystal of the Alloy Al–0.005 wt % Cu <i>V. O. Esin, A. S. Krivososova, I. Zh. Sattybaev, T. G. Fedorova, and L. V. Elokina</i>	1230
Formation a Layered Dissipative Structure in the Process of Directed Growth of an MgB ₂ Crystal from a Melt <i>V. O. Esin</i>	1237
Model for Prediction of the Size of Austenite Grains Upon Hot Deformation of Low-Alloyed Steels Taking into Account the Evolution of the Dislocation Structure <i>I. I. Gorbachev, E. I. Korzunova, V. V. Popov, D. M. Khabibulin, and N. V. Urtsev</i>	1244
Atomic Structure of Ti ₂ NiCu Alloy after Severe Plastic Deformation by High Pressure Torsion and Heat Treatment <i>N. N. Kuranova, V. V. Makarov, and V. G. Pushin</i>	1253
Thermal Physical Properties of Metals in a Quasi-Two-Phase Mode <i>S. V. Terekhov</i>	1261

Strength and Plasticity

The Dynamic Properties of Low-Alloyed Copper Alloys with a Submicrocrystalline Structure
Obtained by High-Strain-Rate Deformation

D. N. Abdullina, I. V. Khomskaya, S. V. Razorenov, and E. V. Shorokhov

1279

Structure, Phase Composition and Mechanical Properties of a High-Strength Steel
with Transition Carbide η -Fe₂C

Yu. I. Borisova, R. V. Mishnev, E. S. Tkachev, T. V. Kniaziuk, S. M. Gaidar, and R. O. Kaibyshev

1288

Mechanical Properties of High Entropy Alloys Based on Rare Earth Elements
with Yttrium and Scandium

I. S. Sipatov, O. A. Korolev, E. V. Ignatieva, L. A. Marshuk, B. R. Gelchinskiy, and A. A. Rempel

1303

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ
СВОЙСТВА

УДК 669.1:536.2

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ И ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТЬ ЖЕЛЕЗА
В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 300–1700 К© 2023 г. А. Ш. Агажанов^а, *, Д. А. Самошкин^а, С. В. Станкус^а^аИнститут теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, просп. Ак. Лаврентьева, 1, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: scousekz@gmail.com

Поступила в редакцию 14.06.2023 г.

После доработки 23.08.2023 г.

Принята к публикации 23.08.2023 г.

Методом лазерной вспышки измерена температуропроводность (α) карбонильного железа в интервале температур 300–1700 К с подробным обходом критической области 980–1170 К. Первичные экспериментальные данные в области магнитного фазового превращения обработаны скейлинговой степенной зависимостью. Получены значения критических индексов (γ' , γ) для температуропроводности ниже и выше точки Кюри $T_C = 1048 \pm 5$ К, которые составили $\gamma' = 0.51$ и $\gamma = 0.35$ и по абсолютной величине существенно превысили значение характерного критического индекса для теплоемкости ($\gamma \approx -0.1$). По результатам измерения температуропроводности рассчитана теплопроводность (λ). Проведено сопоставление результатов с известными литературными данными, отдельное внимание уделено поведению кривых $\alpha(T)$, $\lambda(T)$ в области магнитного фазового превращения. Разработана таблица рекомендуемых температурных зависимостей для α и λ вместе с оцениваемыми погрешностями.

Ключевые слова: теплопроводность, температуропроводность, железо, критические индексы, метод лазерной вспышки

DOI: 10.31857/S0015323023601009, EDN: CLSRQW

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что магнитные фазовые превращения в металлах вблизи температуры Кюри (T_C) сопровождаются резкими пиками на температурной зависимости многих теплофизических свойств: теплоемкость, теплопроводность, тепловое расширение и т.п. [1–7]. В целом, для описания поведения физических величин в околочитической области (в окрестности T_C) существуют различные феноменологические и микроскопические подходы [8–11], среди которых наиболее популярным подходом является скейлинг-теория или гипотеза масштабной инвариантности [8, 12]. Среди модельных представлений для фазовых переходов в жидкостях и магнетиках следует отметить модели Изинга и Гейзенберга [8]. Однако практически все классические теории приводят к результатам, сильно расходящимся с экспериментальными данными, а для модельных систем не существует точных решений для трехмерного случая [8, 12]. Дополнительные сложности для экспериментального исследования теплофизических свойств в критической области связаны с тем, что сильное изменение свойств вблизи точки Кюри (или точки Нееля) приводит к тому, что незначительные градиенты давления и температуры в образце вы-

зывают большие отклонения измеряемой величины от истинного значения. Кроме того, инерционность измерительной аппаратуры может приводить к сглаживанию экстремумов измеряемой величины (теплоемкость, тепловое расширение) в точке фазового перехода [1–3], а примеси – к смещению их положения [13].

Особый интерес представляет поведение коэффициентов переноса тепла, теплопроводности (λ) и температуропроводности (α), вблизи точки магнитного разупорядочения. Большинство теорий по критическим явлениям предсказывают степенные (скейлинговые) зависимости исследуемых свойств от приведенной температуры $\varepsilon = \frac{T - T_C}{T_C}$ в области магнитных фазовых превращений:

$$F(T) \sim \begin{cases} C' |\varepsilon|^{\gamma'}, & T < T_C \\ C |\varepsilon|^{\gamma}, & T > T_C \end{cases}, \quad (1)$$

где F – физическая величина; C' , C – константы; γ' , γ – критические индексы. В частности, для теплоемкости металлов критические индексы γ' , γ , как правило, лежат в пределах от -0.08 до -0.12 [13].

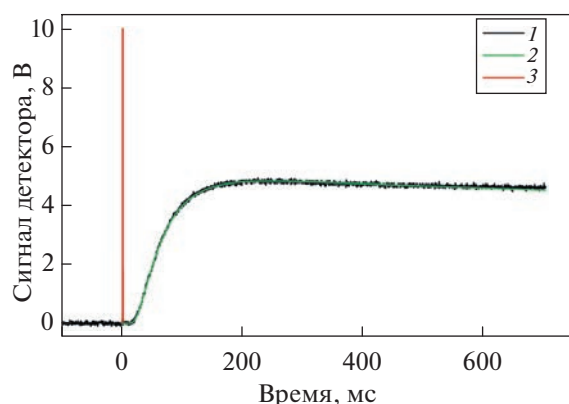


Рис. 1. Термограмма разогрева тыльной поверхности образца Fe: 1 – сигнал с ИК-детектора; 2 – расчет по модели Кэйпа–Лехмана [29]; 3 – лазерный импульс.

Вблизи критической точки наблюдаются аномалия и у температуропроводности, которая имеет температурную зависимость $\alpha(T)$, обратную теплоемкости [13]. Поскольку температуропроводность связана с теплоемкостью (c_p) простым соотношением:

$$\lambda = \alpha c_p \rho, \quad (2)$$

где ρ – плотность, то можно предположить, что критическое поведение температуропроводности следует описывать теми же критическими индексами, что и теплоемкости (но с другим знаком), поскольку аномальная часть теплопроводности обычно выражена слабо [13]. Полученные в [14] критические индексы для температуропроводности железа в некоторой степени согласуются с этим тезисом: $\gamma' = 0.16 \pm 0.04$ и $\gamma = 0.17 \pm 0.04$. Однако в [7] было показано, что для температуропроводности никеля критические индексы составляют $\gamma' = 0.86$ и $\gamma = 0.26$, т.е. разнятся между собой примерно в три раза и имеют гораздо более высокие абсолютные значения, чем классическое значение -0.1 [2, 13].

Цель настоящей работы – экспериментальное исследование теплопроводности и температуропроводности железа (Fe) в широком интервале температур, включая область магнитного разупорядочения, и определение критических индексов для величины α с использованием скейлингового подхода (1). Выбор железа в качестве объекта исследования обусловлен тем, что данный металл, как хорошо изученный ферромагнетик [5, 6, 14–23], часто использовали в качестве эталона теплопроводности до 1000 К [24, 25]. При этом сведения о поведении его теплопроводности с температурой $\lambda(T)$ в области магнитного фазового превращения достаточно противоречивы. Многие исследователи проходили этот интервал с большим шагом и отмечали лишь излом темпе-

ратурной зависимости теплопроводности $\lambda(T)$ [16, 20]. В работе [17] аномалия в критической области для армкожелеза имела сложный вид: минимум сменялся максимумом. Довольно подробные исследования по установлению формы минимума теплопроводности железа в окрестности точки Кюри были предприняты в двух работах [5, 14], однако глубина минимумов у кривых $\lambda(T)$ существенно разнилась. Таким образом, поиск вида кривой теплопроводности для Fe в критической области все еще актуален и требует уточнений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения температуропроводности железа выполняли на уникальной экспериментальной установке LFA-427 фирмы NETZSCH, реализующей импульсный метод лазерной вспышки (флэш-метод) [26]. В данном методе одна сторона плоскопараллельного образца нагревается коротким (менее 1 мс) лазерным импульсом и регистрируется температура на противоположной поверхности. Из временного хода этой температуры определяется температуропроводность. Флэш-метод хорошо апробирован для твердого и жидкого состояний [7, 27], имеет разработанные модели учета тепловых потерь [28] и является бесконтактным.

В экспериментах не проводится измерение теплового потока, тепловой импульс инициируется лазером, а температурный отклик тыльной поверхности образца регистрируется, в большинстве случаев, ИК-детектором (рис. 1). Для экспериментов использовали образец, изготовленный в виде цилиндра толщиной 3 мм и диаметром 12.6 мм с отшлифованными плоскопараллельными торцами. Данные по тепловому расширению Fe брали из работы [4]. Исходным материалом было карбонильное рафинированное железо чистотой 99.76 мас. %, химический состав которого приведен в табл. 1.

Расчет температуропроводности проводили по двумерной радиационной модели, предложенной Кэйпом и Лехманом [29] для цилиндрических образцов с учетом тепловых потерь в виде излучения. В этом подходе считается, что образец однороден, лазерный импульс поглощается моментально тонким поверхностным слоем, тепловые потери обусловлены излучением со всей поверхности образца. Дополнительно в расчетах вводили поправки на конечную длительность лазерного импульса и его реальную форму по методике [30]. На рис. 2 представлен типичный вид лазерного импульса для LFA-427 и его аппроксимация.

На рис. 3 показана схема установки LFA-427. Порядок проведения экспериментов состоял в

Таблица 1. Химический состав железа по данным производителя

Содержание примесей, мас. %, не более										Содержание Fe, мас. %
C	O	S	P	Ni	Cu	Si	Mn	Al	Cr	
0.003	0.1	0.005	0.003	0.025	0.03	0.01	0.006	0.05	0.01	не менее 99.76

следующем. После установки образца (7) на игольчатые подставки керамического держателя рабочий объем вакуумировали (до 1 Па) и несколько раз промывали аргоном, чистота которого составляла 99.999 об. %. Измерения α при заданной температуре проводили после стабилизации температуры образца (в пределах 1–2 К) в серии из трех “выстрелов” лазера (13), интервал между которыми составлял несколько минут. Лазерное излучение (10) к образцу подвели снизу, а излучение с верхней поверхности (5) фокусировали линзой из Ge (3) и оно попадало на ИК-детектор (1). Детектор на основе антимолибдита индия, охлаждаемый жидким азотом, регистрировал излучение с участка диаметром около 6 мм. В качестве источника импульса использовали твердотельный импульсный лазер (13) на алюмоиттриевом гранате, легированном неодимом, с длиной волны 1.064 мкм и энергией одиночного импульса до 10 Дж. Длительность импульса составляла 0.8 мс (рис. 2). При стандартных параметрах “выстрела” металлические образцы поглощают не более 4 Дж, а перегрев ΔT не превышает 3 К. Лазерное излучение с помощью оптоволоконка подвели к нижней поверхности образца таким образом, что системой линз (11) обеспечивали равномерное распределение интенсивности на пятне диаметром 13 мм. Расчет теплопроводности происходил сразу после каждого выстрела, что позволяло оперативно контролировать получаемые результаты (18). Температуру образца определяли термопарой типа S, спай которой находился рядом с держателем на расстоянии 2–3 мм, с погрешностью 5 К. Объем печи с графитовым нагревателем (8) отделен от рабочего объема вакуумноплотной трубой (6) из керамики. Оба объема при измерении заполнены высокочистым аргоном. Вся система снаружи окружена водоохлаждаемой рубашкой (9).

Инструментальная погрешность определения теплопроводности была оценена по результатам измерений α на стандартных образцах высокочистого молибдена [31] и графита марки АХМ-5Q (РОСО-графит) [28] и составила 2% при комнатной температуре и 4% при 1500 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Твердое железо при нормальном давлении и положительных температурах может находиться в четырех фазовых состояниях [13]. При комнатной

температуре металл обладает объемно-центрированной кристаллической решеткой и является ферромагнетиком. До точки Кюри $T_C \approx 1042$ К эту фазу принято называть α -Fe, а в парамагнитной области – β -Fe. При $T_{\beta\gamma} \approx 1183$ К железо претерпевает структурный переход из β - в γ -фазу с гранцентрированной кубической решеткой (γ -Fe). Выше $T_{\gamma\delta} \approx 1667$ К кристаллическая решетка железа вновь трансформируется в ОЦК-структуру, которая в литературе, как правило, обозначается δ -Fe.

Первичные результаты измерений теплопроводности, полученные в нескольких термических циклах в диапазоне температур 300–1700 К, представлены на рис. 4 вместе с рекомендациями из [13] и с наиболее надежными, по мнению авторов, литературными данными [14, 15, 32] по теплопроводности железа в области фазовых переходов. В работах [14, 15] Зиновьев В.Е. и др. определяли величину α методом модулированного потока электронов в интервале 940–1660 К для хорошо отожженных образцов железа высокой чистоты ($\rho_{300}/\rho_0 = 114...128$) с погрешностью не более 5%. Эксперименты в [32] проводили тем же методом, что и в [14, 15], но в динамическом режиме при высоких скоростях нагрева образца 1000 К/с и с более модернизированным программно-аппаратным комплексом с погрешностью измерения не более 3%. Неопределенность рекомендованных значений [13] составляет 4–5% до 1600 К и 10% – при более высоких температурах.

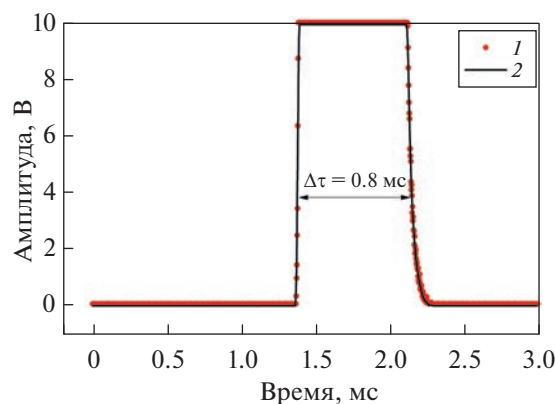


Рис. 2. Временная зависимость амплитуды лазерного импульса: 1 – исходный сигнал; 2 – аппроксимация [30].

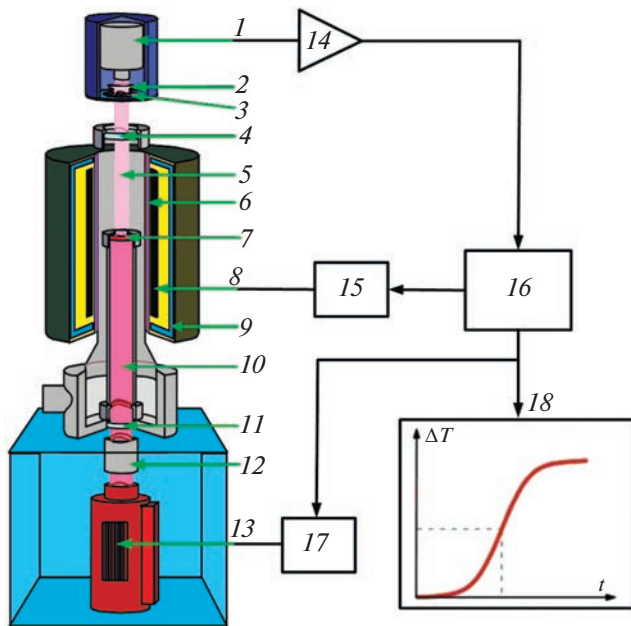


Рис. 3. Схема установки LFA-427: 1 – ИК-детектор, 2 – диафрагма, 3 – Ge линза, 4 – CaF_2 окно, 5 – излучение с верхней поверхности образца, 6 – защитная труба, 7 – образец, 8 – графитовый нагреватель, 9 – водоохлаждаемый корпус печи, 10 – лазерный импульс, 11 – линза, 12 – затвор лазера, 13 – Nd:YAG лазер, 14 – усилитель сигнала, 15 – источник питания, 16 – контроллер управления и сбора данных, 17 – лазерная плата, 18 – компьютер.

Как видно из рис. 4, на кривой температуропроводности $a(T)$ железа имеется три аномалии, обусловленные фазовыми переходами. Магнит-

ное фазовое превращение проявляется в виде острого пика с минимумом при температуре Кюри $T_C = 1048 \pm 5$ К, а вся критическая область $a(T)$ простирается в интервале 980–1170 К. При более высоких температурах наблюдаются скачки температуропроводности при $T_{\beta\gamma} = 1193 \pm 5$ К и $T_{\gamma\delta} = 1673 \pm 5$ К, связанные соответственно со структурными превращениями в γ - и δ -фазу железа. Измерения выше 1700 К не проводили из-за высокой пластичности δ -Fe и большой упругости паров железа. Сравнение с литературными данными показало, что наши результаты согласуются с данными [13–15, 32] в пределах суммарных погрешностей измерений за исключением критической области при $T \leq T_C$.

Ввиду сложного характера температурной зависимости $a(T)$, обработку полученных результатов проводили отдельно для каждой фазы. Для фаз α -Fe и γ -Fe экспериментальные точки аппроксимировали методом наименьших квадратов, и были получены следующие уравнения:

$$a(T) = 42.30 - 8.399 \times 10^{-2}T + 7.72 \times 10^{-5}T^2 - 3.1 \times 10^{-8}T^3, \quad 300 \leq T \leq 970 \text{ К}, \quad (3)$$

$$a(T) = -6.64 + 1.819 \times 10^{-2}T - 6.03 \times 10^{-6}T^2, \quad 1193 \leq T \leq 1673 \text{ К}, \quad (4)$$

где a измеряется в $10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$, T – в К. Среднеквадратичное отклонение первичных данных от аппроксимирующих зависимостей (3), (4) не превышает 0.5 и 0.8% соответственно. Случайная погрешность аппроксимаций (при 95% доверительной

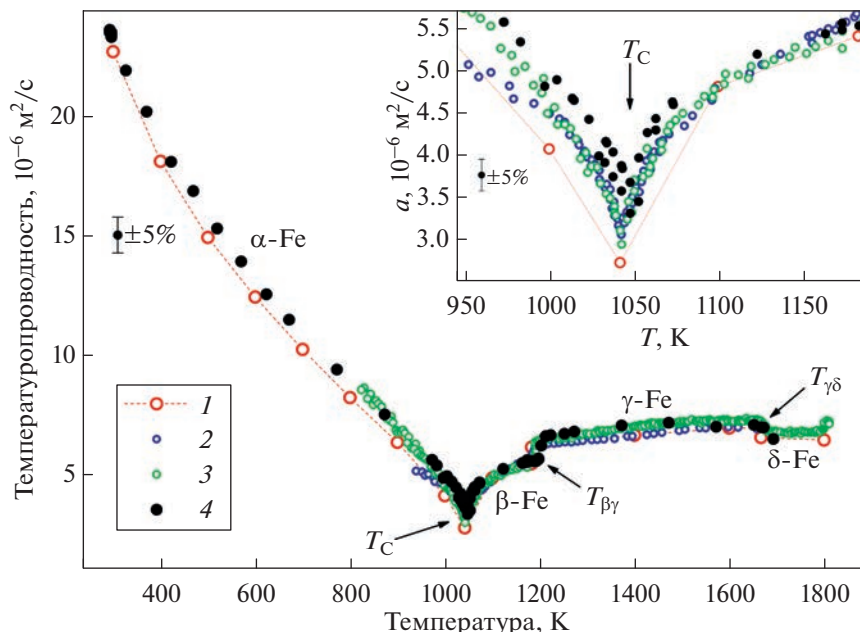


Рис. 4. Температуропроводность железа: 1 – [13]; 2 – [14, 15]; 3 – [32]; 4 – данные настоящей работы.

вероятности) температуропроводности лежит в пределах 0.3–3.4 и 0.8–1.1% для уравнений (3) и (4) соответственно.

Обработку данных в критической области 980–1170 К проводили с помощью степенных зависимостей аналогичных (1). Согласно общепринятому подходу [2, 3, 7] на первом этапе выделяется магнитный вклад (F_m) в окрестности T_C из исследуемой физической величины F : $F_m(T) = F(T) - F_p(T)$, где несингулярная составляющая $F_p(T)$, именуемая парамагнитным вкладом, находится путем аппроксимации экспериментальных значений $F(T)$ в интервале температур парамагнитного состояния, вдали от точки Кюри (как правило, при T выше T_C более чем на 100 К), и его дальнейшей экстраполяции до критической области. После этого величина F_m обрабатывается с использованием зависимости (1). В случае с железом из-за близости структурного β – γ превращения к критической области парамагнитный вклад температуропроводности a_p определяли в достаточно узком интервале температур 1170–1193 К, в котором путем линейной аппроксимации было получено уравнение:

$$a_p(T) = 5.07 + 4.11 \times 10^{-4} T. \quad (5)$$

Магнитная составляющая температуропроводности a_m была записана в виде скейлинговой зависимости:

$$a_m = A|\epsilon|^\gamma + B, \quad (6)$$

где A , B – константы, причем $B = a_m(T_C)$. После ввода переменной $Y = a_m - a_m(T_C)$ и взятия левой и правой частей уравнения под натуральный логарифм, уравнение (6) примет следующий вид:

$$\ln(Y) = \ln(A) + \gamma \ln(|\epsilon|). \quad (7)$$

Критические индексы γ' и γ определяли из линейной аппроксимации $\ln(Y)$ от $\ln(|\epsilon|)$ и соответствовали тангенсу угла наклона прямых $\ln(Y)$ для $T < T_C$ и $T > T_C$ соответственно (рис. 5).

Как видно из рисунка, для аппроксимации брали точки, попадающие в диапазон $-5.5 \leq \ln(|\epsilon|) \leq -2.0$, для которых среднеквадратичное отклонение от прямых $\ln(Y)$ составляло 12–15%. Точки вблизи самой температуры Кюри (в пределах ± 5 К, $\ln(|\epsilon|) < -36$) исключали из обработки ввиду их большого отклонения от аппроксимационных прямых $\ln(Y)$. В итоге, критические индексы составили $\gamma' = 0.51$ и $\gamma = 0.35$. Неопределенность указанного способа определения γ' , γ оценивается в 15–20% с учетом разброса точек в окрестности T_C , погрешностей определения температуры T_C в ± 5 К и величины $a_p(T)$, а также методической особенности флэш-метода, связанной с перегревом образца при его лазерном облучении на 2–3 К.

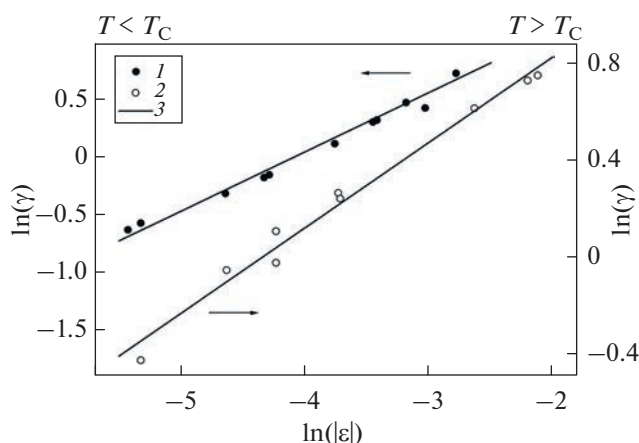


Рис. 5. Поиск критических индексов железа. 1 – Данные $\ln(Y)$ для $T < T_C$; 2 – данные $\ln(Y)$ для $T > T_C$; 3 – аппроксимационные прямые.

Таким образом, рассчитанные значения критических индексов для температуропроводности железа до и после температуры Кюри заметно отличаются, что противоречит скейлинг-теории о равенстве критических индексов [8]. Кроме того, величины γ' , γ имеют гораздо более высокие абсолютные значения, чем классическое значение $|\gamma| = 0.1$ для теплоемкости и теплового расширения [2, 3]. Аналогичные выводы для a были сделаны при исследовании никеля [7].

Для температуропроводности в интервале 980–1170 К с учетом магнитного и парамагнитного составляющих получено следующее аппроксимационное выражение:

$$a(\epsilon) = 3.296 + 0.431\epsilon + \begin{cases} 8.11|\epsilon|^{0.51}, & 980 \text{ К} < T < T_C, \\ 4.64|\epsilon|^{0.35}, & T_C < T < 1170 \text{ К}. \end{cases} \quad (8)$$

Результаты аппроксимации в окрестности T_C представлены на рис. 6. Разброс точек от сглаженных значений носит случайный характер, и среднеквадратичное отклонение от выражения (8) не превышало 2%, что находится в пределах погрешности измерения a .

Теплопроводность λ железа рассчитывали по формуле (2). При вычислении λ использовали первичные результаты по a (рис. 4), литературные данные по ρ из [33] и сглаженные значения по c_p , измеренные на калориметре DSC 404 F1 до 1320 К, а при более высоких температурах – согласующиеся с ними рекомендуемые значения из [34]. Погрешность расчета λ с учетом неопределенностей a , ρ и c_p оценивается в 3.6–7.0% для интервала температур 300–1700 К.

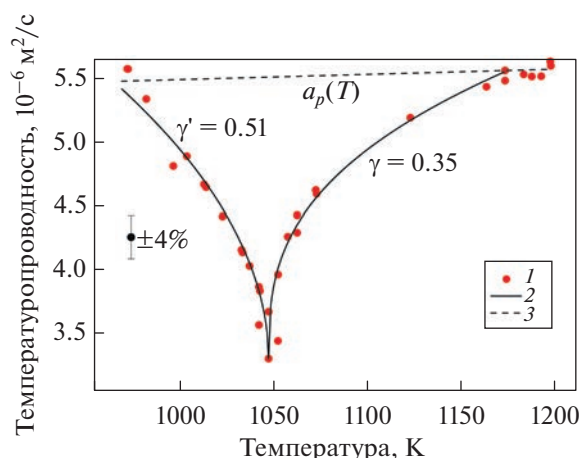


Рис. 6. Температуропроводность железа в окрестности точки Кюри: 1 – экспериментальные данные; 2 – аппроксимация (8); 3 – парамагнитный вклад $a_p(T)$, аппроксимация (5).

Измерение теплоемкости Fe на DSC 404 F1 проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии с погрешностью 3–4%. Эксперименты выполняли в проточной (20 мл/мин) атмосфере высокочистого аргона (99.999 об. %) со скоростью нагрева 10 К/мин, при этом масса образца составляла 136.8 мг. Для экспериментов на LFA-427 и DSC 404 F1 исследуемые образцы вытачивались из одной и той же исходной партий карбонильного железа (99.76 мас. %).

На рис. 7 представлены первичные результаты по c_p вместе с данными из [34]. Видно, что наши значения согласуются с литературными в пределах погрешности измерений, исключая области фазовых переходов. Первый пик на температурной зависимости $c_p(T)$ обусловлен магнитным превращением с максимумом при $T_C = 1048 \pm 3$ К, что совпадает с температурой T_C для a . Второй пик, связанный со структурным превращением из β - в γ -фазу железа, начинается при температуре $T_{\beta\gamma} = 1193 \pm 3$ К, что также совпадает с аналогичной температурой для a . Выше $T_{\beta\gamma}$ в пределах пика теплоемкость принимает эффективное значение, поскольку соответствует собственной теплоемкости фаз и теплоте β – γ -превращения. Величина c_p в этой области определяется экстраполяцией сглаженных значений теплоемкости для γ -Fe до температуры $T_{\beta\gamma}$.

Следует отметить, что несмотря на высокую чувствительность и производительность (5 точек на 1 К) калориметра DSC 404 F1, определение критических индексов γ' , γ для c_p является крайне сложной задачей из-за возникновения эффекта “закругленности” кривой $c_p(T)$ вблизи T_C (рис. 7). Сглаженность пика обусловлена инерционностью измерительной аппаратуры. Измерение c_p осуществляется в динамическом режиме непосредственно при нагреве образца, и при приближении к T_C тепловые процессы, приводящие к исчезновению магнитного порядка в объеме об-

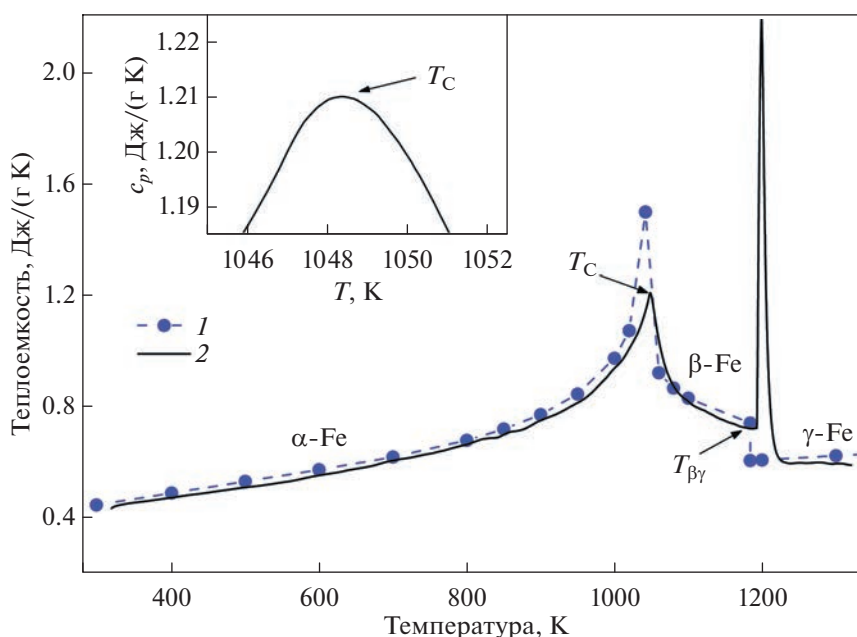


Рис. 7. Удельная теплоемкость железа: 1 – [34]; 2 – данные настоящей работы.

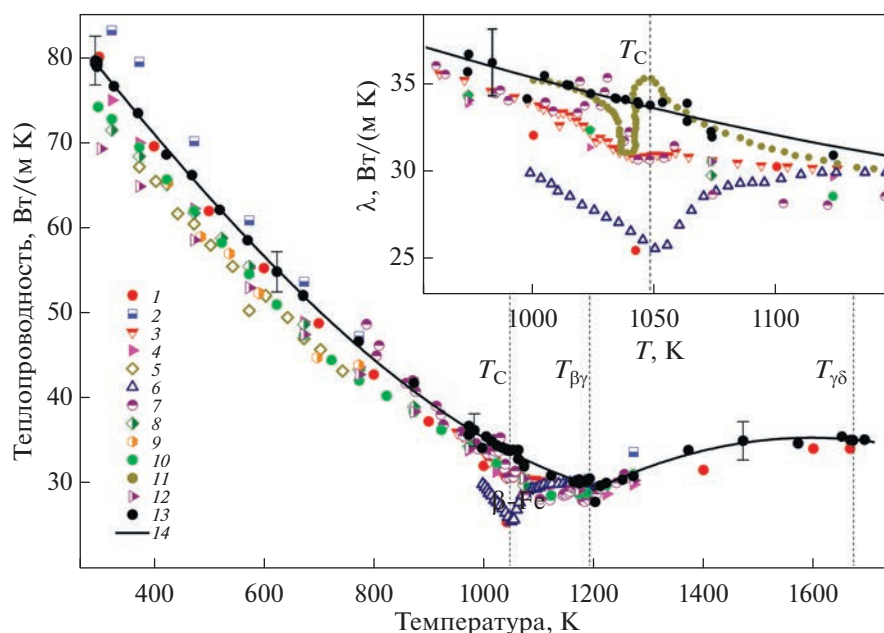


Рис. 8. Теплопроводность железа: 1 – [13]; 2 – [19]; 3 – [5]; 4 – [20]; 5 – [18]; 6 – [14, 15]; 7 – [21]; 8 – [22]; 9 – [23]; 10 – [6]; 11 – [17]; 12 – [16]; 13 – данные настоящей работы, 14 – аппроксимация (9), (10).

разца, предшествуют моменту регистрации аппаратурой максимума на пике.

Опыты с Fe, Ni и Co подтвердили, что оптимальным темпом нагрева для исследования критической области является скорость 10 К/мин. При больших скоростях имеет место смещение максимума пика, что приводит к неточности определения T_C и увеличению погрешности измеряемой c_p . При меньших скоростях максимум пика относительно $T_C = 1048 \pm 3$ К становится еще более пологим.

На рис. 8 представлены результаты расчета теплопроводности Fe в интервале температур 300–1700 К вместе с литературными данными [5, 6, 13–23]. Анализ сравнения данных показал, что результаты настоящей работы согласуются с литературными в пределах суммарных погрешностей измерений за исключением критической и околокомнатной областей.

Рассматриваемые работы [5, 6, 14–23] датируются 60–70 гг. XX века, причем в большинстве из них исследовали технически чистое железо марки Армко, которое являлось практически эталонным материалом в ранние годы развития методов измерения теплопроводности [24]. Как видно по результатам настоящего исследования, на полученной температурной зависимости $\lambda(T)$ аномальные особенности проявляются лишь для β – γ превращения в виде небольшого скачка при $T_{\beta\gamma}$. В критической области зависимость $\lambda(T)$, получен-

ная авторами настоящей работы, монотонно спадает без явных минимума, максимума или излома в отличие от результатов [5, 13–17, 20]. Данное поведение зависимости $\lambda(T)$ выглядит весьма обоснованным, поскольку величина λ определяется как произведение двух сингулярных функций $a(T)$ и $c_p(T)$, при этом кривые $a(T)$, $c_p(T)$ в окрестности T_C зеркально симметричны относительно друг друга (см. рис. 4, 7), а температура максимума пика $c_p(T)$ совпадает с температурой минимума пика $a(T)$.

Из рис. 8 видно, что наиболее сильное различие по характеру поведения теплопроводности от нашей зависимости наблюдаются у точек 6 и 11 из [14, 15, 17]. Так данные [14, 15] имеют аномалию в виде явного глубокого минимума, который охватывает достаточно широкий диапазон температур 1000–1080 К. Как и в настоящей работе, величина λ в [14, 15] определена по формуле (2), при этом температуры T_C у кривых $a(T)$, $c_p(T)$ различаются на 1–2 К. Возможно, такое различие в температурах экстремумов оказалось достаточным для появления явного минимума на кривой $\lambda(T)$. С другой стороны, в работе [5] (точки 3) теплопроводность напрямую определяли стационарным методом Кольрауша, и был выявлен небольшой минимум (глубина порядка 0.5%) вблизи T_C . Можно предположить, что в критической области Fe на кривой $\lambda(T)$ действительно имеет место минимум, однако величина этого минимума в настоящей работе должна быть явно меньше погрешности определе-

Таблица 2. Сглаженные значения теплопроводности и температуропроводности железа

T, K	$\lambda, \text{Вт/(м К)}$	$a \times 10^{-6}, \text{м}^2/\text{с}$	$\delta\lambda, \%$	$\delta a, \%$
300	78.7	23.2	3.6	2.0
400	70.9	19.1	3.8	2.1
500	63.5	15.8	4.0	2.2
600	56.5	13.1	4.4	2.3
700	50.2	10.9	4.6	2.6
800	44.5	8.9	4.8	3.0
900	39.5	7.0	5.0	3.3
950	37.3	6.0	5.2	3.9
1000	35.3	4.9	5.3	3.6
1020	34.6	4.6	5.3	3.6
1040	33.9	4.0	5.3	3.6
1048	33.6	3.3	5.4	3.7
1060	33.2	4.3	5.4	3.3
1080	32.6	4.7	5.5	3.4
1100	32.0	4.9	5.5	3.4
1150	30.7	5.4	5.7	3.4
1193	29.8	5.7	6.0	3.5
1193	28.9	6.5	6.0	3.5
1200	29.1	6.5	6.0	3.5
1300	31.9	6.8	6.1	3.7
1400	33.8	7.0	6.7	3.9
1500	34.9	7.1	6.6	4.1
1600	35.3	7.0	6.8	4.3
1673	35.1	6.9	7.1	4.5

ния λ , поэтому данная особенность не заметна на $\lambda(T)$. У точек II из [17] минимум на зависимости $\lambda(T)$ сменяется максимумом. По-видимому, такое поведение теплопроводности обусловлено примесями в образце, поскольку похожие, но менее выраженные, аномалии в окрестности T_C наблюдали при исследовании сплавов Fe–Si с содержанием кремния до 3 ат. % [14].

Аппроксимация результатов расчета теплопроводности методом наименьших квадратов дала следующие уравнения:

$$\lambda(T) = 103.77 - 8.614 \times 10^{-2}T + 4.39 \times 10^{-6}T^2 + 1.3 \times 10^{-8}T^3, \quad 300 \leq T \leq 1193 \text{ К}, \quad (9)$$

$$\lambda(T) = -64.13 + 1.245 \times 10^{-1}T - 3.90 \times 10^{-5}T^2, \quad 1193 \leq T \leq 1673 \text{ К}, \quad (10)$$

где λ измеряется в Вт/(м К). Среднеквадратичное отклонение рассчитанных точек от их аппроксимирующих зависимостей (9), (10) составляет порядка 1%. Случайная погрешность аппроксимаций (при 95% доверительной вероятности) теплопроводности лежит в пределах 0.4–1.3 и 0.9–1.4% для уравнений (9) и (10) соответственно.

В табл. 2 приведены рассчитанные по уравнениям (3), (4), (8)–(10) значения теплопроводности и температуропроводности железа в интервале температур 300–1673 К вместе с оценкой их относительных погрешностей $\delta\lambda$, δa . Погрешности сглаженных значений λ , a определяли с учетом случайных погрешностей аппроксимаций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены новые надежные экспериментальные данные по температуропроводности и теплопроводности карбонильного железа в интервале температур 300–1700 К с подробным обходом критической области 980–1170 К.

Рассчитаны значения критических индексов (γ' , γ) температуропроводности ниже и выше точки Кюри $T_C = 1048 \text{ К}$, которые составили $\gamma' = 0.51$ и $\gamma = 0.35$ и по абсолютной величине существенно превысили значение характерного критического индекса, для теплоемкости ($|\gamma| = 0.1$).

Показано, что фазовое превращение железа из ферромагнетика в парамагнетик практически не оказывает никакого влияния на температурную зависимость теплопроводности.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИТ СО РАН (№ 121031800219-2).

Нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lewis E.A.S.* Heat capacity of gadolinium near the Curie point // *Phys. Rev. B.* 1970. V. 1. № 11. P. 4368–4377.
2. *Connelly D.L., Loomis J.S., Mapother D.E.* Specific heat of nickel near the Curie temperature // *Phys. Rev. B.* 1971. V. 3. № 3. P. 924–934.
3. *Kollie T.G.* Measurement of the thermal-expansion coefficient of nickel from 300 to 1000 K and determination of the power-law constants near the Curie temperature // *Phys. Rev. B.* 1977. V. 16. № 11. P. 4872–4881.
4. *Kozlovskii Yu.M., Stankus S.V.* The linear thermal expansion coefficient of iron in the temperature range of 130–1180 K // *J. Phys. Conf. Ser.* 2019. V. 1382. № 012181. P. 1–6.
5. *Lanchbury M.D., Saunders N.H.* Critical behaviour in the transport properties of pure iron // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1976. V. 6. № 10. P. 1967–1977.
6. *Shanks H.R., Klein A.H., Danielson G.C.* Thermal properties of Armco iron // *J. Appl. Phys.* 1967. V. 38. № 7. P. 2885–2892.
7. *Agazhanov A.Sh., Samoshkin D.A., Kozlovskii Yu.M.* Critical indexes of the nickel thermal diffusivity // *J. Phys. Conf. Ser.* 2020. V. 1677. № 012163. P. 1–4.
8. *Стенли Г., Мицек А.И., Шубин Т.С.* Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973. 298 с.
9. *Паташинский А.З., Покровский В.Л.* Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1992. 256 с.
10. *Ма Ш.К.* Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980. 299 с.
11. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1976. 584 с.
12. *Румер Ю., Рывкин М.* Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М.: Наука, 1977. 552 с.
13. *Зиновьев В.Е.* Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1989. 384 с.
14. *Зиновьев В.Е., Абельский Ш.Ш., Сандакова М.И., Дик Е.Г., Петрова Л.Н., Гельд П.В.* Тепловые свойства железа и твердых растворов кремния в нем вблизи точки Кюри // *ЖЭТФ.* 1974. Т. 66. № 1. С. 354–359.
15. *Зиновьев В.Е., Кренцис Р.П., Гельд П.В.* Температуропроводность и теплопроводность железа при высоких температурах // *ФММ.* 1968. Т. 26. С. 743–745.
16. *Laubitz M.J.* Thermal and electrical properties of Armco iron at high temperatures // *Can. J. Phys.* 1960. V. 38. № 7. P. 887–907.
17. *Richter F., Kohlhaas R.* The thermal conductivity of pure iron between –180 and plus 1000°C. With particular emphasis on phase transformations // *Arch Eisenhüttenw.* 1965. V. 36. № 11. P. 827–833.
18. *Busch G., Steigmeier E.* Wärmeleitfähigkeit, elektrische Leitfähigkeit, Hall-Effekt und Thermospannung von InSb // *Helv. Phys. Acta.* 1961. V. 34. P. 1–28.
19. *Неймарк Б.Е., Воронин Л.К., Меркульев А.И.* Теплопроводность технического железа. Теплофизические свойства твердых веществ. М.: Наука, 1971.
20. *Fulkerson W., Moore J.P., McElroy D.L.* Comparison of the thermal conductivity, electrical resistivity and Seebeck coefficient of a high-purity iron and armco-iron to 1000°C // *J. Appl. Phys.* 1966. V. 37. № 7. P. 2639–2653.
21. *Зарецкий Е.Б., Пелецкий В.Э.* Установка для комплексного исследования теплофизических свойств металлов и сплавов // *ТВТ.* 1979. Т. 17. № 1. С. 124–132.
22. *Powell R.W., Tye R.P.* New measurements on thermal conductivity reference materials // *Int. J. Heat Mass Transf.* 1967. V. 10. № 5. P. 581–596.
23. *Банаев А.М., Чеховский В.Я.* Экспериментальное определение коэффициентов теплопроводности твердых веществ в интервале температур 200–1000°C // *ТВТ.* 1965. Т. 3. № 1. С. 57–63.
24. *Ho C.Y., Powell R.W., Liley P.E.* Thermal conductivity of the elements: a comprehensive review // *JPCRD.* 1974. V. 3. № 1. P. 279–422.
25. *Зиновьев В.Е., Коршунов И.Г.* Теплопроводность и температуропроводность переходных металлов при высоких температурах. Ч. 1. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. М.: ИВТАН, 1978. 122 с.
26. *Parker W.J., Jenkins R.J., Butler C.P., Abbott G.L.* Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity // *J. Appl. Phys.* 1961. V. 32. № 9. P. 1679–1684.
27. *Станкус С.В., Савченко И.В.* Измерение коэффициентов переноса тепла жидких металлов методом лазерной вспышки // *Теплофизика и аэромеханика.* 2009. Т. 16. № 4. С. 625–632.
28. *Clark III L.M., Taylor R.E.* Radiation loss in the flash method for thermal diffusivity // *J. Appl. Phys.* 1975. V. 46. № 2. P. 714–719.
29. *Cape J.A., Lehman G.W.* Temperature and Finite Pulse-Time Effects in the Flash Method for Measuring Thermal Diffusivity // *J. Appl. Phys.* 1963. V. 34. № 7. P. 1909–1913.
30. *Blumm J., Opfermann J.* Improvement of the Mathematical Modeling of Flash Measurement // *High Temp.–High Press.* 2002. V. 34. P. 515–521.
31. *Пелецкий В.Э., Чеховской В.Я., Латышев Л.Н. и др.* Теплофизические свойства молибдена и его сплавов. Справочник / Под ред. А.Е. Шейндлина. М.: Металлургия, 1990. 301 с.
32. *Горбатов В.И., Полев В.Ф., Коршунов И.Г., Талуц С.Г.* // *ТВТ.* 2012. Т. 50. № 2. С. 313–315.
33. *Abdullaev R.N., Khairulin R.A., Stankus S.V.* Volumetric properties of iron in the solid and liquid states // *J. Phys. Conf. Ser.* 2020. V. 1675. № 012087. P. 1–6.
34. *Hultgren R., Desai R.D., Hawkins D.T. et al.* Selected values of thermodynamic properties of elements. Ohio: Amer. Soc. Metals, 1973. 636 p.

Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Iron in the Temperature Range of 300–1700 K

A. Sh. Agazhanov^{1, *}, D. A. Samoshkin¹, and S. V. Stankus¹

¹*Kutateladze Institute of Thermophysics, Siberian Division, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia*

**e-mail: scousekz@gmail.com*

Abstract—Using the laser flash method, the thermal diffusivity (a) of carbonyl iron is measured in the temperature range of 300–1700 K with a detailed study of the critical region 980–1170 K. The initial experimental data in the field of magnetic phase transformation are processed by the scaling power law. The values of the critical indexes for thermal diffusivity (γ' , γ) are obtained below and above the Curie temperature $T_C = 1048 \pm 5$ K: $\gamma' = 0.51$ and $\gamma = 0.35$, which in absolute value significantly exceed the value of the characteristic critical index for the heat capacity ($\gamma \approx -0.1$). The thermal conductivity (λ) is calculated from measured data of the thermal diffusivity. The results are compared with the known literature data, special attention is paid to the behavior of the curves $a(T)$, $\lambda(T)$ in the region of the magnetic phase transformation. A table of recommended temperature dependences for a and λ along with estimated errors has been developed.

Keywords: thermal conductivity, thermal diffusivity, iron, critical indexes, laser flash method

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.213.2:537.622.4

ВЛИЯНИЕ РЕЛАКСАЦИОННОГО ОТЖИГА НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И МАГНИТНЫЙ ИМПЕДАНС АМОРФНЫХ ПРОВОЛОК НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА

© 2023 г. Д. А. Букреев^{а, *}, М. С. Деревянко^а, А. А. Моисеев^а, Г. В. Курляндская^б, А. В. Семиров^а

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

^бУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620108 Россия

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

Поступила в редакцию 29.06.2023 г.

После доработки 29.06.2023 г.

Принята к публикации 19.09.2023 г.

Представлены результаты исследования влияния релаксационного отжига продолжительностью 2 ч при температуре 620 К на магнитоимпедансный эффект (МИ) в аморфных проволоках $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Nb}_{2.5}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{15}$. Обнаружено, что МИ на низких частотах переменного тока после термообработки заметно увеличивается, тогда как на высоких частотах он изменяется слабо. С помощью магнитоимпедансной томографии показано, что это связано с тем, что изменения магнитных свойств, вызванные термообработкой, неодинаковы в различных областях проволоки. Так, в поверхностной области толщиной около 2.5 мкм магнитная проницаемость остается практически неизменной, а во внутренних областях после отжига значительно увеличивается.

Ключевые слова: магнитоимпедансная томография, магнитный импеданс, метод конечных элементов, компьютерное моделирование, аморфные проволоки

DOI: 10.31857/S0015323023601204, EDN: CKTXDB

ВВЕДЕНИЕ

Аморфные проволоки на основе кобальта, полученные быстрой закалкой в воду из расплава, привлекают внимание исследователей рядом интересных с точки зрения физики магнитных материалов эффектов, которые, в том числе, обладают и практической ценностью. Среди них особенно выделяется магнитоимпедансный эффект (МИ), состоящий в сильной зависимости электрического импеданса ферромагнитного проводника от напряженности внешнего магнитного поля [1]. Относительное изменение импеданса может достигать сотен процентов при изменении напряженности на единицы А/м. Высокочувствительные датчики магнитного поля на основе МИ могут быть востребованы как в технических [2, 3], так и в биомедицинских приложениях [4, 5].

Переменный ток достаточно высокой частоты распределен по сечению проводника неравномерно — плотность тока быстро убывает в направлении от поверхности вглубь проводника. На качественном уровне можно считать, что ток глав-

ным образом сосредоточен в поверхностном слое толщиной, равной толщине скин-слоя [6]:

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{\pi f \sigma \mu_0}}, \quad (1)$$

где f — частота переменного тока, μ_0 — магнитная постоянная, μ — эффективная циркулярная магнитная проницаемость, σ — удельная проводимость.

Таким образом, чем меньше δ , тем меньше эффективное сечение проводника и больше импеданс, который в случае однородного цилиндрического проводника может быть записан в следующем виде [6]:

$$\frac{Z}{R_{\text{DC}}} = \frac{1}{2} k r_n \frac{J_0(kr_n)}{J_1(kr_n)}, \quad (2)$$

где R_{DC} — сопротивление проводника постоянному току, $k = (1 + j)/\delta$, j — мнимая единица, J_0 и J_1 — функции Бесселя первого рода нулевого и первого порядков, r_n — радиус проводника.

Как видно из уравнения (1), при изменении магнитной проницаемости, вызванном внешним магнитным полем, будет изменяться и толщина

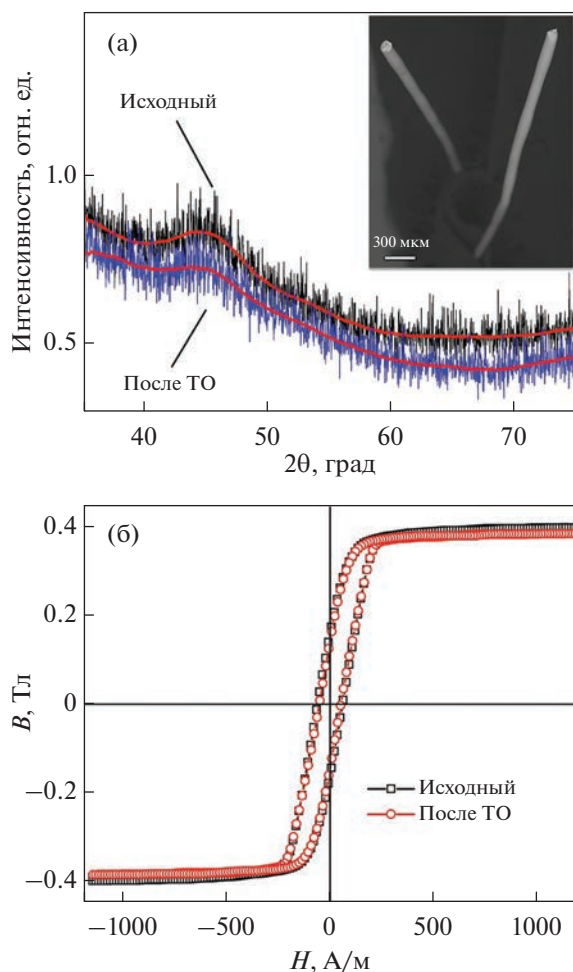


Рис. 1. Дифрактограммы (а) и петли магнитного гистерезиса (б) аморфной проволоки $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Nb}_{2.5}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{15}$ до и после термообработки. На вставке к рис. (а) – фотография проволоки, полученная с помощью СЭМ.

скин-слоя. Согласно уравнению (2), это вызовет изменение электрического импеданса, т.е. будет наблюдаться МИ.

Одним из способов улучшения магнитных и магнитоимпедансных свойств аморфных сплавов является термообработка. Термообработка вызывает структурную релаксацию, в результате которой уменьшаются закалочные напряжения, происходит уменьшение количества точечных дефектов и др. [7]. Поскольку анизотропия данного класса материалов имеет преимущественно магнитоупругую природу [8], термообработка приводит к уменьшению магнитной анизотропии и повышению магнитной проницаемости. Отметим, что в случае быстрозакаленных сплавов типа Finemet достижение высокой магнитной проницаемости, малой коэрцитивной силы и магнитной анизотропии с узкой дисперсией локальных осей анизотропии связано, главным образом, с формированием нанокристаллической структу-

ры в результате отжига при температурах выше 750 K [9, 10].

В случае аморфных сплавов на основе кобальта значительные улучшения магнитных свойств и МИ могут быть достигнуты термообработкой при температурах ниже начала процессов кристаллизации (около 650 K). Например, в работе [11] сообщали об увеличении МИ от 430 до 650% после отжига в течение 5 мин при 573 K. В работе [12] для аморфных проволок на основе кобальта была предложена термообработка и при более низких температурах. Было обнаружено, что продолжительная выдержка при температурах начиная с 370 K приводит к заметным изменениям МИ.

Изменения магнитных свойств и МИ аморфных проволок могут быть вызваны не только повышенными, но и очень низкими температурами. Например, в статье [13] обсуждали структурную релаксацию после криообработки в жидком азоте. Ее движущей силой являются волны сжимающих напряжений. Для наведения магнитной анизотропии в аморфных проводах используют как отжиг электрическим током [14], так и отжиг под нагрузкой или термомеханическую обработку [10, 15].

Из уравнений (1) и (2) следует, что магнитоимпедансный отклик аморфной проволоки зависит от особенностей распределения магнитных параметров по ее сечению, которое существенно неоднородно из-за неоднородного распределения закалочных напряжений [16] и влияния рельефа поверхности [17]. Распределение магнитных параметров изменяется в результате релаксационного отжига, не обязательно приводя к однородному их распределению [12]. Поэтому для целенаправленного выбора режима температурного воздействия важно установить распределение магнитных свойств как до, так и после термообработки, что может быть выполнено с помощью магнитоимпедансной томографии (МИТ) [17].

В настоящей работе представлены результаты исследования магнитных свойств и МИ аморфных проводов CoFeNbSiB до и после термообработки. Полученные результаты интерпретируются с привлечением МИТ.

ОБРАЗЦЫ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

Образцами для экспериментального исследования МИ служили отрезки аморфной быстрозакаленной проволоки $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Nb}_{2.5}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{15}$ радиусом $r_n = 85$ мкм и длиной 90 мм. Особенности поверхности и форма образцов исследованы в исходном состоянии с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа JEOL JSM-7000 F для образцов, расположенных в вертикальном держателе (рис. 1а, вставка).

Измерения модуля электрического импеданса Z выполнены на измерительном комплексе магнитоимпедансной спектроскопии [18] в диапазоне частот переменного тока f 0.01–100 МГц, протекающего вдоль длины образца. Действующее значение силы тока составляло 1 мА. Вдоль длины образца было ориентировано и внешнее магнитное поле H , максимальная напряженность которого составляла $H_{\max} = \pm 12.3$ кА/м. С помощью измерительного комплекса также измеряли и сопротивление образца R_{DC} .

Для определения величины магнитоимпедансного эффекта использовали формулу:

$$\Delta Z/Z(H) = \frac{Z(H) - Z(H_{\max})}{Z(H_{\max})} \times 100\%. \quad (3)$$

Релаксационный отжиг образцов проводили при температуре 620 К в течение 2 ч. Их структурное состояние до и после термообработки исследовали на установке PANalytical X'Pert PRO X-ray Diffractometer в излучении CuK_α в интервале углов 2θ от 30° до 80° . Образцы закрепляли на кремниевом держателе типа “zero background”, не дающем дополнительного сигнала.

Петли магнитного гистерезиса получали индукционным методом. Перемагничивающее магнитное поле, ориентированное вдоль длины образца, изменяли с частотой 1 кГц, его амплитуда составляла 1200 А/м.

Распределение магнитной проницаемости по сечению провода оценивали с помощью магнитоимпедансной томографии (МИТ), которую выполняли так, как это описано в [17]. Исходными экспериментальными данными для МИТ служили зависимости приведенного импеданса от частоты переменного тока $Z(f)/R_{\text{DC}}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновские исследования показали, что до и после термообработки образцы находятся в аморфном состоянии – наблюдается очень широкий пик $2\theta \sim 45^\circ \pm 5^\circ$, соответствующий аморфному гало (рис. 1а). Петли гистерезиса после термообработки существенно не изменяются (рис. 1б). И до, и после термообработки индукция насыщения составляет около 0.4 Тл, анизотропия преимущественно продольная.

Изменения МИ после термообработки более существенны, что хорошо заметно по магнитопольным зависимостям $\Delta Z/Z(H)$ (рис. 2). При этом изменения наиболее выражены на низких частотах переменного тока. Как в случае исходных, так и термообработанных образцов можно выделить характерную частоту f_p . В первом случае она составляет 0.6 МГц, во втором – около 0.5 МГц. Если частота переменного тока $f < f_p$, то магнитоим-

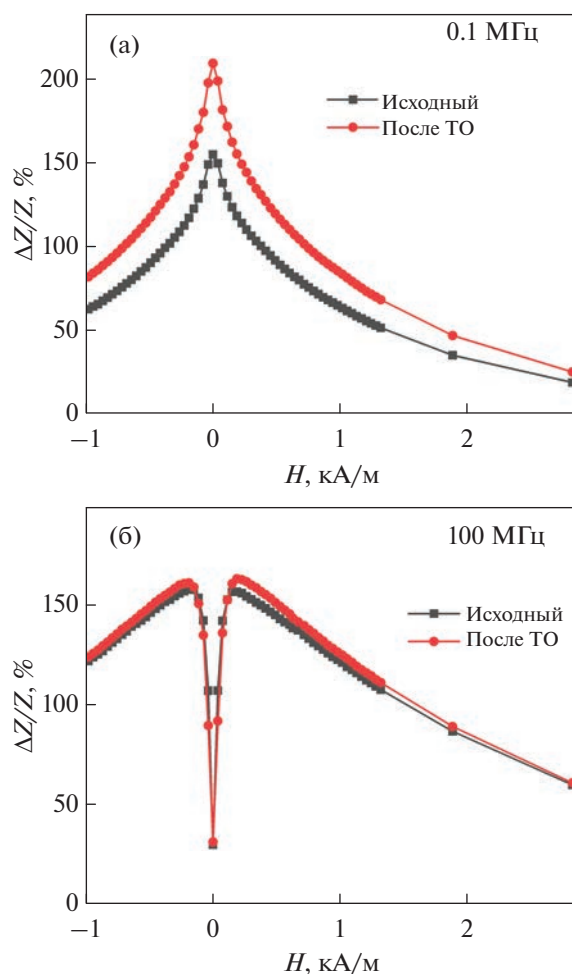


Рис. 2. Зависимости магнитоимпедансного эффекта от напряженности внешнего магнитного поля $\Delta Z/Z(H)$, полученные до и после термообработки аморфного провода $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Nb}_{2.5}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{15}$ на частотах переменного тока: а – 0.1, б – 100 МГц.

педансные зависимости имеют вид “один пик” (рис. 2а). На частотах $f > f_p$ зависимости приобретают вид “два пика” (рис. 2б). Принимая во внимание скин-эффект, можно сделать вывод, что поверхностные области имеют преимущественно циркулярную анизотропию, а внутренние с учетом петле гистерезиса (рис. 1б) – преимущественно аксиальную.

Максимальный МИ $(\Delta Z/Z)_{\max}$ (соответствует пику на зависимости $\Delta Z/Z(H)$) в случае исходных образцов достигает наибольшего значения на частоте переменного тока около 3 МГц и составляет почти 900% (рис. 3а). После термообработки наибольшее значение $(\Delta Z/Z)_{\max}$ наблюдается вблизи 2.5 МГц. При этом оно составляет около 1000%, что может иметь практическое значение при разработке датчиков магнитного поля на основе МИ. Отметим, что после термообработки $(\Delta Z/Z)_{\max}$ увеличивается во всем исследованном частотном диа-

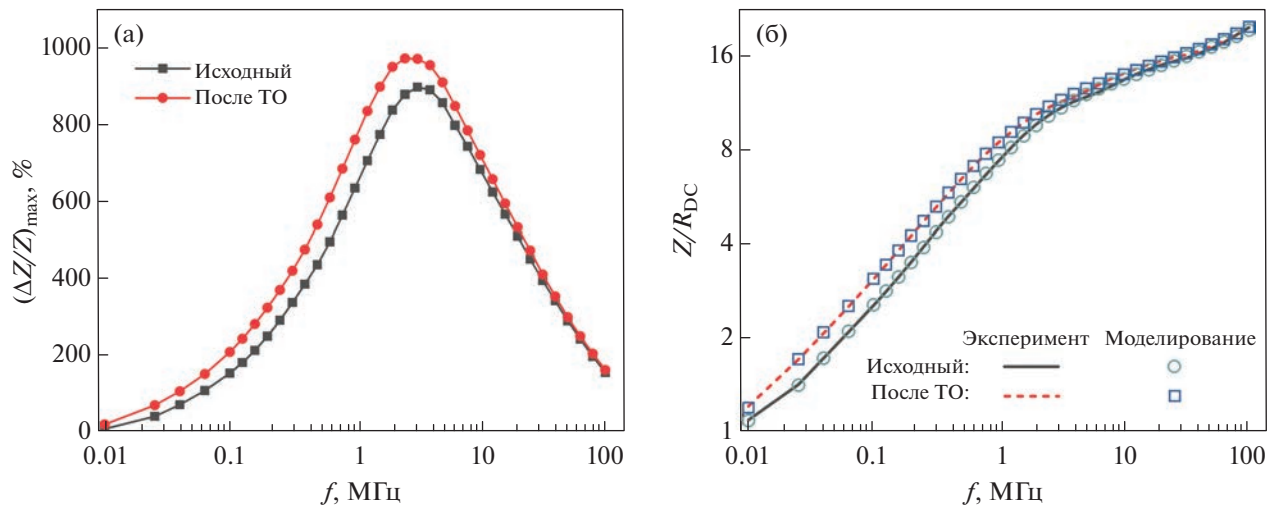


Рис. 3. Зависимости от частоты переменного тока наибольшего значения МИ $(\Delta Z/Z)_{\max}$ (а); приведенного импеданса $Z(f)/R_{DC}$ (сплошные линии — экспериментальные результаты, маркеры — результаты, полученные с помощью МИТ) (б).

пазоне, но особенно это выражено на частотах переменного тока менее 50 МГц.

Сравнивая частотные зависимости приведенного импеданса $Z(f)/R_{DC}$ исходных и термообработанных образцов (рис. 3б, линии), можно видеть, что они, имея существенные расхождения на низких частотах переменного тока, практически неотличимы при $f > 50$ МГц. На частоте 50 МГц в обоих случаях модуль импеданса составляет около 29 Ом. Согласно (2) этому значению Z соответствует толщина скин-слоя $\delta_1 \approx 3.5$ мкм. Поэтому можно сделать вывод, что основные изменения магнитных свойств после термообработки происходят во внутренних областях провода.

Детальная информация об изменениях магнитной проницаемости, происходящих в объеме

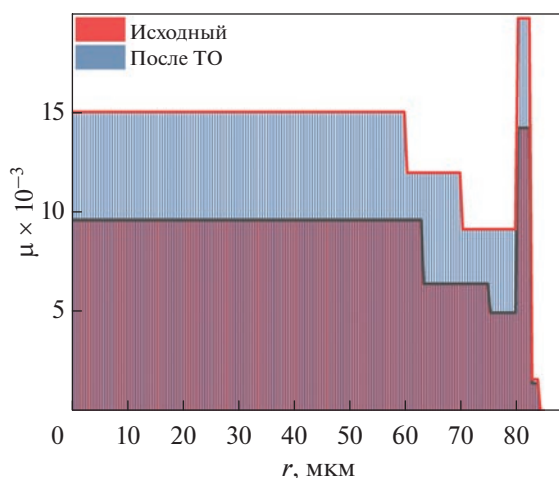


Рис. 4. Радиальное распределение магнитной проницаемости провода $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Nb}_{2.5}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{15}$ до и после термообработки, восстановленное с помощью МИТ.

провода в результате термообработки, была получена с помощью МИТ. Согласно радиальным распределениям магнитной проницаемости (рис. 4) можно условно выделить несколько областей: внутреннюю, переходную и поверхностную. Внутренняя область имеет внешний радиус около 80 мкм. После термообработки ее магнитная проницаемость в целом значительно увеличивается. Так, до термообработки μ варьируется в пределах от 5000 до 10000, после термообработки — от 9000 до 15000. В обоих случаях магнитная проницаемость снижается по мере приближения к внешней границе области. Проницаемость поверхностной области толщиной около 2.5 мкм, напротив, после термообработки практически не изменяется. Эта область имеет самую низкую проницаемость, не превышающую 1600. Отметим, что размер этой области близок к толщине скин-слоя δ_1 . Между внутренней и поверхностной областями лежит переходная область, обладающая самой высокой проницаемостью, которая в результате термообработки становится еще выше, увеличиваясь от 14000 до 20000. Существование переходного слоя между поверхностной и внутренними областями аморфных магнитомягких проводов и его сильное влияние на МИ обсуждали и ранее [19]. Также нужно обратить внимание, что провод после термообработки однородным в магнитном отношении не становится — и до, и после термообработки магнитные проницаемости в разных областях сильно отличаются.

Расхождение частотных зависимости приведенного импеданса $Z(f)/R_{DC}$, рассчитанных с использованием описанных выше распределений магнитной проницаемости (рис. 3б, маркеры) и полученных экспериментально (рис. 3б, линии), не превышает 2%.

Анизотропия поверхностной области преимущественно циркулярная, поскольку магнитная проницаемость в ней невелика, а зависимости $\Delta Z/Z(H)$ на высоких частотах переменного тока (рис. 2б) имеют вид “два пика”. Такие же результаты были получены с помощью МИТ при исследовании проводов CoFeSiNbB диаметром 180 мкм [17]. В противоположность этому, внутренние области имеют преимущественно аксиальную анизотропию, о чем свидетельствуют большие значения магнитной проницаемости и характер зависимостей $\Delta Z/Z(H)$ на высоких частотах (рис. 2а).

Как было отмечено выше, с помощью рентгеновских исследований образование кристаллических структур в результате термообработки не выявлено. Поэтому наиболее вероятно, что описанные изменения магнитоимпедансных и магнитных свойств всех областей провода, за исключением поверхностной, вызваны структурной релаксацией, сопровождающейся уменьшением закалочных напряжений и снижением дефектности. Оба процесса способствуют увеличению магнитной проницаемости.

Одной из причин слабого изменения магнитной проницаемости поверхностной области является, вероятно, особое состояние поверхности проволоки, для которого характерны высокие уровни механических напряжений, дефектности и даже отличие по составу. Вероятно, для старта процессов структурной релаксации в поверхностной области провода необходимы более высокие температуры, либо увеличение продолжительности термообработки. Кроме того, особую роль может играть градиент температуры, возникающий при нагреве образца методом посадки в нагретую печь [20]. Поскольку релаксационные процессы сопровождаются дополнительными затратами энергии, радиальный градиент температуры в начальный период релаксационного отжига может зависеть от особенностей радиального распределения механических напряжений и точечных дефектов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе исследования обнаружено, что после термообработки при температуре 620 К продолжительностью 2 ч быстрозакаленные провода $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Nb}_{2.5}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{15}$ остаются в аморфном состоянии, петли магнитного гистерезиса изменяются слабо. МИ изменяется более существенно. При этом на частотах переменного тока ниже 50 МГц МИ увеличивается, а на более высоких частотах — практически не изменяется. С учетом скин-эффекта из этого следует, что термообработка приводит в основном к изменениям магнитных свойств во внутренних областях провода. Данный вывод подтверждается магнитоимпедансной томографией, согласно которой магнит-

ная проницаемость внешней области провода толщиной около 2.5 мкм после термообработки практически не изменяется, тогда как проницаемость областей, лежащих глубже, значительно увеличивается. Вероятной причиной увеличения магнитной проницаемости внутренних областей является релаксация закалочных напряжений, приводящая к уменьшению магнитоупругой анизотропии. В свою очередь поверхность провода имеет неоднородный рельеф с высокими уровнями механических напряжений и дефектности, которые в результате термообработки изменяются слабо, обуславливая незначительные изменения магнитной проницаемости поверхностной области.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-00709, <https://rscf.ru/project/22-22-00709/> в Иркутском государственном университете.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beach R.S., Berkowitz A.E. Giant magnetic field dependent impedance of amorphous FeCoSiB wire // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 64. P. 3652–3654.
2. Gudoshnikov S., Tarasov V., Liubimov B., Odintsov V., Venediktov S., Nozdrin A. Scanning magnetic microscope based on magnetoimpedance sensor for measuring of local magnetic fields // *JMMM*. 2020. V. 510. P. 166938.
3. Makhotkin V.E., Shurukhin B.P., Lopatin V.A., Marchukov P.Yu., Levin Yu.K. Magnetic field sensors based on amorphous ribbons // *Sens Actuators A. Phys.* 1991. V. 27. P. 759–762.
4. Uchiyama T., Ma J. Development of pico tesla resolution amorphous wire magneto-impedance sensor for bio-magnetic field measurements // *JMMM*. 2020. V. 514. P. 167 t148.
5. Kumar A., Mohapatra S., Fal-Miyar V., Cerdeira A., García J.A., Srikanth H., Gass J., Kurlyandskaya G.V. Magnetoimpedance biosensor for Fe_3O_4 nanoparticle intracellular uptake evaluation // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. P. 143902.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 621 с.
7. Kekalo I.B., Lubyany D.Z., Mogil'nikov P.S., Chichiba I.A. Processes of structural relaxation in the amorphous alloy $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3.7}\text{Cr}_{3.8}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{11}$ with a near-zero magnetostriction and their effect on the magnetic properties and the characteristics of magnetic noise caused by Barkhausen jumps // *Phys. Met. Metal.* 2015. V. 116. P. 645–655.
8. Kronmüller H., Fernengel W. The role of internal stresses in amorphous ferromagnetic alloys // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1981. V. 64. P. 593–602.
9. Mushnikov N.V., Potapov A.P., Shishkin D.A., Protasov A.V., Golovnya O.A., Shchegoleva N.N., Gaviko V.S., Shunyaev K.Yu., Bykov V.A., Starodubtsev Yu.N., Belozorov V.Ya. Magnetic properties and structure of nanocrystalline FINEMET alloys with various iron contents // *Phys. Met. Metal.* 2015. V. 116. P. 663–670.

10. *Kurlyandskaya G.V., Lukshina V.A., Larrañaga A., Orue I., Zaharova A.A., Shishkin D.A.* Induced magnetic anisotropy features in FeCrSiBNbCu nanocrystalline alloy: Role of stress distribution proven by direct X-ray measurements // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 566. P. 31–36.
11. *Sarkar P., Vcelak J., Roy R.K., Panda A.K., Mitra A., Ripka P.* Co-Based Amorphous Material for Giant Magnetoimpedance and Fluxgate Sensing Cores // *IEEE Trans Magn.* 2015. V. 51. V. 1–4.
12. *Semirov A.V., Moiseev A.A., Bukreev D.A., Kudryavtsev V.O., Zakharov G.V., Gavriluk A.A., Sapozhnikov A.N.* Magnetoimpedance detection of the structural relaxation of amorphous ferromagnetic alloys // *Russian J. Nondestructive Testing.* 2010. V. 46. № 12. P. 887–891.
13. *Zaichenko S.G., Perov N.S., Glezer A.M., Gan'shina E.A., Kachalov V.M., Calvo-Dalborg M., Dalborg U.* Low-temperature irreversible structural relaxation of amorphous metallic alloys // *JMMM.* 2000. V. 215–216. P. 297–299.
14. *Semirov A.V., Gavriluk A.A., Kudryavtsev V.O., Moiseev A.A., Bukreev D.A., Semenov A.L., Ushchapovskaya Z.F.* The effect of annealing on impedance properties of elastically deformed soft magnetic wires // *Russian J. Nondestructive Testing.* 2007. V. 43. № 10. P. 639–642.
15. *Serikov V.V., Kleinerman N.M., Volkova E.G., Lukshina V.A., Potapov A.P., Svalov A.V.* Structure and magnetic properties of nanocrystalline FeCuNbSiB alloys after a thermomechanical treatment // *Phys. Met. Metall.* 2006. V. 102. P. 268–273.
16. *Antonov A.S., Borisov V.T., Borisov O.V., Pozdnyakov V.A., Prokoshin A.F., Usov N.A.* Residual quenching stresses in amorphous ferromagnetic wires produced by an in-rotating-water spinning process // *J. Phys. D Appl. Phys.* 1999. V. 32. V. 1788–1794.
17. *Bukreev D.A., Derevyanko M.S., Moiseev A.A., Svalov A.V., Semirov A.V.* The Study of the Distribution of Electrical and Magnetic Properties over the Conductor Cross-Section Using Magnetoimpedance Tomography: Modeling and Experiment // *Sensors.* 2022. V. 22. P. 9512.
18. *Bukreev D.A., Derevyanko M.S., Moiseev A.A., Semirov A.V., Savin P.A., Kurlyandskaya G.V.* Magnetoimpedance and Stress-Impedance Effects in Amorphous CoFeSiB Ribbons at Elevated Temperatures // *Materials.* 2020. V. 13. P. 3216.
19. *Chen D.-X., Pascual L., Fraga E., Vazquez M., Hernandez A.* Magnetic and transport eddy-current anomalies in cylinders with core-and-shell regions // *JMMM.* 1999. V. 202. P. 385–396.
20. *Курляндская Г.В., Левит В.И.* Материаловедение. Монокристаллы: учебное пособие. Екатеринбург: УрФУ, 2011. 170 с.

Relaxation Annealing Influence on the Magnetic Properties and Magnetic Impedance of Amorphous Co-Based Wires

D. A. Bukreev^{1, *}, M. S. Derevyanko¹, A. A. Moiseev¹, G. V. Kurlyandskaya², and A. V. Semirov¹

¹*Irkutsk State University, Irkutsk, 664003 Russia*

²*Ural Federal University Named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620102 Russia*

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

Abstract—The results of a study of the influence of the 2 hours relaxation annealing at a temperature of 620 K on the magnetoimpedance effect (MI) in amorphous Co₆₆Fe₄Nb_{2.5}Si_{12.5}B₁₅ wires are presented. It was found that MI at low ac frequencies after heat treatment increases noticeably, while it changes slightly at high frequencies. Using magneto-impedance tomography, it is shown that this is due to the fact that the changes in magnetic properties caused by heat treatment are not the same in different regions of the wire. Thus, in the surface region with a thickness of about 2.5 μm, the magnetic permeability remains almost unchanged, but in the internal regions it increases significantly after annealing.

Keywords: magneto-impedance tomography, magnetoimpedance, finite element method, computer simulation, amorphous wires

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 538.945

ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ ДИСЕЛЕНИДОМ ТИТАНА НА МАГНИТНОЕ СОСТОЯНИЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА FeTe

© 2023 г. Е. Кислов^{а, *}, Н. В. Селезнева^а, Е. М. Шерокалова^а, А. С. Волегов^а,
Д. К. Кузнецов^а, Н. В. Баранов^{а, б}

^аИнститут естественных наук и математики, Уральский федеральный университет,
просп. Ленина, 51, Екатеринбург, 620083 Россия

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

*e-mail: eu.kislov@gmail.com

Поступила в редакцию 02.08.2023 г.

После доработки 28.08.2023 г.

Принята к публикации 19.09.2023 г.

Впервые получены образцы на основе теллурида железа, допированные диселенидом титана $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$ ($y = 0, 0.04, 0.08, 0.1, 0.2$), проведено их исследование с помощью рентгеновской дифракции, а также измерений электрических и магнитных свойств. Показано, что добавление небольшого количества диселенида титана к однофазному теллуриду железа с тетрагональной кристаллической структурой приводит к снижению температуры Нееля, сжатию кристаллической решетки и появлению сверхпроводимости при $y \geq 0.04$. Максимальная температура начала сверхпроводящего перехода $T_c^{\text{onset}} \sim 13$ К наблюдается для образца с номинальным составом $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_{0.1}$. Обнаружена зависимость поведения электрического сопротивления при температуре ниже T_c^{onset} от значения приложенного тока, что может свидетельствовать о проявлении сверхпроводимости, характерной для гранулированных сверхпроводников.

Ключевые слова: сверхпроводимость, халькогениды переходных металлов, слоистая кристаллическая структура, магнитное состояние, удельное электрическое сопротивление

DOI: 10.31857/S0015323023601459, **EDN:** CKMRKZ

ВВЕДЕНИЕ

Открытие сверхпроводимости в селениде железа FeSe, характеризующемся сложным взаимодействием между сверхпроводимостью, магнетизмом и нематичностью [1, 2], вызвало дополнительный интерес к другим халькогенидам и пниктидам железа [3]. Эти материалы, относящиеся к так называемой группе “11”, являются удобными объектами для исследования благодаря простоте кристаллической структуры. Известно, что замещения по подрешеткам железа и халькогена в соединениях FeCh ($\text{Ch} = \text{Se}, \text{Te}$) с тетрагональной кристаллической структурой типа PbO и пространственной группой $P4/nmm$ существенно влияют на их свойства [4–6]. Например, замена 50% селена теллуром в соединении FeSe, имеющем переход в сверхпроводящее состояние при $T_c \approx 8$ К [7], приводит к повышению критической температуры до $T_c \sim 12–15.2$ К для $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ в зависимости от методики приготовления образца и избытка или недостатка железа [4, 6, 8, 9]. В отличие от сверхпроводящего FeSe, изоструктурное

соединение Fe_{1+z}Te с небольшим избытком железа ($z \sim 0.03–0.13$) не обнаруживает перехода в сверхпроводящее состояние и претерпевает структурное превращение, которое сосуществует с переходом из парамагнитного в антиферромагнитное состояние ниже $T \sim 67–70$ К (см., напр., [10, 11]). В зависимости от соотношения Fe : Te в соединении Fe_{1+z}Te могут наблюдаться два типа структурных превращений: из тетрагональной к моноклинной (пространственная группа $P21/m$) или орторомбической ($Pmmn$) фазе [9, 11–15]. Следует отметить, что, несмотря на отсутствие сверхпроводимости в Fe_{1+z}Te , теория функционала плотности предсказывает более высокую температуру сверхпроводящего перехода в допированном теллуриде железа за счет более стабильной волны спиновой плотности по сравнению с FeSe и FeS [16]. Многие исследования показывают, что замена теллура селеном или серой в FeTe приводит к подавлению магнитного порядка и возникновению сверхпроводимости [17–22]. Более того, установлено [12, 17], что при замещении атомов теллура селеном или серой при опреде-

ленных концентрациях становится возможным сосуществование магнитного упорядочения и сверхпроводящего состояния.

Влияние замещений в металлической и халькогенной подрешетках на сверхпроводящие свойства халькогенидов железа оказывается достаточно сложным из-за многозонной структуры таких сверхпроводников. Изовалентные замещения в подрешетке халькогена приводят к изменению волнового вектора от $(0, \pi)$ для FeTe к (π, π) в системе $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ и появлению объемной сверхпроводимости [19]. Кроме того, избыточные ионы железа, располагающиеся в междоузлиях решетки, могут оказывать множественное влияние на сверхпроводящие свойства материала: вносить дополнительные электроны [23], индуцировать слабую локализацию заряда, а также приводить к магнитным флуктуациям $(\pi, 0)$, которые не способствуют сверхпроводящему спариванию [24]. Замещение теллура селеном (в системе $\text{Fe}_{1+z}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$) [17] или серой ($\text{Fe}_{1+z}\text{S}_x\text{Te}_{1-x}$) [20] приводит к постепенному снижению температуры магнитного упорядочения и появлению перехода в сверхпроводящее состояние. Исследования эффектов замещения в Fe-подрешетке FeTe, в свою очередь, показали, что замена железа никелем [25, 26], кобальтом [27], калием [28] или медью [29] снижает температуру магнитного упорядочения, но перехода в сверхпроводящее состояние не происходит.

Следует отметить, что примесные фазы и ионы сверхстехиометрического железа оказывают существенное влияние на сверхпроводящие и транспортные свойства халькогенидов железа из-за появления структурных искажений и напряжений в кристаллической решетке основной тетрагональной фазы [30, 31]. Избыток ионов железа приводит к увеличению концентрации свободных носителей заряда, что увеличивает проводимость материала, но с другой стороны, эти ионы выступают в роли дополнительных рассеивающих центров. Методика приготовления и скорость охлаждения, а значит, и наличие включений определяют не только характеристики сверхпроводящего перехода, но и существование сверхпроводимости в целом (см., напр., [31]). В работе [32] исследуется эффект замещения избытка железа в $\text{Fe}_{1.01}\text{Se}$ различными переходными металлами. Обнаружено, что при замещении избыточного железа титаном в образце $\text{FeTi}_{0.01}\text{Se}$, полученном путем естественного охлаждения и закалки, прямой зависимости между температурой перехода T_c и объемной долей сверхпроводящей фазы нет. Так, естественно охлажденный образец с большой объемной долей сверхпроводящей фазы имеет температуру перехода всего $T_c = 8$ К, тогда как закаленный образец с малой долей сверхпроводящей фазы демонстрирует более высокую критическую температуру $T_c = 12$ К [32].

Следовательно, интерес могут представлять не только однородные и однофазные образцы, но и образцы с включениями и дополнительными фазами. Кроме того, наличие включений, соизмеримых с длиной когерентности, может существенно влиять на величину критического тока образцов.

Другим способом улучшения сверхпроводящих характеристик образцов является отжиг не только в вакууме, но и в атмосфере различных газов (кислород, азот) или паров (селен, сера, теллур и др.) [33–37]. В частности, было обнаружено, что длительная выдержка Fe_{1+z}Te на воздухе [33, 34], облучение ионами кислорода [34], а также обработка в атмосфере паров Se или Te [35] приводят к индуцированию сверхпроводимости. В работе [36] показано, что отжиг в атмосферах CaF_2 или SmF_3 также приводит к заметному улучшению сверхпроводящих свойств монокристаллов $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$. Отжиг в атмосфере азота, в свою очередь, не приводит к возникновению сверхпроводимости [37].

Целью настоящей работы является исследование влияния допирования антиферромагнитного соединения $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}$ диселенидом титана TiSe_2 на электрические и магнитные свойства. Исходный образец TiSe_2 , использованный в нашей работе в качестве допанта, не проявляет сверхпроводящих свойств при нормальных условиях. Как сообщается в литературе (см., напр., [38]), приложение давления к $1T\text{-TiSe}_2$ может привести к появлению сверхпроводимости ниже $T_c = 1.8$ К при $P = 3$ ГПа. Предполагали, что при допировании теллурида железа диселенидом титана атомы Se займут позиции теллура, а атомы Ti, не обладающие собственным магнитным моментом, будут занимать позиции железа в тетрагональной структуре FeTe. Атомы титана, предположительно, будут выступать источниками дополнительных напряжений внутри кристаллической решетки образцов, что, согласно [30, 31], должно положительно сказаться на сверхпроводящих свойствах по сравнению с образцами с замещением только в халькогенной подрешетке.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы с номинальными составами $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$ ($y = 0, 0.04, 0.08, 0.1, 0.2$) были получены в два этапа. На первом этапе путем плавления были приготовлены образцы $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}$ в двойных вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 920°C с последующей закалкой до комнатной температуры с использованием в качестве исходных материалов порошка железа (99.98%) и кусочков теллура (99.99%). На втором этапе полученные образцы измельчали, смешивали с порошком TiSe_2 в определенных пропор-

циях, прессовали, а затем вновь плавил при 920°C с аналогичной термической обработкой. Полученные образцы измельчали, прессовали, а затем отжигали в течение 340 ч при температуре 400°C для гомогенизации.

Фазовый состав и структура образцов исследованы методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Bruker D8 Advance ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, для удаления $\text{CuK}\beta$ -вклада использовали Ni-фильтр) с позиционно-чувствительным детектором LynxEye. Анализ полученных рентгенограмм осуществляли в программном пакете FullProf [39]. Изучение морфологии поверхности и химический анализ образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе Auriga (Carl Zeiss, Германия) с EDX детектором. Использовано оборудование Уральского центра коллективного пользования “Современные нанотехнологии” (Уральский федеральный университет, рег. № 2968) при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 075-15-2021-677). Данные электрического сопротивления получены стандартным четырехконтактным методом в диапазоне температур от 2 до 180 К при различных значениях тока 0.1 и 10 мА. Для измерения температурных зависимостей электрического сопротивления всех составов использовали поликристаллические образцы размером $\sim 2 \times 2 \times 6 \text{ мм}^3$. Температурные и полевые зависимости намагниченности измеряли с помощью СКВИД-магнитометра MPMS XL-7 в диапазоне температур 2–100 К и в магнитных полях до 70 кЭ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновские дифрактограммы исходного и допированных образцов системы $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$ ($y = 0, 0.04, 0.08, 0.1, 0.2$) приведены на рис. 1а.

Ввиду отсутствия на рентгенограмме дополнительных брэгговских рефлексов, образец $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}$ характеризуется как однофазный с тетрагональной структурой типа PbO , описываемой пространственной группой $P4/nmm$. Параметры решетки $a = 3.825(6) \text{ \AA}$ и $c = 6.287(2) \text{ \AA}$ согласуются с ранее опубликованными данными [26, 40]. Следует отметить небольшой разброс значений кристаллографических параметров и температуры магнитного упорядочения для этого соединения в литературе, что, по-видимому, является следствием различий в стехиометрии. По сравнению с исходным образцом $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}$ во всех допированных образцах обнаружено присутствие примесных фаз. При добавлении диселенида титана с минимальной концентрацией $y = 0.04$ наблюдается фазовое расслоение и образование фробергита FeTe_2 [41, 42] (отмечен стрелками на рис. 1а). Помимо тетрагональной фазы и фробергита FeTe_2 (пространственная группа $Pnmm$), в образце с концен-

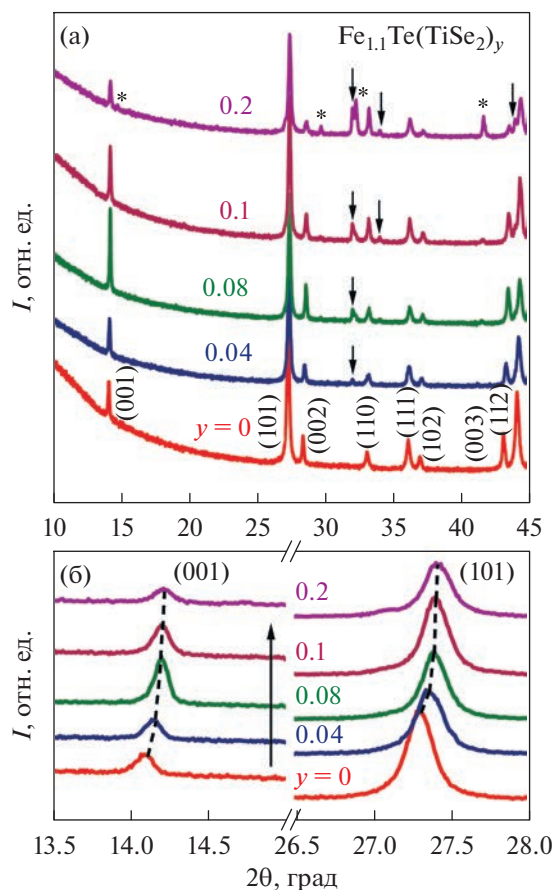


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$ с различным содержанием TiSe_2 (а) и смещение пиков (001) и (101) основной тетрагональной фазы при допировании (б). Стрелками указаны пики, относящиеся к фазе FeTe_2 ; звездочками указано положение рефлексов, связанных с фазой Ti_2Se_3 .

трацией допанта $y = 0.2$ также присутствует фаза Ti_2Se_3 (пространственная группа $P\bar{3}1c$, [43]), отмеченная звездочками на рис. 1а. С повышением концентрации диселенида титана наблюдается постепенный рост интенсивности пиков, связанных с фробергитом, что свидетельствует об увеличении объемной доли фазы FeTe_2 .

Допирование образцов диселенидом титана также приводит к изменению положения и интенсивности брэгговских рефлексов, связанных с основной тетрагональной фазой. Как следует из рис. 1б, на котором показана эволюция пиков (001) и (101) для всех полученных образцов, наблюдается заметный сдвиг обоих пиков в сторону более высоких значений 2θ по сравнению с исходным $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}$. Учитывая меньший ионный радиус Se по сравнению с Te, эти изменения свидетельствуют о частичном замещении атомов теллура селеном; по-видимому, также имеет место

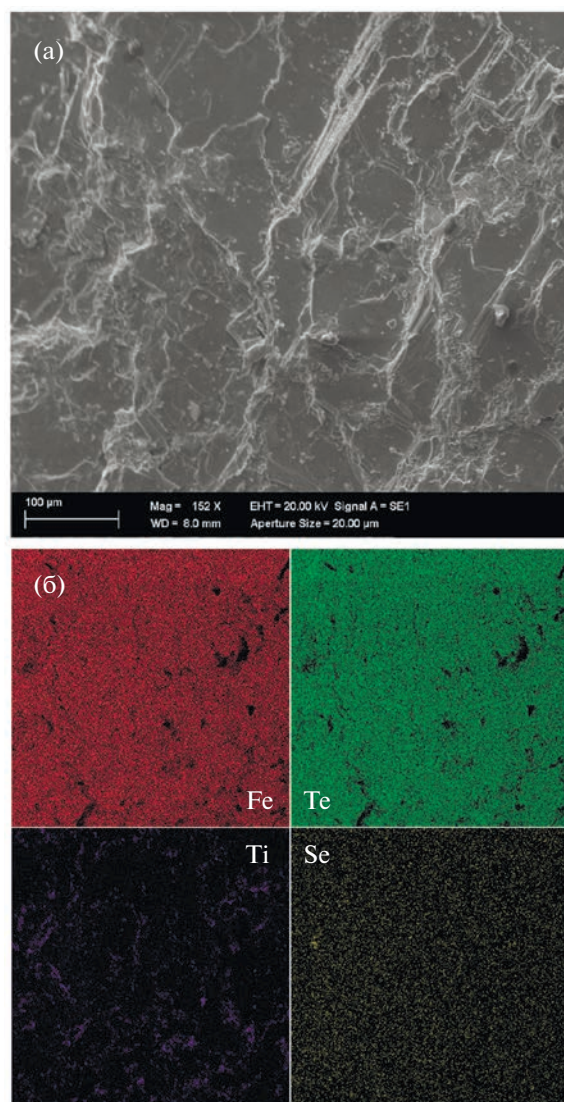


Рис. 2. Изображение морфологии поверхности, полученное методом сканирующей электронной микроскопии (а), а также изображения элементного картирования (б) образца с номинальным составом $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_{0.08}$.

замещение атомов железа титаном в тетрагональной решетке.

Для изучения морфологии поверхности и определения химического состава был выполнен SEM- и EDX-анализ образца с $y = 0.08$. Данные SEM и картирования представлены на рис. 2. Реальный химический состав образца по данным EDX был рассчитан как $\text{Fe}_{1.07}\text{Te}_{0.07}\text{Se}_{0.13}$, что близко к номинальному $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}_{0.08}\text{Se}_{0.16}$. Как видно из картографических изображений (рис. 2б), распределение Fe, Se и Te достаточно равномерно по всему объему образца, при этом четко выделяются области скопления атомов титана.

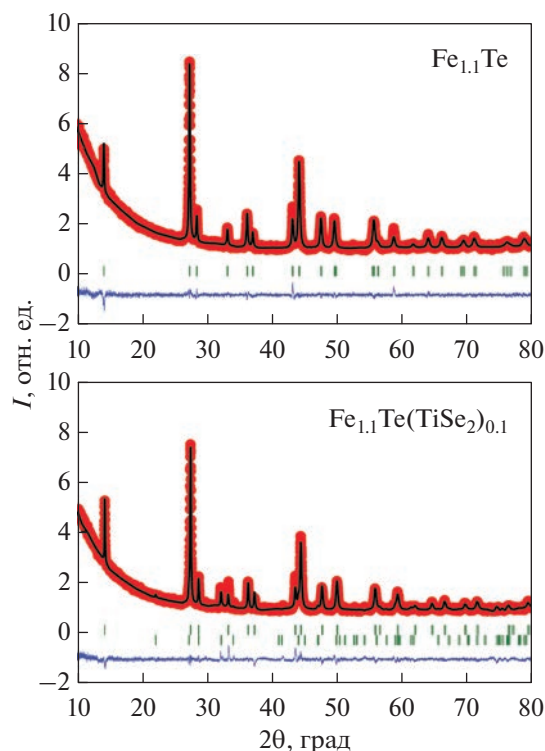


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы исходного $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}$ (а) и допированного $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_{0.1}$ (б) образцов. Вертикальные риски указывают положение соответствующих брэгговских рефлексов: верхний ряд – тетрагональная фаза на основе FeTe (пространственная группа $P4/nmm$), нижний ряд – орторомбическая фаза FeTe_2 (пространственная группа $Pnnm$).

В табл. 1 приведены данные расчета структурных параметров исходных и допированных образцов системы $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$, полученных методом Ритвельда.

Примеры рассчитанных дифрактограмм приведены на рис. 3.

На рис. 4а, 4б показаны изменения структурных параметров, а также объема элементарной ячейки и отношения c/a тетрагональной решетки в зависимости от номинального содержания ди-селенида титана. Предполагали, что добавление TiSe_2 к исходному $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}$ приведет к замещению теллура селеном с меньшим ионным радиусом, сжатию кристаллической решетки вдоль оси c , а также изменению магнитных и транспортных свойств. Как следует из рис. 4а, действительно, добавление TiSe_2 приводит к анизотропному сжатию тетрагональной решетки фазы на основе FeTe: параметр c уменьшается примерно на ~1%, в то время как изменение параметра a не превышает 0.3% при увеличении концентрации допанта до $y = 0.2$. Объем тетрагональной решетки, а также отношение c/a уменьшаются с увеличением содержания TiSe_2 (рис. 4б).

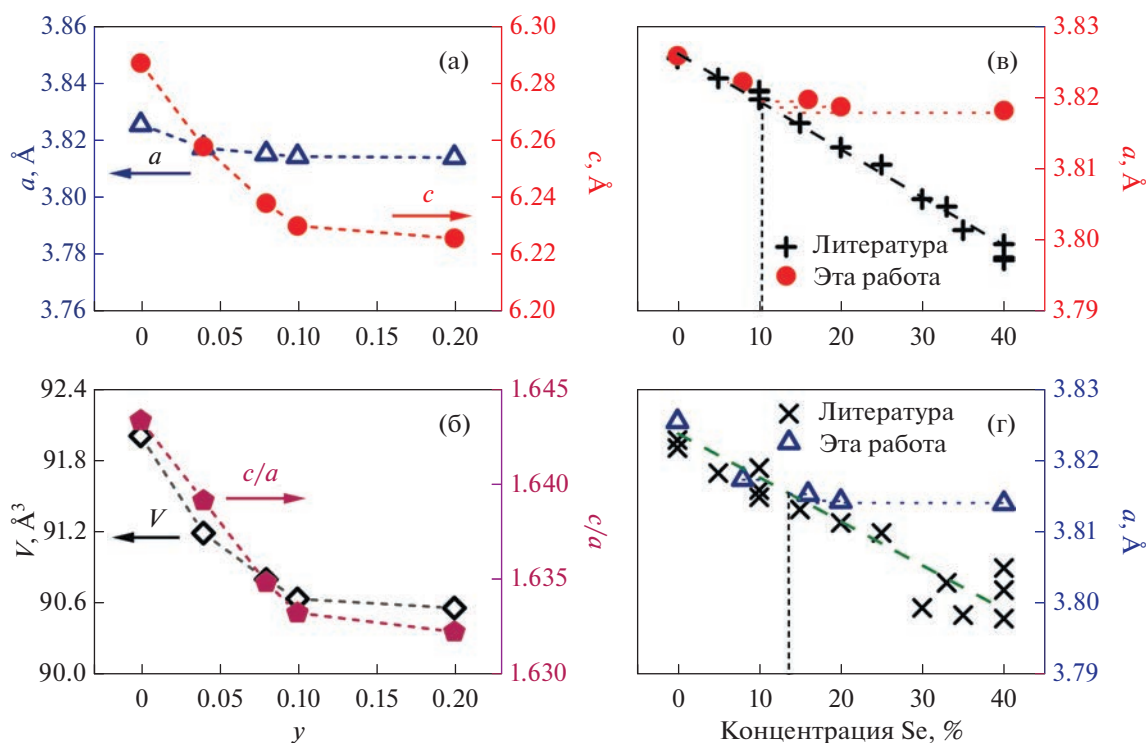


Рис. 4. Изменение параметров решетки a и c (а) и изменение объема элементарной ячейки и отношения c/a тетрагональной фазы (б) в зависимости от номинального содержания TiSe_2 в системе $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$; изменение параметров c (в) и a (г) структуры типа PbO в зависимости от номинального содержания селена в образцах $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$. Погрешности находятся в пределах размеров символов. Символы (+) и (×) соответствуют значениям параметров c и a решетки в системе $\text{Fe}_{1+z}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$, взятым из литературных данных [12, 44–49]. Концентрация селена определялась как процентное содержание Se в ряду $\text{Fe}_z\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ с замещениями только позиций теллура.

Принимая во внимание литературные данные [4, 6, 8], свидетельствующие о формировании структуры типа PbO в соединениях $\text{Fe}_{1+z}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ во всем диапазоне концентраций ($0 \leq x \leq 1$), изменение наклона структурных параметров (рис. 4а, 4б) тетрагональной фазы в $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$ при $y \approx 0.08$ может быть связано с достижением предела растворимости титана в этой фазе. В пользу этого предположения свидетельствует появление фазы типа Ti_2Se_3 при увеличении содержания допанта выше $y = 0.1$ (см. рис. 1). На рис. 4в, 4г показано изменение параметров решетки c и a структуры типа PbO в зависимости от содержания селена в наших образцах $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$ вместе с данными для системы $\text{Fe}_{1+z}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$, взятыми из литературы [12, 44–49].

В отличие от близкого к линейному уменьшению параметра c в соединениях $\text{Fe}_{1+z}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$, изменение c в системе $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$ отклоняется от прямой линии (рис. 4в), когда содержание селена в образцах превышает ~ 10 ат. %. Значения параметра a для замещенных соединений $\text{Fe}_{1+z}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$, взятые из литературы, имеют заметный разброс (рис. 4г), однако они также обнаруживают тен-

денцию к уменьшению с увеличением содержания селена. Такой разброс значений a , по-видимому, обусловлен различиями в способе получения образцов, а также различной концентрацией избытка железа в соединениях. Как видно из рис. 4г, изменение параметра a тетрагональной фазы в допированных образцах $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$ повторяет тенденцию, наблюдаемую в $\text{Fe}_{1+z}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ вплоть до примерно 12 ат. % селена.

Для дальнейшего изучения влияния допирования были измерены температурные зависимости электрического сопротивления всех полученных образцов. На рис. 5 представлены температурные зависимости нормированного электрического сопротивления $\rho(T)/\rho(T = 180 \text{ K})$ образцов $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$ ($y = 0, 0.04, 0.08, 0.1, 0.2$). Установлено, что абсолютные значения электрического сопротивления поликристаллических образцов находятся в пределах $(2.5\text{--}15.0) \times 10^{-5} \text{ Ом м}$ при 180 K.

Наблюдаемый для исходного образца $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}$ излом, связанный со структурным переходом и появлением магнитного упорядочения, для допированных образцов практически не заметен. В отличие от исходного $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}$ ($y = 0$), не обладающего перехо-

Таблица 1. Структурные параметры тетрагональной^a фазы на основе анализа образцов $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$ методом Ритвельда

Параметр	Номинальные составы образцов				
	$y = 0$	0.04	0.08	0.1	0.2
$a, \text{\AA}$	3.825(6)	3.817(5)	3.815(9)	3.813(5)	3.814(1)
$c, \text{\AA}$	6.287(2)	6.257(4)	6.238(1)	6.230(1)	6.225(8)
c/a	1.643(4)	1.639(2)	1.634(9)	1.633(3)	1.632(3)
$V, \text{\AA}^3$	92.015(1)	91.198(1)	90.834(1)	90.603(1)	90.569(1)
Fe2/Ti (z)	0.730(1)	0.694(1)	0.841(6)	0.920(1)	0.973(3)
Te (z)	0.282(4)	0.282(1)	0.285(9)	0.284(5)	0.280(3)
Se (z)	—	0.282(1)	0.285(9)	0.284(5)	0.280(3)
Fe1 (занятость)	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Fe2/Ti (занятость)	0.068	0.043	0.106	0.108	0.031
Te (занятость)	1.000	0.948	0.908	0.876	0.872
Se (занятость)	—	0.052	0.092	0.124	0.128
R_p	2.47	3.42	3.57	3.04	3.83
R_{wp}	3.34	4.56	4.92	4.23	5.33
R_{Bragg}	2.67	6.87	7.19	3.52	3.02
χ^2	1.67	1.94	2.24	2.37	2.66

^aПр. группа: $P4/nmm$, Fe1 — (3/4, 1/4, 0), Fe2 / Ti — (1/4, 1/4, z), Te — (1/4, 1/4, z), Se — (1/4, 1/4, z).

дом в сверхпроводящее состояние, температурные зависимости нормированного электросопротивления всех допированных образцов $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$ демонстрируют резкий спад с понижением температуры, что свидетельствует о начале сверхпроводящего перехода. Однако при токе 10 мА нулевого

значения сопротивления ни для одного из образцов достичь не удалось. Этот результат может быть связан с неоднородностью образцов, наличием примесных фаз и малым объемом сверхпроводящей фазы. Измерения сопротивления допированных образцов при различных значениях тока по-

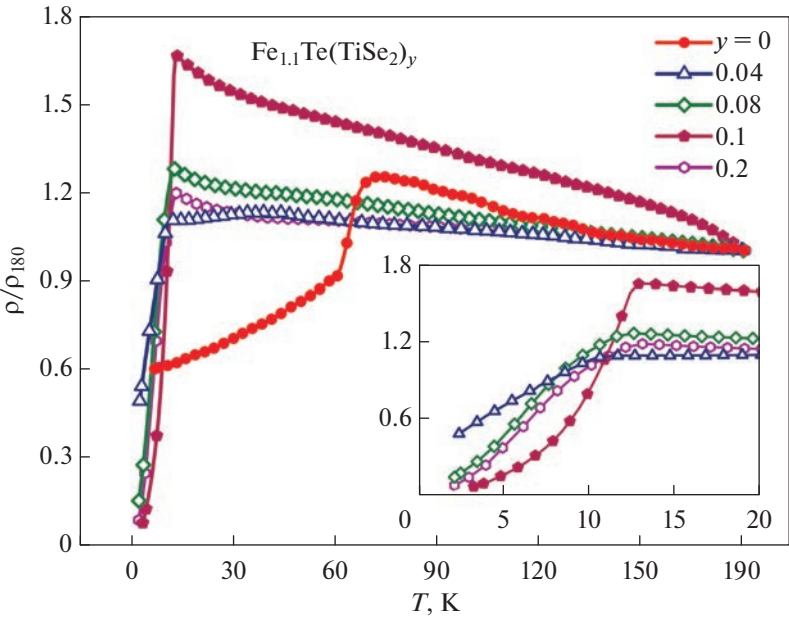


Рис. 5. Температурные зависимости нормированного электрического сопротивления образцов $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$, измеренные при $I = 10$ мА. На вставке показаны зависимости $\rho(T)/\rho_{180}$ при $T < 20$ К.

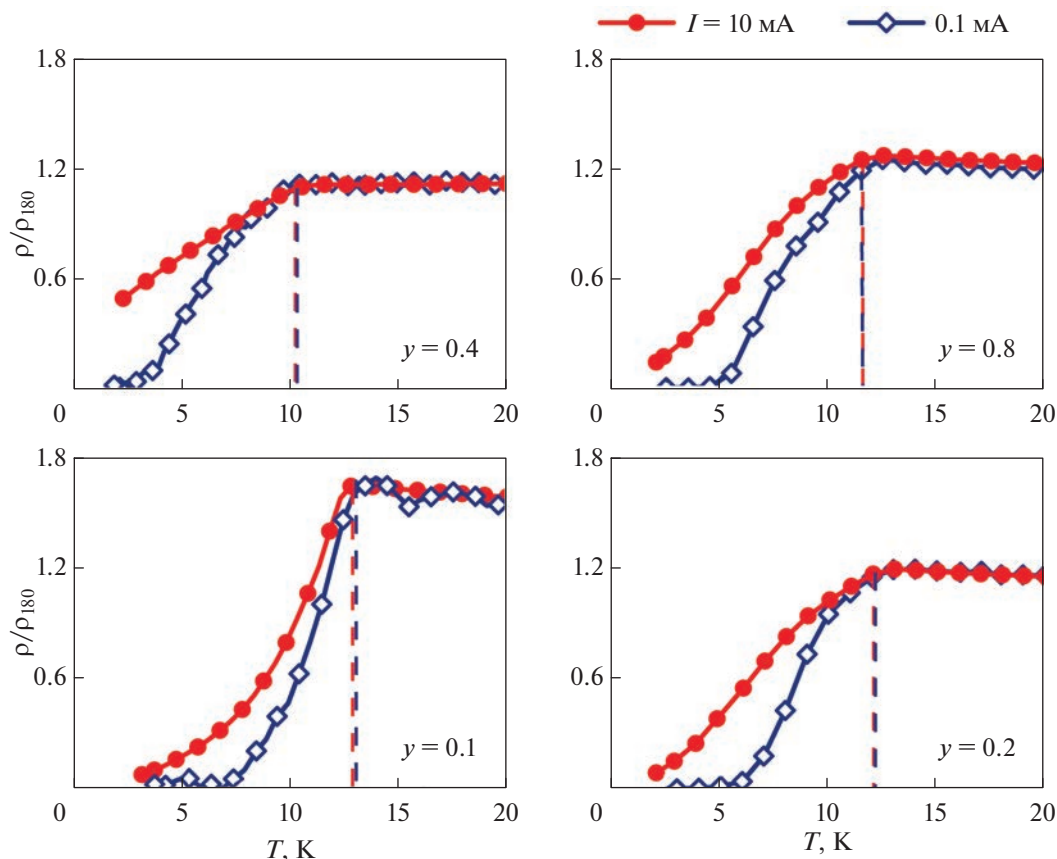


Рис. 6. Температурные зависимости нормированного электрического сопротивления образцов $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$ с различным содержанием TiSe_2 в области сверхпроводящего перехода при различных значениях тока ($I = 0.1, 10$ мА).

казали, что при уменьшении тока от 10 до 0.1 мА сопротивление отчетливо падает до нуля с понижением температуры (рис. 6).

Температура начала сверхпроводящего перехода имеет немонотонную зависимость от концентрации допанта: $T_c^{\text{res. onset}}$ увеличивается с ростом концентрации TiSe_2 от 10.2 К при $y = 0.04$ до максимального значения $T_c^{\text{res. onset}} = 13$ К при $y = 0.1$, а затем снижается при $y = 0.2$. Температура, при которой электрическое сопротивление падает до нуля $T_c^{\text{res. offset}}$, ведет себя аналогично температуре начала перехода и имеет немонотонную зависимость с максимумом при $y = 0.1$. Кроме того, из рис. 6 видно, что величина тока при измерениях практически не влияет на температуру начала перехода, но существенно влияет на его ширину. Такое поведение может свидетельствовать о проявлении в допированных образцах сверхпроводимости, характерной для гранулированных сверхпроводников. Влияние гранулированности на транспортные и магнитные свойства было обнаружено также при исследовании тонких пленок материалов типа “11” (см., напр., [50]).

На рис. 7 представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$, измеренные в режиме ZFC образцов $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$ ($y = 0, 0.04, 0.08, 0.1, 0.2$). Чтобы более четко показать переход из парамагнитного в антиферромагнитное состояние при понижении температуры, измерения восприимчивости исходного образца $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}$ проводили при $H = 10$ кЭ. Измерения в поле $H = 30$ Э выявили аномалию вблизи $T = 125$ К, связанную с переходом Вервея в оксиде железа Fe_3O_4 , который, по-видимому, присутствует в образце. Следует отметить, что количество Fe_3O_4 довольно мало, так как на рентгенограмме его присутствие не выявляется (рис. 1). Изменение магнитной восприимчивости недопированного образца с ростом температуры в интервале 2–62 К незначительно, тогда как при нагреве в интервале 62–64 К восприимчивость резко возрастает с последующим монотонным уменьшением при дальнейшем повышении температуры. Резкое изменение $\chi(T)$, наблюдаемое в нашем образце $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}$ в районе ~63 К, согласуется с наблюдаемой при этой температуре аномалией на температурной зависимости электрического сопротивления (рис. 5) и ранее опубликованными данными [10, 11, 40, 51].

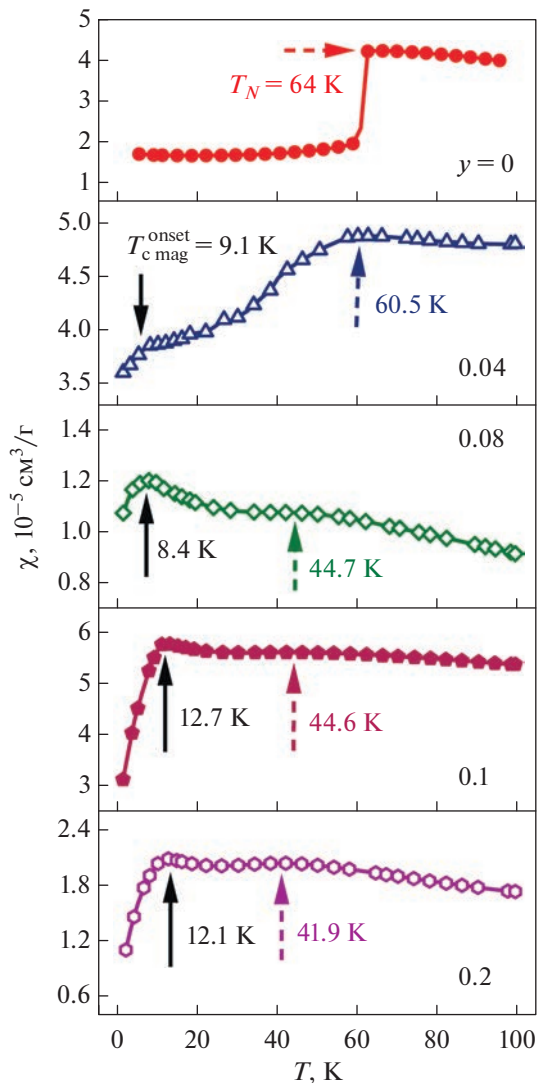


Рис. 7. Температурные зависимости магнитной восприимчивости образцов $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$ ($y = 0, 0.04, 0.08, 0.1, 0.2$). Сплошные стрелки указывают температуру начала сверхпроводящего перехода $T_c^{\text{mag, onset}}$, пунктирные стрелки относятся к температурам Нееля T_N соответствующих соединений. Магнитная восприимчивость измерялась в поле $H = 10 \text{ кЭ}$ для исходного образца ($y = 0$) и в поле 30 Э для всех допированных образцов.

Наблюдаемое в $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}$ поведение намагниченности вблизи фазового перехода из антиферромагнитного в парамагнитное состояние является нетипичным для классических антиферромагнетиков, поскольку магнитный переход в этом соединении сопровождается структурными превращениями [15, 51]. Увеличение содержания TiSe_2 приводит к смещению аномалии на кривой $\chi(T)$, связанной с возникновением магнитного упорядочения, и соответствующей температуры Нееля

(показана пунктирными стрелками), от 64 K для исходного соединения до 42 K для образца с $y = 0.2$. Учитывая, что резких изменений восприимчивости (рис. 7) и электрического сопротивления (рис. 5) вблизи T_N в образцах с $y > 0$ не обнаружено, наблюдаемый в недопированном образце структурный переход, по-видимому, подавляется при допировании.

Снижение температуры магнитного упорядочения, аналогичное обнаруженному при допировании в системе $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$, наблюдали и при замещении селеном теллура в соединениях $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ (см., напр., [17]), и при частичном замещении теллура сурьмой в Fe_{1+z}Te [52]. При замещении теллура селеном снижение T_N с ростом концентрации проявляется еще сильнее. Согласно Martinelli и соавторам [12], дальний антиферромагнитный порядок в системе $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ подавляется уже при $x = 0.1$. Обнаружено, что замена атомов железа в образцах на основе Fe_{1+z}Te на Cu [29], Co и Ni [53], а также приложение давления до $\sim 1.6 \text{ ГПа}$ [54, 55] приводят к ослаблению антиферромагнитных взаимодействий, но не приводят к индуцированию сверхпроводимости.

Как видно из рис. 7, все допированные образцы $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$, в отличие от исходного, демонстрируют в области ниже 15 K явный спад магнитной восприимчивости, связанный с переходом в сверхпроводящее состояние. Точка излома соответствует температуре начала перехода и указана на рис. 7 сплошными стрелками. Как следует из данных по восприимчивости, температура начала сверхпроводящего перехода повышается с увеличением содержания TiSe_2 и достигает мак-

симума $T_c^{\text{mag, onset}} \approx 12.7 \text{ K}$ для образца с $y = 0.1$, а затем снижается до 12.1 K для образца с $y = 0.2$, что хорошо согласуется с данными по электрическому сопротивлению. Кроме того, начиная с $y = 0.08$ ниже температуры Нееля наблюдается рост восприимчивости при охлаждении до $T_c^{\text{mag, onset}}$. Такой подъем может быть связан с магнитной неоднородностью допированных образцов и образованием фазы типа FeTe_2 . Кроме того, в образцах могут возникать области (кластеры) ближнего магнитного порядка, связанные с замещением части атомов железа титаном при допировании диселенидом TiSe_2 . Следует отметить, что переход от антиферромагнитного поведения к состоянию спинового стекла с увеличением содержания допанта предполагали возможным в Ni , Co и Cu -замещенных образцах Fe_{1+z}Te [32, 53]. Как было показано в работах [56, 57], соединение FeTe_2 не проявляет дальнего магнитного порядка вплоть до 2 K в объемной и нанокристаллической форме; однако вклад Кюри–Вейсса, связанный с наличием малого эффективного магнитного момента ($\sim 0.3 \mu_B$ [56]) на атомах Fe в FeTe_2 , по-видимому,

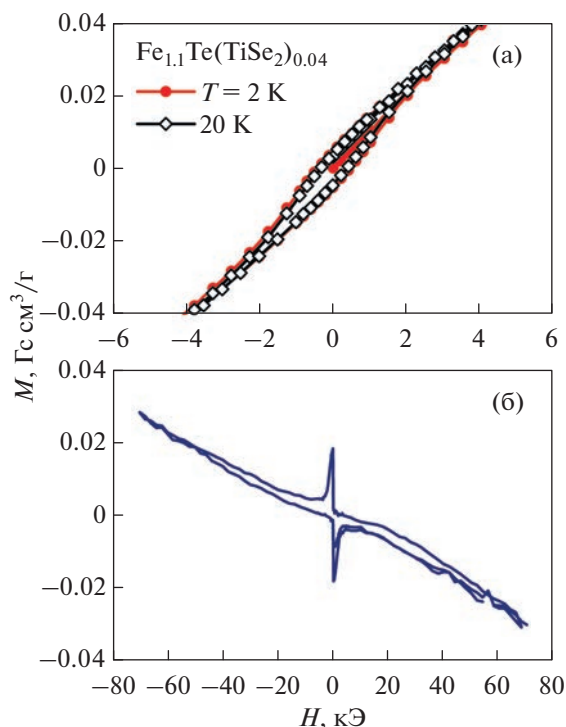


Рис. 8. Полевые зависимости намагниченности образца $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_{0.04}$ при $T = 2$ и 20 К (а) и диамагнитный вклад, полученный вычитанием кривых $M(H)$ (б).

также может приводить к росту магнитной восприимчивости, наблюдаемому при понижении температуры ниже ~ 30 К в $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$.

Для подтверждения появления сверхпроводящей фазы в $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}$ при допировании TiSe_2 были также измерены полевые зависимости намагниченности образцов. $M(H)$ получены при нескольких температурах, в том числе выше и ниже температуры сверхпроводящего перехода. Как следует из рис. 8а, зависимости намагниченности образца $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_{0.04}$, измеренные при $T = 2$ и 20 К, демонстрируют отсутствие заметного фер-

ромагнитного или ферромагнитного вклада; наблюдаемый малый магнитный гистерезис может быть связан с наличием областей (кластеров) с короткодействующими магнитными корреляциями, сосуществующими с антиферромагнитным порядком. Тем не менее петля, полученная вычитанием зависимостей $M(H)$ при 20 и при 2 К (рис. 8б), показывает, что диамагнитный вклад, появляющийся при охлаждении образца до 2 К, достаточно мал, что свидетельствует о небольшом объеме сверхпроводящей фазы. Эти данные согласуются с нашим предположением, сделанным на основе измерений электросопротивления, о поведении, характерном для гранулированных сверхпроводников.

Основные характеристики исходного и допированных образцов приведены в табл. 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получены допированные диселенидом титана образцы системы $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$ ($y = 0, 0.04, 0.08, 0.1, 0.2$). Установлено, что допирование соединения $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}$ диселенидом титана TiSe_2 приводит к образованию дополнительных фаз, изменению структуры тетрагональной фазы типа PbO , а также магнитных и транспортных свойств образцов.

Наблюдается уменьшение параметров решетки a и c основной тетрагональной фазы в $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$, по-видимому, в основном за счет замещения Te атомами Se с меньшим ионным радиусом, поскольку разница в ионных радиусах Ti и Fe не столь существенна.

Увеличение содержания допанта приводит к снижению температуры Нееля и возникновению перехода в сверхпроводящее состояние при $y \geq 0.04$. Структурный переход, наблюдаемый вблизи T_N в исходном $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}$, по-видимому, подавляется при допировании.

Магнитное состояние образцов $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$ является неоднородным из-за появления в образцах дополнительных фаз и частичного замещения атомов железа в основной тетрагональной фазе титаном.

Температура начала сверхпроводящего перехода допированных образцов изменяется монотонно и достигает максимального значения $T_c^{\text{res. onset}} = 13$ К для образца с содержанием TiSe_2 $y = 0.1$. Сверхпроводящее состояние в $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$ сосуществует с антиферромагнитным упорядочением и предположительно имеет природу, характерную для гранулированных сверхпроводников. В пользу последнего свидетельствует не только зависимость поведения электрического сопротивления от тока ниже

Таблица 2. Температура Нееля (T_N), температуры начала ($T_c^{\text{res. onset}}$) и окончания ($T_c^{\text{res. offset}}$) сверхпроводящего перехода ($I = 0.1$ мА) образцов $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$ с различным содержанием допанта

Номинальный состав образцов	T_N , К	$T_c^{\text{res. onset}}$, К	$T_c^{\text{res. offset}}$, К
$y = 0$	64	—	—
0.04	60.5	10.2	2.1
0.08	44.7	11.6	4.5
0.1	44.6	13	5.1
0.2	41.9	12.1	5

T_c^{onset} , но и слабый диамагнитный отклик, полученный из измерений намагниченности.

Представленные в настоящей работе результаты показывают, что сверхпроводимость в объемном теллуриде железа Fe_{1+z}Te с тетрагональной структурой может быть вызвана не только добавлением других халькогенов (S, Se), но и допированием халькогенидными соединениями. Это открывает новые возможности для модификации существующих халькогенидных сверхпроводников и предлагает новые пути получения материалов с измененными свойствами.

Исследования проведены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-13-00158 <https://rscf.ru/project/22-13-00158/>, Уральский Федеральный Университет, Свердловская область).

Нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mukasa K., Matsuura K., Qiu M., Saito M., Sugimura Y., Ishida K., Otani M., Onishi Y., Mizukami Y., Hashimoto K., Gouchi J., Kumai R., Uwatoko Y., Shibauchi T. High-pressure phase diagrams of $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$: correlation between suppressed nematicity and enhanced superconductivity // *Nat. Commun.* 2021. V. 12. P. 381.
2. Matsuura K., Mizukami Y., Arai Y., Sugimura Y., Maejima N., Machida A., Watanuki T., Fukuda T., Yajima T., Hiroi Z., Yip K.Y., Chan Y.C., Niu Q., Hosoi S., Ishida K., Mukasa K., Kasahara S., Cheng J.-G., Goh S.K., Matsuda Y., Uwatoko Y., Shibauchi T. Maximizing T_c by tuning nematicity and magnetism in $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ superconductors // *Nat. Commun.* 2017. V. 8. P. 1143.
3. Цаплева А.С., Абдюханов И.М., Панцырный В.И., Алексеев М.В., Раков Д.Н. Материаловедение современных технических сверхпроводящих материалов // *ФММ*. 2022. Т. 123. С. 897–928.
4. Mizuguchi Y., Tomioka F., Tsuda S., Yamaguchi T., Takano Y. Substitution Effects on FeSe Superconductor // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2009. V. 78. P. 074712.
5. Mizuguchi Y., Tomioka F., Tsuda S., Yamaguchi T., Takano T. Superconductivity in S-substituted FeTe // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 94. P. 012503.
6. Mizuguchi Y., Takano Y. Review of Fe Chalcogenides as the Simplest Fe-Based Superconductor // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2010. V. 79. P. 102001.
7. Hsu F.-C., Luo J.-Y., Yeh K.-W., Chen T.-K., Huang T.-W., Wu P.M., Lee Y.-C., Huang Y.-L., Chu Y.-Y., Yan D.-C., Wu M.-K. Superconductivity in the PbO-type structure α -FeSe // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2008. V. 105. P. 14262–14264.
8. Fang M.H., Pham H.M., Qian B., Liu T.J., Vehstedt E.K., Liu Y., Spinu L., Mao Z.Q. Superconductivity close to magnetic instability in $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_{0.82}$ // *Phys. Rev. B*. 2008. V. 78. P. 224503.
9. Yeh K.-W., Huang T.-W., Huang Y.-L., Chen T.-K., Hsu F.-C., Wu P.M., Lee Y.-C., Chu Y.-Y., Chen C.-L., Luo J.-Y., Yan D.-C., Wu M.-K. Tellurium substitution effect on superconductivity of the α -phase iron selenide // *EPL*. 2008. V. 84. P. 37002.
10. Maheshwari P.K., Jha R., Gahtori B., Awana V.P.S. Structural and Magnetic Properties of Flux-Free Large FeTe Single Crystal // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2015. V. 28. P. 2893–2897.
11. Li S., de la Cruz C., Huang Q., Chen Y., Lynn J.W., Hu J., Huang Y.-L., Hsu F.-C., Yeh K.-W., Wu M.-K., Dai P. First-order magnetic and structural phase transitions in $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ // *Phys. Rev. B*. 2009. V. 79. P. 054503.
12. Martinelli A., Palenzona A., Tropeano M., Ferdeghini C., Putti M., Cimberle M.R., Nguyen T.D., Affronte M., Ritter C. From antiferromagnetism to superconductivity in $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 0.20$): Neutron powder diffraction analysis // *Phys. Rev. B*. 2010. V. 81. P. 094115.
13. Fobes D., Zaliznyak I.A., Xu Z., Zhong R., Gu G., Tranquada J.M., Harriger L., Singh D., Garlea V.O., Lumsden M., Winn B. Ferro-Orbital Ordering Transition in Iron Telluride Fe_{1+y}Te // *Phys. Rev. Lett.* 2014. V. 112. P. 187202.
14. Polash M.M.H., Vashae D. Anomalous Thermoelectric Transport Properties of Fe-Rich Magnetic FeTe // *Phys. Stat. Sol. RRL*. 2021. V. 15. P. 2100231.
15. Bao W., Qiu Y., Huang Q., Green M.A., Zajdel P., Fitzsimmons M.R., Zhernenkov M., Chang S., Fang M., Qian B., Vehstedt E.K., Yang J., Pham H.M., Spinu L., Mao Z.Q. Tunable ($\delta\pi$, $\delta\pi$)-Type Antiferromagnetic Order in α -Fe(Te,Se) Superconductors // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 102. P. 247001.
16. Subedi A., Zhang L., Singh D.J., Du M.H. Density functional study of FeS, FeSe, and FeTe: Electronic structure, magnetism, phonons, and superconductivity // *Phys. Rev. B*. 2008. V. 78. P. 134514.
17. Khasanov R., Bendele M., Amato A., Babkevich P., Boothroyd A.T., Cervellino A., Conder K., Gvasaliya S.N., Keller H., Klauss H.-H., Luetkens H., Pomjakushin V., Pomjakushina E., Roessli B. Coexistence of incommensurate magnetism and superconductivity in $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ // *Phys. Rev. B*. 2009. V. 80. P. 140511.
18. Zhou W., Sun Y., Zhang S., Zhuang J., Yuan F., Li X., Shi Z., Yamada T., Tsuchiya Y., Tamegai T. Bulk Superconductivity in $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$ Induced by Removal of Excess Fe // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2014. V. 83. P. 064704.
19. Moon C.-Y., Choi H.J. Chalcogen-Height Dependent Magnetic Interactions and Magnetic Order Switching in $\text{FeSe}_x\text{Te}_{1-x}$ // *Phys. Rev. Lett.* 2010. V. 104. P. 057003.
20. Ma Q., Gao Q., Shan W., Li X., Li H., Ma Z. The superconductivity and transport properties in FeTe with S addition // *Vacuum*. 2022. V. 195. P. 110661.
21. Zajdel P., Hsieh P.-Y., Rodriguez E.E., Butch N.P., Magill J.D., Paglione J., Zavalij P., Suchomel M.R., Green M.A. Phase Separation and Suppression of the Structural and Magnetic Transitions in Superconducting Doped Iron Tellurides, $\text{Fe}_{1+x}\text{Te}_{1-y}\text{S}_y$ // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. P. 13000–13007.
22. Awana V.P.S., Pal A., Vajpayee A., Gahtori B., Kishan H. Superconductivity and thermal properties of sulphur doped FeTe with effect of oxygen post annealing // *Phys. C: Supercond. Appl.* 2011. V. 471. P. 77–82.
23. Zhang L., Singh D.J., Du M.-H. Density functional study of excess Fe in Fe_{1+x}Te : Magnetism and doping // *Phys. Rev. B*. 2009. V. 79. P. 012506.

24. Liu T.J., Hu J., Qian B., Fobes D., Mao Z.Q., Bao W., Reehuis M., Kimber S.A.J., Prokeš K., Matas S., Argyriou D.N., Hiess A., Rotaru A., Pham H., Spinu L., Qiu Y., Thampy V., Savici A.T., Rodriguez J.A., Broholm C. From $(\pi, 0)$ magnetic order to superconductivity with (π, π) magnetic resonance in $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ // *Nature Mater.* 2010. V. 9. P. 718–720.
25. Janaki J., Govindaraj R., Geetha Kumary T., Mani A., Narasimha Rao G.V., Bharathi A. Synthesis, electrical transport and Mössbauer spectroscopy study of the layered iron tellurides $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ // *Phys. Status Solidi B.* 2012. V. 249. P. 134–137.
26. Janaki J., Geetha Kumary T., Thirumurugan N., Mani A., Das A., Narasimha Rao G.V., Bharathi A. Influence of Ni Doping on the Low Temperature Properties of Layered Fe_{1+x}Te // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2012. V. 25. P. 209–214.
27. Zhu Y., Li L., Yang Z., Zhang Z., Yuan B., Chen J., Du H., Sun Y., Zhang Y. Co-doping effects on the transport and magnetic properties of FeTe // *J. Magn. Magn. Mater.* 2016. V. 397. P. 1–5.
28. Cheng C., Feng Z., Li Q., Li T., Hou Q., Chen F., Ou Z., Ge J.-Y., Cao S., Zhang J. K-doping effect of the superconductivity in $\text{K}_{2x}\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$ ($0.07 \leq x \leq 0.3$) // *Curr. Appl. Phys.* 2019. V. 19. P. 475–479.
29. Wang H., Dong C., Li Z., Yang J., Mao Q., Fang M. Evolution from antiferromagnetic order to spin-glass state in $\text{Fe}_{1.05-x}\text{Cu}_x\text{Te}$ system // *Phys. Lett. A.* 2012. V. 376. P. 3645–3648.
30. Gimazov I.I., Kiyamov A.G., Lyadov N.M., Vasilyev A.N., Chareev D.A., Talanov Yu.I. Impact of Impurity Phases and Superstoichiometric Iron on the Critical Temperature of Iron Chalcogenides // *JETP Letters.* 2021. V. 113. P. 454–460.
31. Hartwig S., Schäfer N., Schulze M., Landsgesell S., Abou-Ras D., Blum Ch.G.F., Wurmehl S., Sokolowski A., Büchner B., Prokeš K. Inhomogeneities and superconductivity in poly-phase Fe–Se–Te systems // *Phys. B: Condens. Matter.* 2018. V. 531. P. 102–109.
32. Yadav A.K., Sanchela A.V., Thakur A.D., Tomy C.V. Effect of nominal substitution of transition metals for excess Fe in Fe_{1+x}Se superconductor // *Solid State Commun.* 2015. V. 202. P. 8–13.
33. Zhang Z.T., Yang Z.R., Lu W.J., Chen X.L., Li L., Sun Y.P., Xi C.Y., Ling L.S., Zhang C.J., Pi L., Tian M.L., Zhang Y.H. Superconductivity in $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}:\text{O}_x$ single crystals // *Phys. Rev. B.* 2013. V. 88. P. 214511.
34. Janaki J., Geetha Kumary T., Mani A., Amaladass E.P., Radhikesh Raveendran N., Magudapathy P., Kalavathi S., Sairam T.N., Ravindran T.R. Characterization and Low Temperature Study of Iron Telluride Thin Films Upon Ageing and Oxygen Ion Irradiation // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2014. V. 27. P. 2639–2643.
35. Fan L., Cheng P., Han J., Yuan P., Sun W., Lu W., Xiao Q., Ge J.-Y., Zhang J., Chen F. Annealing Effects on the Structural, Surface, and Superconducting Properties of $\text{FeTe}_{0.55}\text{Se}_{0.45}$ Single Crystals // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2021. V. 34. P. 1739–1744.
36. Li X., Sun Y., Zhang Y., Zhou W., Yuan F., Shi Zh. Improvement of superconductivity in $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$ induced by annealing with CaF_2 and SmF_3 // *Phys. C: Supercond. Appl.* 2015. V. 514. P. 16–19.
37. Li Y., Wu Zh., An Y., Wang G., Sun Ch., Huang Y., Li P., Li L., Tang W. Influence of Nitrogen Atmosphere Annealing on Structural and Transport Properties of $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ // *Adv. Mat. Res.* 2014. V. 936. P. 1234–1238.
38. Kusmartseva A.F., Sipos B., Berger H., Forró L., Tutiš E. Pressure Induced Superconductivity in Pristine 1T-TiSe_2 // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 103. P. 236401.
39. Rodriguez-Carvajal J. Recent developments of the program Fullprof // *Newsl. Comm. Powder Diffraction (IUCr).* 2001. V. 26. P. 12–19.
40. Lodhi P.D., Solanki N., Choudhary K.K., Kaurav N. Investigation of transport properties of FeTe compound // *AIP Conf. Proc.* 2018. V. 1953. P. 120031.
41. Okamoto H., Tanner L.E. The Fe–Te (Iron–Tellurium) System // *Bull. alloy phase diagram.* 1990. V. 11. P. 371–376.
42. Arvhuht C.-M., Poissonnet S., Menut D., Gossé S., Guéneau C. Thermodynamic assessment of the Fe–Te system. Part I: Experimental study // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 773. P. 314–326.
43. Hirota T., Ueda Y., Kosuge K. Phase diagram of the TiSe_x system ($0.95 \leq x \leq 2.00$) // *Mat. Res. Bull.* 1988. V. 23. P. 1641–1650.
44. Sales B.C., Sefat A.S., McGuire M.A., Jin R.Y., Mandrus D. Bulk superconductivity at 14 K in single crystals of $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_x\text{Se}_{1-x}$ // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 79. P. 094521.
45. Dong Ch., Wang H., Li Z., Chen J., Yuan H.Q., Fang M. Revised phase diagram for the $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ system with fewer excess Fe atoms // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 84. P. 224506.
46. Qiu Y., Bao W., Zhao Y., Broholm C., Stanev V., Tesanovic Z., Gasparovic Y.C., Chang S., Hu J., Qian B., Fang M., Mao Z. Spin Gap and Resonance at the Nesting Wave Vector in Superconducting $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 103. P. 067008.
47. Tropeano M., Pallecchi I., Cimerle M.R., Ferdeghini C., Lamura G., Vignolo M., Martinelli A., Palenzona A., Putti M. Transport and superconducting properties of Fe-based superconductors: a comparison between $\text{Sm-FeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ and $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ // *Supercond. Sci. Technol.* 2010. V. 23. P. 054001.
48. Gawryluk D.J., Fink-Finowicki J., Wisniewski A., Puzniak R., Domukhovski V., Diduszko R., Kozłowski M., Berkowski M. Growth conditions, structure and superconductivity of pure and metal-doped $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ single crystals // *Supercond. Sci. Technol.* 2011. V. 24. P. 065011.
49. Yadav C.S., Paulose P.L. Upper critical field, lower critical field and critical current density of $\text{FeTe}_{0.60}\text{Se}_{0.40}$ single crystals // *New J. Phys.* 2009. V. 11. P. 103046.
50. Holleis S., Thomas A.A., Shipulin I.A., Hühne R., Steiger-Thirsfeld A., Bernardi J., Eisterer M. Magnetic granularity in PLD-grown $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ films on simple RA-BiTS templates // *Supercond. Sci. Technol.* 2022. V. 35. P. 074001.
51. Zaliznyak I.A., Xu Z.J., Wen J.S., Tranquada J.M., Gu G.D., Solovyov V., Glazkov V.N., Zheludev A.I., Garlea V.O., Stone M.B. Continuous magnetic and structural phase transitions in Fe_{1+y}Te // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 85. P. 085105.

52. Wang X.F., Zhang Z.T., Chen X.L., Kan X.C., Li L., Sun Y.P., Zhang L., Xi C.Y., Pi L., Yang Z.R., Zhang Y.H. Doping effects of Sb in $\text{FeTe}_{1-x}\text{Sb}_x$ single crystals // *Phys. C: Supercond. Appl.* 2015. V. 513. P. 39–42.
53. Koz C., Rößler S., Tsirlin A.A., Zor C., Armağan G., Wirth S., Schwarz U. Effect of Co and Ni substitution on the two magnetostructural phase transitions in $\text{Fe}_{1.12}\text{Te}$ // *Phys. Rev. B.* 2016. V. 93. P. 024504.
54. Takahashi H., Okada H., Takahashi H., Mizuguchi Y., Takano Y. Electrical resistivity measurements under high pressure for $\text{FeTe}_{0.92}$ // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2010. V. 200. P. 012196.
55. Mydeen K., Kasinathan D., Koz C., Rößler S., Rößler U.K., Hanfland M., Tsirlin A.A., Schwarz U., Wirth S., Rosner H., Nicklas M. Pressure-induced ferromagnetism due to an anisotropic electronic topological transition in $\text{Fe}_{1.08}\text{Te}$ // *Phys. Rev. Lett.* 2017. V. 119. P. 227003.
56. Tian J., Ivanovski V.N., Abeykoon M., Martin R.M., Baranets S., Martin C., Liu Y., Du Q., Wang A., Chen S., Tong X., Zhang W., Bobev S., Koteski V., Petrovic C. Absence of long-range magnetic order in $\text{Fe}_{1-\delta}\text{Te}_2$ ($\delta \approx 0.1$) crystals // *Phys. Rev. B.* 2021. V. 104. P. 224109.
57. Chen S., Liu H., Chen F., Zhou K., Xue Y. Synthesis, transfer, and properties of layered FeTe_2 nanocrystals // *ACS Nano.* 2020. V. 14. P. 11473–11481.

Effect of Titanium Diselenide Doping on the Magnetic State and Transport Properties of FeTe

E. Kislov^{1,*}, N. V. Selezneva¹, E. M. Sherokalova¹, A. S. Volegov¹,
D. K. Kuznetsov¹, and N. V. Baranov^{1,2}

¹*Institute of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, Ekaterinburg, 620083 Russia*

²*Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia*

*e-mail: eu.kislov@gmail.com

Abstract—The iron–tellurium-based compounds $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$, doped with titanium diselenide ($y = 0, 0.04, 0.08, 0.1, 0.2$) have been synthesized for the first time and studied by means of x-ray diffraction, electrical resistivity and magnetization measurements. It has been shown that the addition of a small amount of titanium diselenide to single-phase iron telluride with a tetragonal crystal structure leads to the appearance of superconductivity, a decrease in the Néel temperature and contraction of the crystal lattice at $y \geq 0.04$. The maximal temperature of the onset of the superconducting transition $T_c^{\text{onset}} \sim 13$ K is observed for a sample with the nominal composition $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_{0.1}$. The behavior of the resistivity with temperature below T_{onset} is observed to depend on the current value, which may indicate superconductivity characteristic of granular superconductors.

Keywords: superconductivity, transition metal chalcogenides, layered crystal structure, magnetic state, electrical resistivity

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622.4

ОДНООСНЫЙ КВАДРУПОЛЬНЫЙ ПОРЯДОК В МАГНЕТИКЕ С СИЛЬНЫМ БИКВАДРАТИЧНЫМ ОБМЕНОМ

© 2023 г. Е. Е. Кокорина^а, *, М. В. Медведев^а, **

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

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

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

Поступила в редакцию 14.08.2023 г.

После доработки 28.09.2023 г.

Принята к публикации 04.10.2023 г.

Показано, что в магнетике с достаточно сильным биквадратичным обменным взаимодействием (по сравнению с билинейным обменом) и спином $S > 1$ температурный переход от неупорядоченного парамагнитного состояния к основному ферромагнитному состоянию проходит через промежуточную магнитоупорядоченную фазу — одноосное квадрупольное упорядочение. Для магнетика со спином $S = 3/2$ в приближении среднего поля построена фазовая диаграмма магнитных состояний в области больших значений биквадратичного обмена и исследовано, как последовательность двух фазовых переходов — “парамагнитное состояние—квадрупольное состояние” и “квадрупольное состояние—ферромагнитное состояние” — проявляется в температурном поведении магнитной теплоемкости и начальной магнитной восприимчивости.

Ключевые слова: биквадратичный обмен, одноосное квадрупольное упорядочение, магнитная теплоемкость, начальная магнитная восприимчивость

DOI: 10.31857/S001532302360154X, EDN: CKAQZP

1. Биквадратичное обменное взаимодействие, появляющееся в магнетиках со спинами $S \geq 1$ [1–5], интересно тем, что оно может изменить характер температурных фазовых переходов “парамагнетик—ферромагнетик” со II рода на I род. Кроме того, при достаточно заметной величине биквадратичного обмена по сравнению с билинейным в таких магнетиках может возникнуть своеобразное квадрупольное упорядочение спиновых моментов, не обладающее ни спонтанной намагниченностью, ни каким-нибудь другим вариантом магнитного порядка с наличием ненулевых средних значений дипольных операторов спиновых проекций $\langle S_\alpha(n) \rangle \neq 0$ ($\alpha = X, Y, Z$) на узлах магнитной решетки. Это обстоятельство было показано на примере магнетика со спином $S = 1$ [6, 7] (см. также [8]), при этом выяснилось, что одноосное квадрупольное состояние для $S = 1$ в случае своего возникновения из парамагнитного состояния существует вплоть до температуры $T = 0$, т.е. может быть основным состоянием системы.

Однако следует заметить, что случай системы со спинами $S = 1$ является выделенным, и если рассматривать магнетики с биквадратичным и

слабым билинейным ферромагнитным обменом и спинами в случаях $S > 1$, то, как будет показано ниже, квадрупольный порядок не может быть основным состоянием магнетика, так как даже очень слабый билинейный ферромагнитный обмен делает более выгодным энергетически ферромагнитное состояние при $T = 0$. В то же время при достаточно большом отношении параметров биквадратичного и билинейного обмена парамагнитное состояние системы становится неустойчивым к переходу в квадрупольное состояние при более высокой температуре, чем температура перехода в ферромагнитное состояние. Таким образом, при $S > 1$ в магнетике с сильным биквадратичным обменом одноосное квадрупольное упорядочение может выступать в роли промежуточного магнитного состояния при температурном переходе от парамагнитного состояния к ферромагнитному. Особенности поведения термодинамических характеристик магнетика с биквадратичным обменом при температурном переходе от парамагнитного состояния к ферромагнитному через промежуточное квадрупольное состояние не изучали, и в настоящей работе эта задача решается на примере магнетика со спином $S = 3/2$.

2. Гамильтониан магнетика с билинейным и биквадратичным обменами в магнитном поле H , параллельном оси OZ кубической решетки:

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

где $—$ узел решетки, а параметры билинейного $I > 0$ и биквадратичного $K > 0$ обмена с z ближайшими магнитными соседями считаем положительными.

Чтобы перейти к приближению среднего поля в гамильтониане (1) биквадратичное произведение спинов $(S_n S_{n+\Delta})^2$ выражают через произведения квадратурных операторов [7, 9]:

$$\begin{aligned} Q_{0n} &= 3S_{Zn}^2 - S(S+1), \quad Q_{2n} = S_{Xn}^2 - S_{Yn}^2, \\ Q_{\alpha\gamma,n} &= S_{\alpha n} S_{\gamma n} + S_{\gamma n} S_{\alpha n} \quad (\alpha, \gamma = X, Y, Z). \end{aligned} \quad (2)$$

В результате, после перехода к приближению среднего поля, одноузельный гамильтониан ферромагнитного состояния в магнетике с биквадратичным обменом выглядит как ([7, 9], см. также [8])

$$\begin{aligned} H_f^{MF}(n) &= -\frac{1}{6} Kz[S(S+1)]^2 + \frac{1}{2} Jz\sigma_Z^2 + \\ &+ \frac{1}{12} Kzq_0^2 - (Jz\sigma_Z + \mu_0 H) S_Z - \frac{1}{6} Kzq_0 Q_0. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь величины $\sigma_Z = \langle S_{Z,n} \rangle$ (термодинамическое среднее значение Z — проекции спина $S_{Z,n}$), z — число ближайших соседей и $q_0 = \langle Q_{0,n} \rangle = 3\langle S_{Z,n}^2 \rangle - S(S+1)$ (среднее значение квадратурного оператора $Q_{0,n}$) играют роли дипольного и квадратурного параметров порядка магнитного состояния. Если же в гамильтониане (3) положить $\sigma_Z = 0$ и $H = 0$ (в квадратурном состоянии отсутствует спонтанная намагниченность $m \sim \sigma_Z$), но оставить $q_0 \neq 0$, то получится гамильтониан одноосного квадратурного состояния $H_{qu}^{MF}(n)$ с осью симметрии OZ . Добавим также, что при переходе от биквадратичного произведения спин-овых операторов $(S_n S_{n+\Delta})^2$ к произведениям квадратурных операторов $Q_{\alpha,n}$ дополнительно выделяется билинейное слагаемое $(S_n S_{n+\Delta})$, что перенормирует параметр билинейного обмена I и заменяет его на $J = I - (1/2)K$ [7, 9] (далее ограничиваемся случаем $J > 0$).

Из уравнения (3) следует, что энергия магнетика в основном ферромагнитном и основном квадратурном состояниях равны:

$$\begin{aligned} E_{0,f}^{MF} &= \langle H_f^{MF}(n) \rangle_{T=0} = -\frac{1}{6} Kz[S(S+1)]^2 - \\ &- \frac{1}{2} Jz\sigma_Z^2(T=0) - \frac{1}{12} Kzq_{0,f}^2(T=0), \\ E_{0,qu}^{MF} &= -\frac{1}{6} Kz[S(S+1)]^2 - \frac{1}{12} Kzq_{0,qu}^2(T=0). \end{aligned} \quad (4)$$

Для случая $S = 1$ известно [8], что в основном ферромагнитном состоянии выполняется $\sigma_Z(T=0) = q_{0,f}(T=0) = 1$, а в квадратурном состоянии — $\sigma_Z(T=0)$ и $q_{0,qu}(T=0) = -2$. Поэтому, используя (4) и требуя $E_{0,qu}^{MF}(S=1) < E_{0,f}^{MF}(S=1)$, получим, что квадратурное состояние в качестве основного состояния системы энергетически выгоднее при $K > 2J$ (или при $K > I$ на языке параметров обмена в исходном гамильтониане (1)).

Для случая $S = 3/2$ в основном ферромагнитном состоянии спины на всех узлах находятся в состоянии с $S_{Z,n} = 3/2$, так что $\sigma_Z(T=0) = 3/2$ и $q_{0,f}(T=0) = 3$. Квадратурное состояние при $T = 0$ с $\sigma_Z(T=0) = 0$ может быть построено несколькими способами, но в качестве претендента на роль основного состояния следует рассматривать тот вариант квадратурного упорядочения, который обладает максимальным по модулю значением $q_{0,qu}(T=0)$. Например, если на одной половине узлов решетки, распределенных хаотически, при $T = 0$ будет $S_Z = 3/2$, а на другой половине узлов будет $S_Z = -3/2$, то $\sigma_Z(T=0) = 0$ и $q_{0,qu}(T=0) = 3(\pm 3/2)^2 - 15/4 = 3$, т.е. $q_{0,qu}(T=0)$ имеет ту же величину, что и параметр $q_{0,f}(T=0)$ ферромагнитного состояния. В результате вклад в энергию основного состояния от биквадратичного обмена будет одинаков как для ферромагнитного, так и для квадратурного упорядочения, но ферромагнитное состояние благодаря дополнительно вкладу от билинейного обмена $-1/2 Jz\sigma_Z^2(T=0)$ при $T = 0$ будет всегда энергетически выгоднее, чем квадратурное.

Аналогичный результат о невыгодности квадратурного упорядочения в качестве основного состояния системы при конечных значениях параметра билинейного обмена $J > 0$ получается при $S = 2, 5/2$ и т.д., так что для выяснения вопроса о возможном существовании квадратурного состояния при конечных температурах следует провести сравнительное изучение температурного поведения термодинамических потенциалов (т.д.п.) квадратурного и ферромагнитного состояний и возможных температур фазовых переходов в эти

состояния из парамагнитного. Сделаем это подробнее на примере случая $S = 3/2$.

3. Т.д.п. системы в ферромагнитном состоянии ($\sigma_Z \neq 0, q_0 \neq 0$) для спинов $S = 3/2$ в присутствии внешнего магнитного поля H равен

$$\begin{aligned} f_f(H, S = 3/2) = & -\beta^{-1} \ln Sp \exp(-\beta H^{MF}(n)) = \\ & = -\frac{75}{32} Kz - \beta^{-1} \ln 2 + \frac{1}{2} Jz \sigma_Z^2 + \frac{1}{12} Kz q_0^2 - \\ & - \beta^{-1} \ln \left\{ \exp\left(\frac{1}{2} \beta Kz q_0\right) \operatorname{ch} \left[\frac{3}{2} \beta (Jz \sigma_Z + \mu_0 H) \right] + \right. \\ & \left. + \exp\left(-\frac{1}{2} \beta Kz q_0\right) \operatorname{ch} \left[\frac{1}{2} \beta (Jz \sigma_Z + \mu_0 H) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (5)$$

где $\beta = 1/k_B T$ и магнитная энтропия S_M в присутствии поля (на один атом) равна

$$\begin{aligned} S_M/k_B = & \beta \left[\langle H^{MF}(n) \rangle - f_f \right] = \ln 2 - \frac{1}{6} \beta Kz q_0^2 - \\ & - \beta (Jz \sigma_Z + \mu_0 H) \sigma_Z + \\ & + \ln \left\{ \exp\left(\frac{1}{2} \beta Kz q_0\right) \operatorname{ch} \left[\frac{3}{2} \beta (Jz \sigma_Z + \mu_0 H) \right] + \right. \\ & \left. + \exp\left(-\frac{1}{2} \beta Kz q_0\right) \operatorname{ch} \left[\frac{1}{2} \beta (Jz \sigma_Z + \mu_0 H) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (6)$$

Кроме того, используя условие минимизации т.д.п. f по параметрам порядка $\partial f_f / \partial \sigma_Z = 0$, $\partial f_f / \partial q_0 = 0$, либо напрямую вычисляя термодинамические средние $\sigma_Z \equiv \langle S_{zn} \rangle$, $q_0 \equiv \langle Q_{0n} \rangle$ для статистического ансамбля с гамильтонианом $H_f^{MF}(n)$ (3), получим самосогласованные уравнения для параметров порядка σ_Z и q_0 :

$$\begin{aligned} \sigma_Z = & \frac{3 \operatorname{sh} \left[\frac{3}{2} \beta (Jz \sigma_Z + \mu_0 H) \right] + \exp(-\beta Kz q_0) \operatorname{sh} \left[\frac{1}{2} \beta (Jz \sigma_Z + \mu_0 H) \right]}{2 \left[\operatorname{ch} \left[\frac{3}{2} \beta (Jz \sigma_Z + \mu_0 H) \right] + \exp(-\beta Kz q_0) \operatorname{ch} \left[\frac{1}{2} \beta (Jz \sigma_Z + \mu_0 H) \right] \right]}, \\ q_0 = & 3 \frac{\operatorname{ch} \left[\frac{3}{2} \beta (Jz \sigma_Z + \mu_0 H) \right] - \exp(-\beta Kz q_0) \operatorname{ch} \left[\frac{1}{2} \beta (Jz \sigma_Z + \mu_0 H) \right]}{\operatorname{ch} \left[\frac{3}{2} \beta (Jz \sigma_Z + \mu_0 H) \right] + \exp(-\beta Kz q_0) \operatorname{ch} \left[\frac{1}{2} \beta (Jz \sigma_Z + \mu_0 H) \right]}. \end{aligned} \quad (7)$$

Исследуем спонтанное магнитное поведение системы в пределе $H \rightarrow 0$. Тогда системы уравнений (7) для параметров дипольного σ_Z и квадрупольного q_0 порядков принимают вид:

$$\begin{aligned} \sigma_Z = & \frac{3 \operatorname{sh} \left(\frac{3}{2} \beta Jz \sigma_Z \right) + \exp(-\beta Kz q_0) \operatorname{sh} \left(\frac{1}{2} \beta Jz \sigma_Z \right)}{2 \left[\operatorname{ch} \left(\frac{3}{2} \beta Jz \sigma_Z \right) + \exp(-\beta Kz q_0) \operatorname{ch} \left(\frac{1}{2} \beta Jz \sigma_Z \right) \right]}, \\ q_0 = & 3 \frac{\operatorname{ch} \left(\frac{3}{2} \beta Jz \sigma_Z \right) - \exp(-\beta Kz q_0) \operatorname{ch} \left(\frac{1}{2} \beta Jz \sigma_Z \right)}{\operatorname{ch} \left(\frac{3}{2} \beta Jz \sigma_Z \right) + \exp(-\beta Kz q_0) \operatorname{ch} \left(\frac{1}{2} \beta Jz \sigma_Z \right)}. \end{aligned} \quad (8)$$

Полученная система уравнений (8) имеет три вида решений: 1) решение $\sigma_Z = 0, q_0 = 0$ (отсутствие параметров порядка), что соответствует парамагнитному состоянию; 2) решение $\sigma_Z = 0, q_0 \neq 0$, когда существует только параметр квадрупольного порядка, но нет параметра дипольного порядка (намагниченности); 3) решение $\sigma_Z \neq 0, q_0 \neq 0$, описывающее ферромагнитное состояние. Исследуем знаки вторых производных т.д.п. по параметрам порядка для конкретных видов решений, чтобы установить условия их термодинамической стабильности, т.е. условия соответствия локальным минимумам т.д.п.

Для парамагнитного состояния $\sigma_Z = 0, q_0 = 0$ следует, что должны выполняться условия:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 f}{\partial \sigma_Z^2} \Big|_{\sigma_Z=0, q_0=0} & = Jz \left(1 - \frac{5}{4} \beta Jz \right) > 0; \\ \frac{\partial^2 f}{\partial q_0^2} \Big|_{\sigma_Z=0, q_0=0} & = \frac{1}{6} Kz \left(1 - \frac{3}{2} \beta Kz \right). \end{aligned} \quad (9)$$

Поэтому для спина $S = 3/2$ парамагнитное состояние должно быть стабильным в высокотемпературной области как при $T > T_{c0} = (5/4) Jz/k_B$, так и при $T > T_{qu,0} = (3/2) Kz/k_B$. Тогда в роли нижней температурной границы устойчивости парамагнитного состояния выступает более высокая температура из полученных $T_{qu,0}$ и T_{c0} , что зависит от соотношения параметров билинейного J и биквадратичного K обмена. Для $J/K < 6/5$ парамагнитное состояние становится неустойчивым к переходу в квадрупольное состояние при температуре $T_{qu,0}$, а при $J/K > 6/5$ — к переходу в ферромагнитное состояние при T_{c0} .

Добавим также, что, если переход от парамагнитного состояния к магнитоупорядоченному является переходом II рода, то эти температуры $T_{qu,0}$ или T_{c0} становятся критическими температурами фазового перехода II рода. Если же переход в магнитоупорядоченное состояние из парамагнитного идет по схеме I рода, то соответствующие критические температуры перехода I рода $T_{qu,1}$ или

T_{cl} лежат несколько выше границ термодинамической устойчивости $T_{qu,0}$ или T_{c0} .

Аналогичным образом для устойчивости квадрупольного состояния $\sigma_Z = 0$, $q_0 \neq 0$ получим условие:

$$\left. \frac{\partial^2 f}{\partial \sigma_Z^2} \right|_{\sigma_Z=0, q_0 \neq 0} = Jz \left[1 - \frac{1}{4} \beta Jz \frac{9 + \exp(-\beta Kz q_0)}{1 + \exp(-\beta Kz q_0)} \right] = Jz \left(1 - \beta Jz \frac{15 + 4q_0}{12} \right) > 0, \quad (10)$$

причем квадрупольный параметр порядка зависит от температуры. Значение внутри квадрупольной фазы определяется самосогласованным уравнением:

$$q_0 = 3 \operatorname{th} \left(\frac{\beta Kz q_0}{2} \right) = 3 \frac{1 - \exp(-\beta Kz q_0)}{1 + \exp(-\beta Kz q_0)}, \quad (11)$$

которое получается из уравнения (8) при $\sigma_Z = 0$ и можно также представить в полезной альтернативной форме:

$$\exp(-\beta Kz q_0) = \frac{q_0 - 3}{q_0 + 3}, \quad (12)$$

что используется для упрощения выражения (10).

Таким образом, из условия (10) получается, что квадрупольное состояние как термодинамически стабильное существует только при температурах $T > T_{c0,qu-f}$. При этом характерная температура $T_{c0,qu-f}$ — температура фазового перехода II рода из квадрупольной в ферромагнитную фазу, а также квадрупольный параметр порядка при этой температуре $q_0(T_{c0,qu-f})$ определяются из совместного решения двух уравнений:

$$k_B T_{c0,qu-f} - Jz \frac{15 + 4q_0(T_{c0,qu-f})}{12} = 0, \quad (13)$$

$$q_0(T_{c0,qu-f}) = 3 \operatorname{th} \left[\frac{Kz q_0(T_{c0,qu-f})}{2k_B T_{c0,qu-f}} \right].$$

4. Рассмотрим ту область отношений параметров билинейного и биквадратичного обменов J/K , в которой при понижении температуры парамагнитное состояние переходит в квадрупольное, а не в ферромагнитное. Считая, что такой переход является переходом II рода, разложим т.д.п. квадрупольного состояния в ряд по малым значениям параметра порядка $q_0 \ll 1$ вблизи точки перехода $T_{qu,0}$:

$$f_{qu} = -\frac{75}{32} Kz - 2\beta^{-1} \ln 2 + \frac{1}{12} Kz q_0^2 - \beta^{-1} \ln \operatorname{ch} \left(\frac{1}{2} \beta Kz q_0 \right) \approx -\frac{75}{32} Kz - 2\beta^{-1} \ln 2 - \frac{1}{12} Kz \tau q_0^2 + \frac{1}{648} Kz q_0^4 + \dots, \quad (14)$$

$\tau = 1 - T/T_{qu,0} \ll 1$ и $T_{qu,0} = 3/2 Kz/k_B$ — критическая температура фазового перехода II рода. Из (14) получим, что вблизи $T_{qu,0}$ параметр порядка $q_0(T)$ зависит от температуры как

$$q_0 = 3\sqrt{3}\tau = 3\sqrt{3(1 - T/T_{qu,0})}. \quad (15)$$

Кроме того, поскольку гамильтониан магнетика с $S = 3/2$ в квадрупольном состоянии в отсутствие магнитного поля равен

$$H_{qu}^{MF}(n) = -\frac{75}{32} Kz + \frac{1}{12} Kz q_0^2 - \frac{1}{6} Kz q_0 Q_{0n}, \quad (16)$$

то внутренняя энергия квадрупольного состояния $U_{0,qu}$ есть

$$U_{0,qu} = \langle H_{qu}^{MF}(n) \rangle = -\frac{75}{32} Kz - \frac{1}{12} Kz q_0^2. \quad (17)$$

Это позволяет получить магнитную теплоемкость квадрупольного состояния $C_{M,qu}$ (на атом):

$$C_{M,qu} = \frac{dU_{0,qu}}{dT} = -\frac{1}{6} Kz q_0 \frac{dq_0}{dT} = k_B \left(\frac{Kz}{6k_B T} \right)^2 \frac{(9 - q_0^2) q_0^2}{1 - \left(\frac{Kz}{6k_B T} \right) (9 - q_0^2)}, \quad (18)$$

причем dq_0/dT в (18) найдено дифференцированием ур. (11) для q_0 . В частности, используя выражение (15) для q_0 , находим величину скачка магнитной теплоемкости при температуре перехода $T_{qu,0}$ в квадрупольную фазу

$$C_M(T_{qu,0} - 0^+) = \frac{3}{2} k_B. \quad (19)$$

Для сравнения укажем, что скачок магнитной теплоемкости в точке Кюри T_C в обычном ферромагнетике только с билинейным обменом, рассчитанный для случая $S = 3/2$ в приближении среднего поля [10], равен $C_M(T_C - 0^+) = (75/34) k_B \approx 2.206 k_B$. Таким образом, скачок теплоемкости при переходе из парамагнитного состояния в одноосное квадрупольное несколько меньше, чем при переходе между парамагнитным и ферромагнитным состояниями, но вполне сопоставим по порядку величины.

Чтобы рассмотреть начальную магнитную восприимчивость $\chi_{0,qu}(T)$ квадрупольного состояния, необходимо учесть, что включение конечного магнитного поля H индуцирует как в квадрупольном, так и в парамагнитном состояниях намагниченность m , пропорциональную среднему значению Z — проекции спина $\sigma_Z(H) = \langle S_Z(H) \rangle \sim H$. Тогда в гамильтониане для квадрупольного состояния в поле появится дополнительный вклад от билинейного обмена $-Jz\sigma_Z(H)S_Z$. В результате га-

мильтониан квадрупольного состояния в поле становится формально идентичен гамильтониану ферромагнитного состояния в поле (3) с той лишь разницей, что в температурной области квадрупольного состояния в пределе $H \rightarrow 0$ дипольный параметр порядка $\sigma_Z(H)$ исчезает: $\sigma_Z(H \rightarrow 0) \rightarrow 0$.

Используя гамильтониан (3) и соответственно уравнение (7) для нахождения производной $d\sigma_Z(H)/dH$, получим начальную магнитную восприимчивость $\chi_{0,qu}(T)$ квадрупольного состояния для температур $T < T_{qu,0}$:

$$\chi_{0,qu}(T) = \mu_0 \left(\frac{d\sigma_Z(H)}{dH} \right)_{H=0} = \frac{\mu_0^2 \left[9 + \exp\left(-\frac{Kzq_0(T)}{k_B T}\right) \right]}{4k_B T \left[1 + \exp\left(-\frac{Kzq_0(T)}{k_B T}\right) \right] - Jz \left[9 + \exp\left(-\frac{Kzq_0(T)}{k_B T}\right) \right]} = \frac{\mu_0^2 \left(\frac{15 + 4q_0(T)}{12} \right)}{k_B T - Jz \left(\frac{15 + 4q_0(T)}{12} \right)}, \quad (20)$$

а также восприимчивость $\chi_{0,p}(T)$ парамагнитного состояния при $T > T_{qu,0}$:

$$\chi_{0,p}(T) = \frac{\mu_0^2 (5/4)}{k_B T - (5/4) Jz}. \quad (21)$$

Видно, что фазовый переход II рода между парамагнитным и одноосным квадрупольным состояниями не дает резких особенностей начальной восприимчивости $\chi_0(T)$ в точке перехода $T_{qu,0}$, а только приводит к появлению излома на кривой температурной зависимости. В то же время из сравнения выражения для $\chi_{0,qu}(T)$ (20) и уравнений для нижней температурной границы $T_{c0,qu-f}$ термодинамической устойчивости квадрупольной фазы (13) видно, что начальная магнитная восприимчивость квадрупольного состояния расходится при температуре $T_{c0,qu-f}$. Как будет показано ниже, температура $T_{c0,qu-f}$ является температурой фазового перехода II рода между ферромагнитным и одноосным квадрупольным состояниями.

5. Температурный фазовый переход между ферромагнитным и квадрупольным состояниями может быть как переходом I рода (со скачками параметров порядка в точке перехода $T_{c1,qu-f}$), так и переходом II рода. В случае фазового перехода II рода при подходе к точке перехода $T_{c1,qu-f}$ снизу дипольный параметр порядка (намагниченность) $\sigma_Z(T)$ постепенно исчезает, а квадрупольный параметр порядка $q_0(T)$ ферромагнитного состояния плавно, без скачков переходит в $q_0(T)$ квадрупольного состояния. Это позволяет считать, что в узком интервале температур $T_{c0,qu-f} - T \ll T_{c0,qu-f}$ ниже точки перехода $T_{c0,qu-f}$ отклонения параметра порядка $q_0(T)$ от его значения в точке перехода $q_0(T_{c0,qu-f}) \equiv q_{00}$ будут малы. Поэтому, считая от-

клонения $\gamma = q_0(T) - q_{00} \ll 1$ и параметр порядка $\sigma_Z \ll 1$ малыми величинами, а также учитывая малость относительного отклонения температур $\tau_f = 1 - T/T_{c0,qu-f} \ll 1$, можно разложить т.д.п. ферромагнитного состояния $f_f(5)$ в ряд по этим малым параметрам:

$$\begin{aligned} f_f(H=0, S=3/2) &\approx -\frac{75}{32} Kz - 2\beta^{-1} \ln 2 + \\ &+ \frac{1}{12} Kz q_{00}^2 - \beta^{-1} \ln \operatorname{ch} \left(\frac{1}{2} \beta Kz q_{00} \right) + \\ &+ \frac{1}{2} Jz \left(1 - \frac{15 + 4q_{00}}{12} \beta Jz \right) \sigma_Z^2 + \frac{1}{12} Kz \times \\ &\times \left(1 - \frac{9 - q_{00}^2}{6} \beta Kz \right) \gamma^2 + \frac{51 + 40q_{00} + 8q_{00}^2}{576} \times \\ &\times \beta^3 (Jz \sigma_Z)^4 - \frac{9 - q_{00}^2}{36} (\beta Jz)^2 Kz \sigma_Z^2 \gamma \approx \\ &\approx f_f(H=0, T_{c0,qu-f}) - \frac{1}{2} Jz \tau_f \sigma_Z^2 + \frac{1}{12} Kz \times \\ &\times \left[1 - \frac{2(9 - q_{00}^2)}{15 + 4q_{00}} \left(\frac{K}{J} \right) \right] \gamma^2 + 3 \frac{51 + 40q_{00} + 8q_{00}^2}{(15 + 4q_{00})^3} \times \\ &\times Jz \sigma_Z^4 - 4 \frac{9 - q_{00}^2}{(15 + 4q_{00})^2} Kz \sigma_Z^2 \gamma. \end{aligned} \quad (22)$$

Поясним, что в процессе разложения т.д.п. $f_f(5)$ для упрощения вида коэффициентов использовано соотношение (12), позволяющее избавиться от экспоненциальных множителей типа $\exp(-\beta Kz q_{00})$, а также равенство $1 - ((15 + 4q_{00})/12) \times Jz/(k_B T_{c0,qu-f}) = 0$, получаемое из коэффициента перед σ_Z^2 .

Из разложения т.д.п. (22) получим:

$$\sigma_Z^2 = a \tau_f, \quad q_0 = q_{00} + \gamma = q_{00} + l \tau_f, \quad (23)$$

$$\text{где } a = \frac{(15 + 4q_{00})^3 \left[(15 + 4q_{00})J - 2(9 - q_{00}^2)K \right]}{12 \left[(51 + 40q_{00} + 8q_{00}^2)(15 + 4q_{00})J - 2(9 - q_{00}^2)(123 + 40q_{00})K \right]},$$

$$l = \frac{2(15 + 4q_{00})^2 (9 - q_{00}^2)J}{\left[(51 + 40q_{00} + 8q_{00}^2)(15 + 4q_{00})J - 2(9 - q_{00}^2)(123 + 40q_{00})K \right]}. \quad (24)$$

Существенно, что знак коэффициента a в $\sigma_Z^2 = a\tau_f$ зависит от отношения параметров обмена J/K , и он меняется с положительного на отрицательный в точке, которая определяется уравнением:

$$(J/K)_{tr} = \frac{2(9 - q_{00}^2)(123 + 40q_{00})}{[(51 + 40q_{00} + 8q_{00}^2)(15 + 4q_{00})]}. \quad (25)$$

Поскольку сами параметры порядка $q_{00} \equiv q_0(T_{c0,qu-f})$ и температуры $T_{c0,qu-f}$, определяе-

мые из системы уравнений (13), также зависят от отношения параметров обмена J/K , то критическое значение $(J/K)_{tr}$ приходится определять из совместного решения 3-х взаимосвязанных уравнений (25) и (13) для трех величин $(J/K)_{tr}$, q_{00} и $T_{c0,qu-f}$, определяющих положение тройной точки на кривой фазовых переходов II рода $T_{c0,qu-f}(J/K)$.

Заметим, что появление отрицательного знака коэффициента $a < 0$ в $\sigma_Z^2 = a\tau_f$ указывает на смену рода фазового перехода и возникновение перехода I рода со скачками параметров порядка.

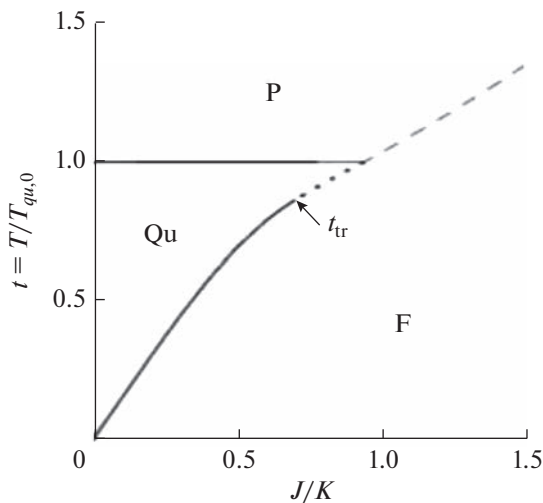


Рис. 1. Фазовая диаграмма магнитных состояний магнетика со спином $S = 3/2$ и биквадратичным обменом в области отношений параметров билинейного и биквадратичного обменов $0 < J/K < 1.5$: P — парамагнитное, Qu — одноосное квадрупольное, F — ферромагнитное состояние. Безразмерные температуры $t = T/T_{qu,0}$ нормированы на температуру фазового перехода II рода в квадрупольное состояние $T_{qu,0} = 3/2Kz/k_B$. Сплошные линии — линии критических температур — фазовых переходов II рода: $t_{qu,0} = 1$ — линия между парамагнитной и квадрупольной фазами и $t_{c0,qu-f} = T_{c0,qu-f}/T_{qu,0}$ — между квадрупольной и ферромагнитной фазой. Пунктирные линии — линии фазовых переходов I рода $t_{c1} = T_{c1}/T_{qu,0}$ между парамагнитной и ферромагнитной фазами и $t_{c1,qu-f} = T_{c1,qu-f}/T_{qu,0}$ между квадрупольной и ферромагнитной фазами. Положение тройной точки на линии критических температур перехода между ферромагнитным и квадрупольными состояниями: $t_{tr} = 0.874$, $(J/K)_{tr} = 0.714$.

6. Используя полученные результаты для расчета линий температурных фазовых переходов в случае спинов $S = 3/2$, представим фазовую диаграмму магнитных состояний для интервала отношений параметров билинейного и биквадратичного обменов $0 < J/K < 1.5$ (рис. 1). Видно, что при $J/K > 0.936$ парамагнитное состояние при понижении температуры напрямую переходит в ферромагнитное путем фазового перехода I рода, а при $J/K < 0.936$ переход из парамагнитного состояния в ферромагнитное идет через промежуточное одноосное квадрупольное состояние. При этом сначала происходит переход II рода из парамагнитного состояния в одноосное квадрупольное, а затем, при дальнейшем понижении температуры, происходит фазовый переход в ферромагнитное состояние, который будет переходом II рода для интервала отношений параметров обмена $0 < J/K < 0.714$ и переходом I рода для интервала отношений $0.714 < J/K < 0.936$. Таким образом видно, что существуют два варианта температурных изменений свойств магнетика, связанных с прохождением через промежуточное квадрупольное состояние — один вариант при $J/K < 0.714$ с последовательностью двух фазовых переходов II рода и другой вариант при $0.714 < J/K < 0.936$ с последовательностью фазовых переходов II и I рода. В качестве примера этих двух вариантов поведения представим расчеты температурных изменений магнитной теплоемкости и начальной магнитной восприимчивости для $J/K = 0.5$ (два перехода II рода) и $J/K = 0.85$ (переход II и I рода).

На рис. 2 представлено температурное поведение магнитной теплоемкости C_M для $J/K = 0.5$ (кривая 1) и $J/K = 0.85$ (кривая 2). В обоих случаях

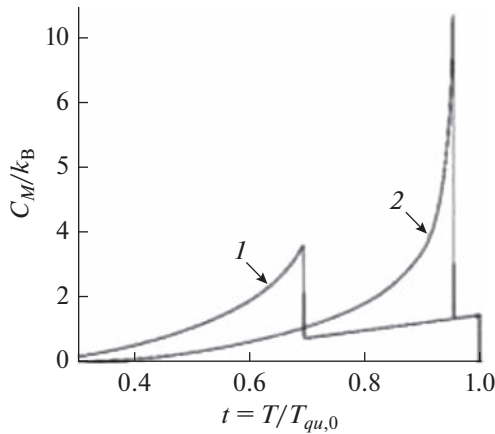


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной теплоемкости магнетика C_M с биквадратичным обменом и спинами $S = 3/2$ для двух значений отношения параметров билинейного J и биквадратичного K обмена: кривая 1 – для $J/K = 0.5$ с точкой фазового перехода II рода при $t_{c0,qu-f} \approx 0.695$ и кривая 2 – для $J/K = 0.85$ с точкой фазового перехода I рода между квадрупольным и ферромагнитным состояниями при $t_{c1,qu-f} \approx 0.953$. На интервале температур $0.953 < t < 1$ в квадрупольном состоянии обе кривые совпадают.

магнитный вклад в теплоемкость возникает скачком в точке фазового перехода II рода в квадрупольное состояние $t_{qu,0} = 1$ и равен $C_{M,qu}(t_{qu,0} = 1) = (3/2)k_B$, а затем начинает понижаться с температурой до точки следующего фазового перехода. В случае $J/K = 0.5$ новый скачок теплоемкости происходит в точке перехода II рода при $t_{c0,qu-f} = 0.695$, а при $J/K = 0.85$ – в точке перехода I рода при $t_{c1,qu-f} = 0.953$. При этом скачок теплоемкости в точке перехода I рода заметно больше по величине, чем в точке перехода II рода.

На рис. 3а даны результаты расчета температурного поведения начальной магнитной восприимчивости $\chi_0(T)$ для отношения параметров обмена $J/K = 0.5$ (переход в ферромагнитное состояние из квадрупольного происходит по схеме II рода), а на рис. 3б $\chi_0(T)$ изображена в случае $J/K = 0.85$ (переход в ферромагнитное состояние по I роду). В обоих случаях поведение $\chi_0(T)$ при $T > T_{qu,0}$ в парамагнитной области описывается законом Кюри–Вейсса с парамагнитной точкой Кюри $\Theta_p = \frac{S(S+1)}{3} \Big|_{S=3/2} Jz/k_B = (5/4)Jz/k_B$ (на шкале безразмерных температур t парамагнитная точка Кюри $\tilde{\Theta}_p = \Theta_p/T_{qu,0} = 5/6(J/K)$). При снижении температуры и переходе из парамагнитного в квадрупольное состояние в точке $T_{qu,0}$ перехо-

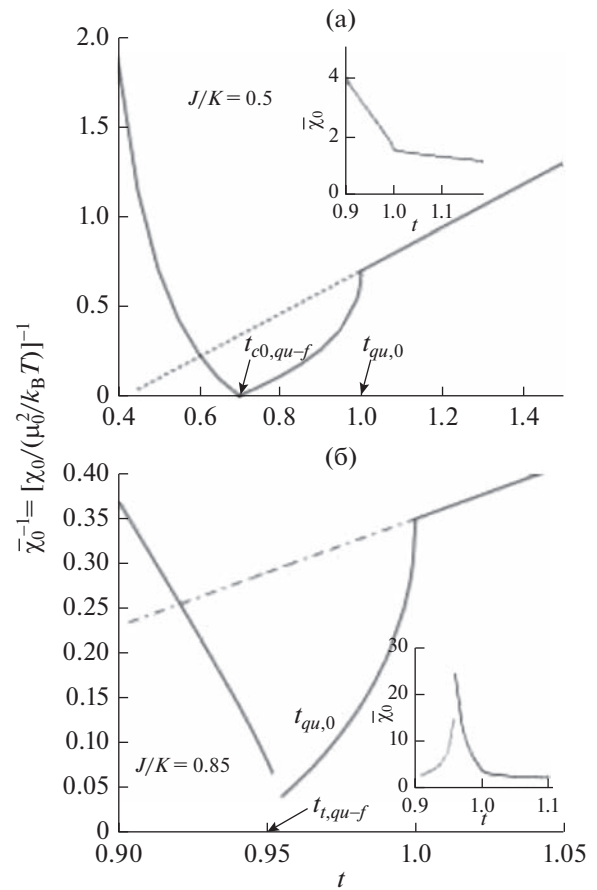


Рис. 3. Зависимость нормированной обратной начальной магнитной восприимчивости $\tilde{\chi}_0^{-1}(t) = \chi_0^{-1}(t)/(\mu_0^2/k_B)$ от температуры: представлена на рис. 3а для отношения параметров обмена $J/K = 0.5$ (переход в ферромагнитное состояние из квадрупольного происходит по схеме II рода), а на рис. 3б – в случае $J/K = 0.85$ (переход в ферромагнитное состояние по I роду). На вставках рис. 3а и 3б изображена “прямая” восприимчивость $\tilde{\chi}_0(T_{c0,qu-f})$ в зависимости от температуры при $J/K = 0.5$ и $J/K = 0.85$ соответственно.

да II рода температурная зависимость $\chi_0(T)$ не расходится, а только претерпевает излом, так как $\chi_0(T)$ начинает расти с понижением температуры быстрее, чем это следует из закона Кюри–Вейсса. В случае $J/K = 0.5$ дальнейшее понижение температуры до критической температуры фазового переходов II рода $T_{c0,qu-f}$ на границе с ферромагнитной фазой восприимчивость $\chi_0(T)$ расходится, что в свою очередь означает обращение в ноль обратной восприимчивости $\chi_0^{-1}(T_{c0,qu-f}) = 0$ (см. вставку на рис. 3а). Таким образом, по своему поведению переход II рода между ферромагнитной и одноосной квадрупольной фазами не отличает-

ся принципиально от перехода II рода между ферромагнитной и парамагнитной фазами. Если же переход в ферромагнитное состояние из квадрупольного идет по I роду, то при подходе к критической температуре $T_{cl,qu-f}$ сверху, со стороны квадрупольной фазы образуется резкий, но конечный пик, после чего в точке $T_{cl,qu-f}$ происходит резкий скачок с заметным уменьшением величины $\chi_0(T)$ на крыле пика со стороны ферромагнитной фазы (поведение нормированных “прямой” $\tilde{\chi}_0(t) = \chi_0(t) / (\mu_0^2/k_B)$ восприимчивости и обратной $\tilde{\chi}_0^{-1}(t)$ восприимчивости дано на рис. 3б). Видно, что и в случае перехода I рода между квадрупольным и ферромагнитным состояниями нет качественных отличий поведения восприимчивости от аналогичного перехода I рода между парамагнитным и ферромагнитным состояниями.

7. В работе была исследована возможность возникновения квадрупольного состояния в магнетике с биквадратичным обменным взаимодействием, и на примере магнетика со спином $S = 3/2$ было показано, что в случае сильного биквадратичного обмена (при относительно слабом билинейном ферромагнитном обмене) одноосное квадрупольное упорядочение появляется в температурном промежутке между высокотемпературным парамагнитным и основным ферромагнитным состоянием. Таким образом, эволюция магнитных фазовых состояний системы от высоких температур к низким проходит через два фазовых перехода.

Для системы локализованных магнитным моментами с биквадратичным обменом и спином $S = 3/2$ фазовый переход “парамагнетизм—одноосный квадрупольный порядок” является переходом II рода и обнаруживает себя заметным скачком теплоемкости C_M и появлением излома на кривой температурной зависимости начальной магнитной восприимчивости в критической точке перехода $T_{qu,0}$. Более низкий по температуре фазовый переход “квадрупольный порядок—ферромагнетизм” может быть как II рода, так и I рода, и тоже сопровождается скачком магнитной теплоемкости. Более существенно, что критическая температура этого перехода отличается резкой аномалией начальной магнитной восприимчивости — при переходе II рода восприимчивость $\chi_0(T)$ расходится в критической точке $T_{c0,qu-f}$ (соответственно обратная восприимчивость $\chi_0^{-1}(T)$ обращается в ноль), а при переходе I рода в критической точке $T_{cl,qu-f}$ возникает конечный пик. Таким образом, фазовый переход между одноосным квадрупольным и ферромагнитным состояниями по своим физическим проявлениям не отличается качественно от фазового перехода между парамагнитным и ферромагнитным состояниями.

Это неудивительно, так как, грубо говоря, одноосное квадрупольное состояние по своей структуре является анизотропной модификацией изотропного парамагнитного состояния.

Наконец, укажем, что настоящие расчеты, выполненные для трехмерной кубической решетки в приближении среднего поля, носят модельный характер и что реализация квадрупольного состояния в системе подразумевает наличие сильного биквадратичного обмена по сравнению с билинейным. Вопрос о величине негеизенберговского биквадратичного обмена K в трехмерных магнетиках еще мало исследован, хотя отдельные попытки таких расчетов существуют [3]. В то же время в слоистых, в квазидвумерных и в однослойных магнитных системах эта проблема изучается довольно интенсивно (сверхпроводники на основе железа и т.д.) [4]. В большинстве этих соединений биквадратичный обмен довольно слаб, однако существуют такие удивительные примеры, как CuBr_2 и $2H - \text{FeS}_2$, где параметр биквадратичного обмена K в несколько раз больше по величине параметра билинейного обмена J (см. табл. 1 в [4]), так что именно биквадратичный обмен, а не билинейный будет формировать присущий ему магнитный порядок.

Нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Anderson P.W.* New approach to the theory of superexchange interactions // *Phys. Rev.* 1959. V. 115. P. 2—11.
2. *Huang N.L., Orbach R.* Biquadratic superexchange // *Phys. Rev. Lett.* 1964. V. 12. P. 275—277.
3. *Spisak D., Hafner J.* Theory of bilinear and biquadratic exchange interactions in iron: bulk and surface // *JMMM.* 1997. V. 168. P. 257—268.
4. *Kartsev A., Augustin M., Evans R.F.L., Novoselov K.S., Santes E.J.G.* Biquadratic exchange interactions in two-dimensional magnets // *NPJ: Computational Materials.* 2020. 150. 11 p.
5. *Нагаев Э.Л.* Магнетики со сложным обменным взаимодействием. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1988. 232 с.
6. *Chen H.H., Levy P.M.* Quadrupole phase transitions in magnetic solids // *Phys. Rev. Lett.* 1971. V. 27. P. 1383.
7. *Chen H.H., Levy P.M.* Dipole and quadrupole phase transitions in Spin-1 metals // *Phys. Rev.* 1973. V. 7. P. 4267—4284.
8. *Кокорина Е.Е., Медведев М.В.* Квадрупольное упорядочение и обратный магнитокалорический эффект в магнетике с биквадратичным обменом и спином $S = 1$ // *ФММ.* 2022. Т. 123. С. 939—948.
9. *Вальков В.В., Мацулева Г.Н., Овчинников С.Г.* Влияние сильного кристаллического поля на спектральные свойства магнетиков с биквадратичным обменом // *ФТТ.* 1989. Т. 31. Вып. 6. С. 60—67.
10. *Смарт Дж.* Эффективное поле в теории магнетизма. М.: Мир, 1968. 272 с.

Uniaxial Quadrupole Order in a Magnet With Strong Biquadratic Exchange**E. E. Kokorina^{1, *} and M. V. Medvedev^{1, **}**¹*Institute of Electrophysics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620016 Russia***e-mail: kokorina@iep.uran.ru****e-mail: medvedev@iep.uran.ru*

Abstract—It is shown that in a magnet with a sufficiently strong biquadratic exchange interaction (compared to bilinear exchange) and spin $S > 1$, the temperature transition from a disordered paramagnetic state to the ground ferromagnetic state passes through an intermediate magnetically ordered phase—uniaxial quadrupole ordering. For a magnet with spin $S = 3/2$, a phase diagram of magnetic states was constructed in the region of large values of the biquadratic exchange and it was studied how the sequence of two phase transitions—“paramagnetic state—quadrupole state” and “quadrupole state—ferromagnetic state”—manifests itself in the temperature behavior of the magnetic heat capacity and the initial magnetic susceptibility.

Keywords: biquadratic exchange, uniaxial quadrupole ordering, magnetic heat capacity, initial magnetic susceptibility

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.216.2

МОДИФИКАЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ СВЕРХРЕШЕТОК Fe/Gd В РЕЗУЛЬТАТЕ ГИДРИРОВАНИЯ

© 2023 г. И. А. Лихачёв^{a,*}, И. А. Субботин^a, Ю. М. Чесноков^a, Д. И. Девятериков^b,
О. А. Кондратьев^a, А. А. Рыжова^b, Ю. А. Саламатов^b, М. А. Миляев^{b,c}, А. Л. Васильев^a,
Е. А. Кравцов^{b,c}, Э. М. Пашаев^a

^aНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

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

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

*e-mail: likhachev82@mail.ru

Поступила в редакцию 06.09.2023 г.

После доработки 19.09.2023 г.

Принята к публикации 28.09.2023 г.

Проведены структурные исследования многослойных магнитных наноструктур, образованных чередующимися слоями переходного (Fe) и редкоземельного (Gd) металлов, помещенных в атмосферу водорода при температуре 100°C. При поглощении водорода редкоземельными металлами образуются кристаллические фазы GdH_x, особенности микроструктуры которых исследованы методами рентгеновской диагностики и электронной микроскопии.

Ключевые слова: рентгеновские методы, электронная микроскопия, магнитные сверхрешетки

DOI: 10.31857/S0015323023601745, **EDN:** CJKMKH

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений современной наноспинтроники является изготовление магнитных наноструктур, магнитное упорядочение в которых можно контролируемо изменять без использования магнитного поля, например, при приложении электрического поля, изменении температуры и др. Еще одним из таких способов является контролируемое и обратимое насыщение наноструктур водородом, позволяющее управлять их магнитным состоянием [1–4].

Многослойные периодические магнитные наноструктуры – сверхрешетки (СР), образованные чередующимися слоями переходных (Fe, Ni, Co) и тяжелых редкоземельных (от Gd до Tm) металлов – искусственные антиферромагнетики, гелимагнетики и ферримагнетики, в которых могут реализовываться сложные типы внутрислойного и межслойного магнитного упорядочения. Такие наноструктуры представляют большой интерес как с фундаментальной точки зрения, так и ввиду возможного прикладного их использования в материалах спинтроники следующего поколения. Магнитная структура таких сверхрешеток определяется конкуренцией различных механизмов – внутрислойного и межслойного обменного взаимодействия, а также размерными эффектами, эф-

фектами близости, эпитаксиальными напряжениями, структурными особенностями и др.

Система Fe/Gd является одной из наиболее важных и хорошо исследованных сверхрешеток типа редкоземельный металл/переходный металл (РЗМ/ПМ). Магнитное упорядочение в этой системе определяется сильным антиферромагнитным обменным взаимодействием Fe–Gd, сильным ферромагнитным обменным взаимодействием Fe–Fe и сравнительно слабым взаимодействием Рудермана–Киттеля–Касуя–Иосиды (РККИ) Gd–Gd, что приводит к наличию сложной магнитной фазовой диаграммы в зависимости от температуры и магнитного поля [2].

Известно, что в отличие от ферромагнитных 3d-металлов (Fe, Ni, Co), редкоземельные металлы легко поглощают водород из окружающей атмосферы даже при малых давлениях водорода, и можно ожидать, что при помещении сверхрешеток в атмосферу водорода при малых давлениях, водород будет концентрироваться в слоях редкоземельных металлов. Переход металл–полупроводник–диэлектрик в редкоземельных объемных металлах и пленках по мере насыщения водородом сопровождается изменением кристаллической структуры и магнитного состояния РЗМ. Варьируя давление водорода и температуру, мож-

но контролируемым образом изменять концентрацию водорода в слоях редкоземельных металлов, изменяя их структурные, магнитные и электронные свойства, как это описано, например, в работе [5]. Однако при этом остаются неизученными процессы поглощения водорода в тонких (10–100 Å) пленках РЗМ и зависимость этих процессов от толщины пленок.

В случае тонких пленок структурные свойства и магнитное поведение может существенно отличаться от свойств объемного материала [6, 7]. Известно, что влияние гидрирования на магнитную структуру тонких пленок гольмия [8] и сверхрешеток Ho/Y [9] при малых концентрациях водорода приводит к увеличению периода магнитного геликоида в пленках и слоях гольмия. Данные о микроструктуре гидрированных тонких пленок и сверхрешеток на основе Dy и Gd отсутствуют. В работе [5] утверждается, что пленка Gd толщиной 5 нм при переходе в бета и гамма-фазы при гидрировании остается ферромагнитной с уменьшенными температурой Кюри и намагниченностью насыщения. Авторы предполагают, что в пленке остаются ненасыщенные водородом области, которые могут располагаться вблизи межслойных границ либо в геометрическом центре пленки. В [10] делается аналогичный вывод о том, что в тонких пленках Gd, выращенных на подложке W (110), существует неоднородное по объему распределение водорода при гидрировании. В целом, магнетизм тонких пленок гидридов гадолиния остается малоизученным, необходимы систематические исследования его зависимости от толщины пленок и концентрации водорода.

Существенное влияние на магнитные свойства сверхрешеток оказывает структура полученных гетерокомпозиций и отдельных слоев РЗМ, прежде всего, насыщаемых водородом. В работе [11] есть упоминание о гидрировании сверхрешеток Fe/Gd, которое привело к увеличению толщины слоев Gd на 18–31%, однако информация о толщинах слоев и магнитных свойствах сверхрешеток Fe/Gd–H в работе не приводится.

В представленной работе рассмотрено влияние гидрирования сверхрешеток ПМ/РЗМ (а именно, Fe/Gd) на реальную структуру слоев РЗМ. Методами разномасштабной рентгеновской и электронно-микроскопической диагностики показаны структурные особенности процесса насыщения водородом слоев сверхрешетки Fe/Gd, а также изучено влияние толщины слоев на формирование различных кристаллических фаз в сверхрешетках.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследуемые образцы представляли собой многослойные периодические структуры, состо-

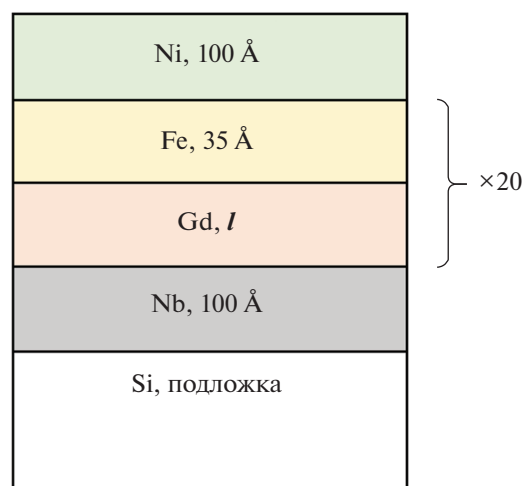


Рис. 1. Схема исследуемых образцов до гидрирования.

ящие из 20 пар чередующихся слоев гадолиния и железа, выращенных на установке прецизионного магнетронного напыления MPS 4000 C6 (ULVAC, Япония) на монокристаллических подложках из кремния ориентацией (100) с буферным слоем ниобия толщиной 100 Å (рис. 1). Для обеспечения эффективного гидрирования структура была закрыта каталитическим слоем никеля толщиной 100 Å. Толщина слоев железа была постоянной и составляла 35 Å. Заданная технологически толщина гадолиния *l* в исследуемых образцах составляла 10, 20, 50 и 100 Å (образцы 1, 2, 3 и 4 соответственно).

Для гидрирования использовали установку химического газофазного осаждения, размещенную в Институте физики металлов УрО РАН (г. Екатеринбург). Установка оснащена горизонтальным реактором вытесняющего типа с горячими стенками. Нагрев осуществляется трехзонной резистивной печью. Для размещения образцов предусмотрен горизонтальный кварцевый столик, не требующий дополнительных креплений.

Каждый из исследуемых образцов был разрезан на две равные части. Одну часть использовали для исследования исходного состояния. Вторую часть (будем их обозначать как 1Н, 2Н, 3Н и 4Н, соответственно) помещали в реактор, который откачивали до давления <1 торр и продували аргоном для полного удаления молекул остаточных газов. Далее реактор нагревался до 100°C, а затем заполнялся аргон-водородной смесью (50% аргона, 50% водорода). По достижении атмосферного давления (на момент проведения эксперимента примерно 730 торр) поток аргона перекрывался, и примерно через 5 мин в реакторе устанавливалась атмосфера чистого молекулярного водорода. Для ее поддержания через реактор непрерывно пропусклся поток водорода со скоростью 1 литр/мин под

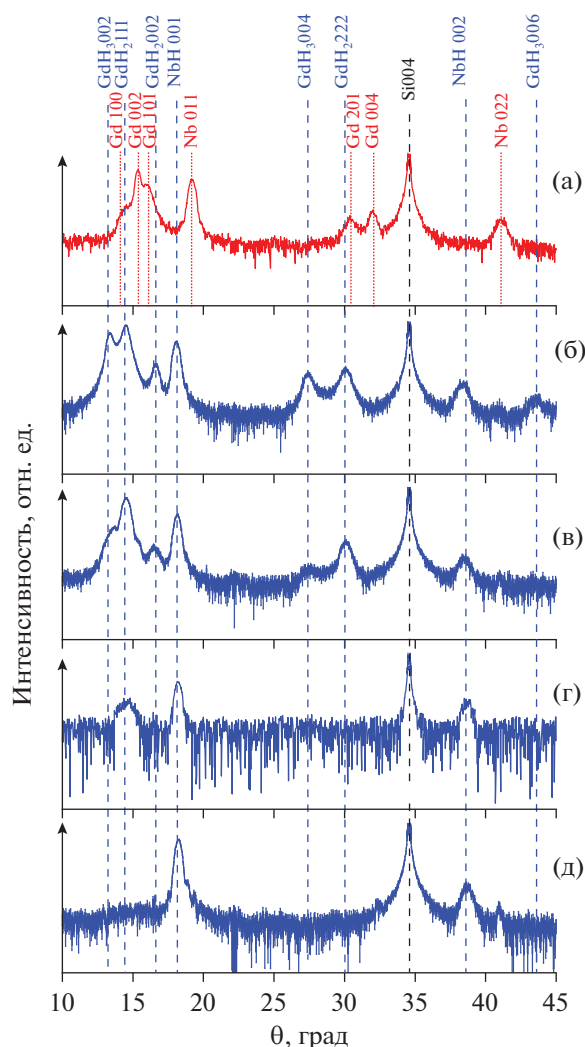


Рис. 2. КДО от исследованных образцов. (а) Кривая от негидрированного образца 4, (б)–(д) кривые от гидрированных образцов 4Н, 3Н, 2Н и 1Н соответственно. Вертикальные пунктирные линии указывают положение пиков на всех кривых на рисунке.

давлением 2.6 атм. Это позволяет избежать истощения концентрации водорода и проникновения в реактор атмосферного воздуха. Повышенная температура во время эксперимента облегчает диффузию водорода, благодаря чему он проникает вглубь образца, а не накапливается в приповерхностных слоях.

Все образцы проходили описанную выше процедуру гидрирования одновременно, в одинаковых условиях. Длительность выдержки образцов в чистом водороде составила 5 ч.

Структурные исследования проводились методами рентгеновской диагностики (рефлектометрии и дифрактометрии) и электронной микроскопии. Измерения кривых рентгеновской рефлектометрии (КРР) и кривых дифракционного

отражения (КДО) проводились на лабораторном рентгеновском дифрактометре с вращающимся анодом Rigaku Smartlab [12] с использованием характеристического медного излучения $\text{CuK}\alpha_1$. Рентгенооптическая схема эксперимента состояла из фокусирующего параболического зеркала Гёбеля, двукратного монохроматора рентгенового излучения Ge(220) в схеме Бартельса, системы коллимирующих щелей и точечного сцинтилляционного детектора. Образец был установлен на горизонтальный θ – θ -гониометр. Запись КРР и КДО осуществлялась в пошаговом режиме с использованием стандартной моды ω – 2θ сканирования с накоплением полезного сигнала, обеспечивающего ошибку измерения интенсивности рентгеновского излучения на “хвостах” кривых не хуже 10%. При измерении КРР образец был установлен вдоль пучка. Размеры щелей составляли 0.1–0.2–0.3 мм для рефлектометрических исследований и 0.4–0.6–0.6 мм – для дифракционных исследований.

Для исследования образцов методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ), аналогичных [13], были приготовлены поперечные срезы. Ламели (фольги) производились в двулучевой системе Versa 3D (Thermofisher Scientific) методом lift-out с помощью сфокусированного ионного пучка Ga⁺ с энергией от 30 до 2 кэВ, с поэтапным снижением энергии и тока. Для защиты поверхности создавался слой Pt с помощью газо-инжекторной системы, а для переноса ламели использовался микроманипулятор Easylift. ПЭМ/ПРЭМ исследования проводились в просвечивающем/растровом электронном микроскопе Osiris (Thermofisher Scientific) при ускоряющем напряжении 200 кэВ. Микроскоп оборудован высокоугловым кольцевым темнопольным детектором (Fischione, США) и энергодисперсионным рентгеновским спектрометром Super-X (Bruker, Германия). Программное обеспечение Digital Micrograph (Gatan, США) и TIA (Thermofisher Scientific, США) использовались для обработки изображений.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для структурных исследований были проведены измерения как от исходных, так и гидрированных образцов сверхрешеток. КДО в широком угловом диапазоне от гидрированных СР представлены на рис. 2. Для наглядности значения интенсивности на графиках ограничены 100 импульсами в секунду. В качестве примера и для демонстрации отличий КДО от исходных и гидрированных СР представлена КДО от образца 4 (рис. 2а). КДО от других негидрированных образцов демонстрируют те же особенности, что и кри-

вая на рисунке 2а, отличаясь только интенсивностью дифракционных пиков.

Помимо высокоинтенсивного пика от подложки кремния при $\theta = 34.565^\circ$ на КДО от негидрированного образца 4 на кривой 2а при $\theta = 19.27^\circ$ и 41.3° присутствуют дифракционные пики от буферного слоя ниобия (пространственная группа (пр. гр.) $Im\bar{3}m$, $a = 3.3012 \text{ \AA}$ [14, 15]), а в случае гидрированных образцов при $\theta = 18.12^\circ$ и 38.34° — гидрида ниобия (пр. гр. $I4/mmm$, $a = 3.21393 \text{ \AA}$, $b = 3.21393 \text{ \AA}$, $c = 3.96860 \text{ \AA}$ [14]). Помимо этого, на КДО (рис. 2а) наблюдаются дифракционные пики от различных фаз кристаллического гадолиния (пр. гр. $P6_3/mmc$, $a = 3.636 \text{ \AA}$, $c = 5.7826 \text{ \AA}$ [14]), что говорит о том, что слои СР представляют собой поликристаллический материал.

КДО от гидрированных образцов 4Н и 3Н с исходными толщинами слоев Gd 100 и 50 $\text{\AA}$ (рис. 2б, 2в) содержат пики как от дигирида гадолиния GdH_2 (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 5.3012 \text{ \AA}$ [14, 16]), так и тригирида гадолиния GdH_3 (пр. гр. $P6_3/mmc$, $a = 3.7218 \text{ \AA}$, $c = 6.7085 \text{ \AA}$ [14]). При этом для некоторых фаз на кривых присутствуют отражения как второго, так и третьего порядков, позволяя с большой уверенностью идентифицировать кристаллические фазы. Дигирид гадолиния образуется преимущественно с ориентацией кристаллитов по [111] в направлении роста СР, а тригирид гадолиния — по [001]. На КДО от образца 2Н (рис. 2г) при наличии пика от GdH_2 пики от фаз GdH_3 отсутствуют.

Из рис. 2 видно, что насыщение водородом в исследованных структурах приводит к образованию не только гидридов гадолиния, но и к образованию гидрида ниобия. Почти полное исчезновение пиков от чистого ниобия и появление пиков от NbH свидетельствует, что водород проникает на всю глубину во всех исследованных в данной работе СР. Слои железа при выбранных условиях гидрирования химически с водородом не взаимодействуют. Пики от Gd в образцах 2Н–4Н полностью исчезают, что свидетельствует о том, что весь или практически весь гадолиний прореагировал с водородом.

На КДО от образца 1Н (рис. 2д), как и на непоказанной на рисунке 2 КДО от образца 1, не наблюдается пиков, связанных с гадолинием, что означает полное или почти полное отсутствие кристаллических фаз в слоях, содержащих гадолиний. Мы предполагаем, что это связано с тем, что геометрические размеры кристаллической решетки как чистого гадолиния, так и его гидридов сравнимы с толщиной слоя. Дифракционный пик в используемой стандартной геометрии out-of-plane формируется за счет когерентного отражения от кристаллографических плоскостей, параллельных поверхно-

сти. А при толщине слоя 10 $\text{\AA}$ таких плоскостей может быть недостаточно для формирования ярко-выраженного дифракционного максимума. Однако дифракционные пики от гадолиния или его гидридов не наблюдаются и при измерениях в геометрии скользящего падения in-plane $\phi - 2\theta\phi$ (GI-XRD), проведенных также как в [7]. Можно предположить, что кристаллическая решетка в подобных слоях не формируется, и слой, содержащий гадолиний, остается рентгеноаморфным. Мы предполагаем, что реакция гадолиния с водородом все же происходит, что подтверждается приведенными ниже данными анализа кривых рентгеновской рефлектометрии.

Отметим, что кристаллические фазы появляются в слоях, содержащих гадолиний, начиная с толщины $l = 20 \text{ \AA}$ (образцы 2 и 2Н (рис. 2г)). При этом в слоях 2Н формируется только кристаллическая решетка GdH_2 при полном отсутствии GdH_3 . Заметим, что при насыщении слоев водородом, по-видимому [17, 18], сначала образуется GdH_2 , а затем начинается формирование фазы GdH_3 . Можно также предположить, что влияние “эффекта толщины” слоя на гексагональную кристаллическую решетку GdH_3 сильнее, чем на кубическую GdH_2 . Вероятно, важную роль играет объем элементарной ячейки кристаллической решетки, существенно больший для GdH_3 ($234.2 \text{ \AA}^3$ против $143.1 \text{ \AA}^3$ для GdH_2). Поэтому пики от кристаллографических фаз GdH_3 в исследованных образцах появляются на КДО, только начиная с толщины слоя Gd, равной 50 $\text{\AA}$.

Эти же образцы были исследованы методом рентгеновской рефлектометрии. Анализ полученных экспериментальных кривых проводился аналогично методике, описанной в [19, 20] согласно формализму Абеля [21, 22] с использованием ламельного подхода, в котором многослойная система разбивается на ламели (полоски) малой толщины, параметры которых ($\delta^i = Re(\chi_0^i)$ и $\beta^i = Im(\chi_0^i)$, где χ_0^i — диэлектрическая восприимчивость материала слоя) плавно изменяются по определенному закону [23, 24]. Минимальные толщины ламелей выбирались из расчета, чтобы они имели физический смысл (в нашем случае их размер был не менее 2 $\text{\AA}$). Результатом анализа является профиль распределения поляризуемости по глубине образца. В рентгеновском диапазоне длин волн поляризуемость является комплексной величиной. Для используемого в работе излучения $CuK_{\alpha 1}$ значение мнимой части поляризуемости для элементов, составляющих слои в исследуемых многослойных периодических системах, на порядок меньше действительной. Поэтому в дальнейшем мы будем говорить только о действительной части поляризуемости. В результате ана-

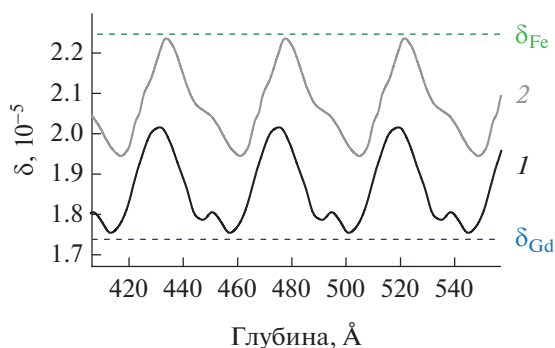


Рис. 3. Фрагмент профиля распределения поляризуемости по глубине образца 1, рассчитанный в рамках двух моделей структуры: 1 — модель, в рамках которой нижняя граница профиля близка к поляризуемости Gd; 2 — модель, в рамках которой верхняя граница профиля близка к поляризуемости Fe.

лиза кривых рентгеновской рефлектометрии исследуемых образцов получены профили распределения поляризуемости структуры по глубине (пример анализа КРР от образца 1 приведен на рис. 3). Однако в результате анализа было обнаружено, что профили с кардинально различным распределением поляризуемости по периоду многослойной структуры показывают схожее согласие теоретических и экспериментальных кривых, что, вероятно, связано с формированием волноводной структуры между оптически плотными слоями никеля и ниобия. Модель 1 характеризуется распределением поляризуемости в среднем ближе к поляризуемости чистого Gd, что можно описать диффузией атомов гадолиния в слои железа, приводящей к понижению оптической плотности слоев железа. Модель 2 характеризуется распределением поляризуемости сверхрешетки ближе к поляризуемости железа, что может соответствовать отсутствию диффузии гадолиния в слои железа.

Мы считаем, что в исследуемых образцах реализуется модель 2, поскольку, во-первых, если бы исследуемые образцы отвечали модели 1, то при увеличении толщины слоя гадолиния должна увеличиваться его концентрация, которая должна приводить к увеличению количества внедренных атомов гадолиния в слои железа. Это должно приводить к уменьшению оптической плотности слоя железа (или его поляризуемости), а, следовательно, и к уменьшению контраста поляризуемостей слоев железа с внедренными атомами гадолиния и слоев гадолиния. Но такой зависимости оптической плотности железа от толщины слоев, содержащих гадолиний, не наблюдается. Кроме того, данные распределения элементов, полученные методом электронной микроскопии и приведенные ниже, также не подтверждают реальность модели 1. Также, несмотря на то, что редкозе-

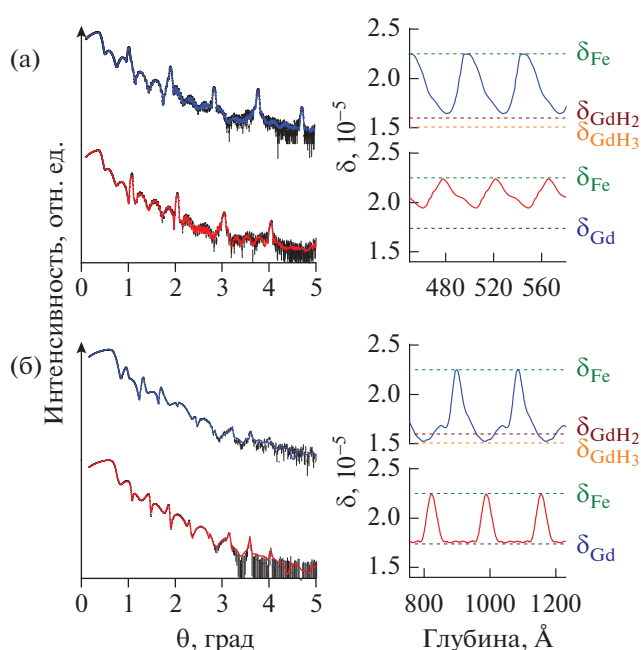


Рис. 4. КРР от образцов 1, 1Н (а) и 4, 4Н (б). Верхние кривые на каждом рисунке соответствуют образцам, выдержанным в атмосфере водорода, нижние — изначальным образцам. В правой части рисунка представлены участки профилей распределения поляризуемости по глубине образца, рассчитанные для соответствующей кривой в левой части рисунка и демонстрирующие поведение поляризуемости в периоде СР.

мельные элементы довольно легко окисляются, имеются данные [25, 26], согласно которым из-за высокой плотности, плотноупакованной кристаллической решетки, высокой температуры плавления и других факторов диффузия гадолиния в другие металлы затруднена.

Таким образом, можно предположить, что диффузии гадолиния в соседние слои не происходит. Поведение профиля поляризуемости в таком случае можно объяснить особенностями роста слоя железа на слое гадолиния — несогласованность их решеток может приводить к островковому росту тонких слоев, формированию протяженных интерфейсов и отсутствию сплошных слоев с постоянными структурными характеристиками. Для образцов 3 и 4 из-за большой толщины слоев, содержащих гадолиний, островковый рост переходит к послойному, что проявляется на профиле в виде областей с постоянной поляризуемостью (см., например, нижнюю пару кривых на рис. 4б).

КРР от исследованных структур представлены на рис. 4 для пар образцов 1, 1Н (структуры с наиболее тонкими слоями из рассмотренных) и 4, 4Н (с самыми толстыми слоями). Таким же образом выглядят КРР от других пар образцов. На КРР наблюдаются сверхструктурные пики, свидетель-

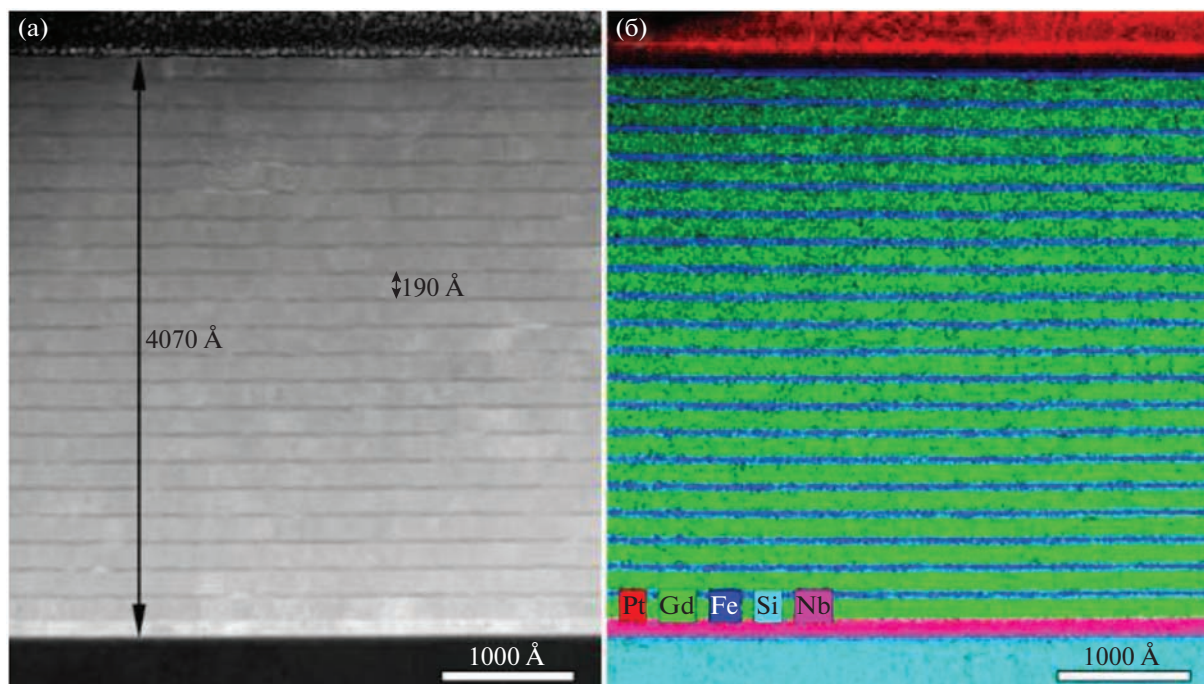


Рис. 5. Темнопольное ПРЭМ-изображение поперечного среза гидрированного образца 4Н — а; карта распределения элементов в образце — б.

ствующие о сформированной сверхрешетке, а также наборы осцилляций с различными периодами, связанными с интерференцией рентгеновского излучения на верхнем слое никеля и всей напыленной на поверхность кремния многослойной системе. При этом, КРР от гидрированных образцов демонстрируют интенсивность зеркального отражения в области полного внешнего отражения в несколько раз меньшую, чем от образцов до воздействия водорода. По-видимому, это связано с нарушениями, вносимыми водородом в кристаллическую решетку слоев и интерфейсов при диффузии, а также нарушением поверхности образца при диффузии водорода.

Также на рис. 4 изображены фрагменты профилей распределения поляризуемости по глубине исследованных образцов. Эти профили позволяют оценить толщины слоев исследованных образцов.

Для гидрированных СР минимум поляризуемости в периодической части структуры наблюдается в диапазоне между поляризуемостями GdH_2 и GdH_3 (см. рис. 4), что хорошо согласуется с дифракционными данными. Для гидрированного образца 1Н, в силу малости толщины исходного слоя гадолиния, подъем поляризуемости над уровнем поляризуемости GdH_2 связан с широким присутствием областей, содержащих атомы железа внутри слоя, из-за отмеченных выше островковых особенностей.

Обсчет КРР позволил установить значения толщин слоев исследованных образцов. Для негидрированных образцов были получены следующие средние значения толщины слоя Gd: $6.90 \pm 0.12 \text{ \AA}$ для образца 1, $18.8 \pm 0.2 \text{ \AA}$ для образца 2, $51.05 \pm 0.18 \text{ \AA}$ для образца 3 и $113.45 \pm 0.22 \text{ \AA}$ для образца 4. Для образца 1Н средняя толщина слоя, содержащего Gd, составила $9.10 \pm 0.15 \text{ \AA}$, 2Н — $23.70 \pm 0.02 \text{ \AA}$, 3Н — $72.7 \pm 0.3 \text{ \AA}$, 4Н — $150.55 \pm 0.05 \text{ \AA}$. При этом средняя толщина слоя Fe остается постоянной и равной $35 \pm 1 \text{ \AA}$ для всех образцов, как и было задано по технологическим условиям изготовления образцов.

Таким образом, в результате численного моделирования КРР было установлено, что слои сверхрешеток, в которых произошло гидрирование в результате насыщения водородом, существенно увеличились по толщине. Для образца 1Н толщина слоя, содержащего Gd, после выдержки в атмосфере водорода увеличилась на 32% по сравнению с толщиной слоя Gd в образце 1, для образца 2Н — на 26%, для образца 3Н — на 42%, для образца — на 33%.

На рис. 5 представлено темнопольное изображение ПРЭМ с Z-контрастом и карта распределения элементов для соответствующей области гидрированного образца 4Н. На карте распределения элементов наблюдается многослойная структура с толщиной периода около $190 \text{ \AA}$, а общая толщина такой структуры вместе с буферным и покровным слоем около 407 нм.

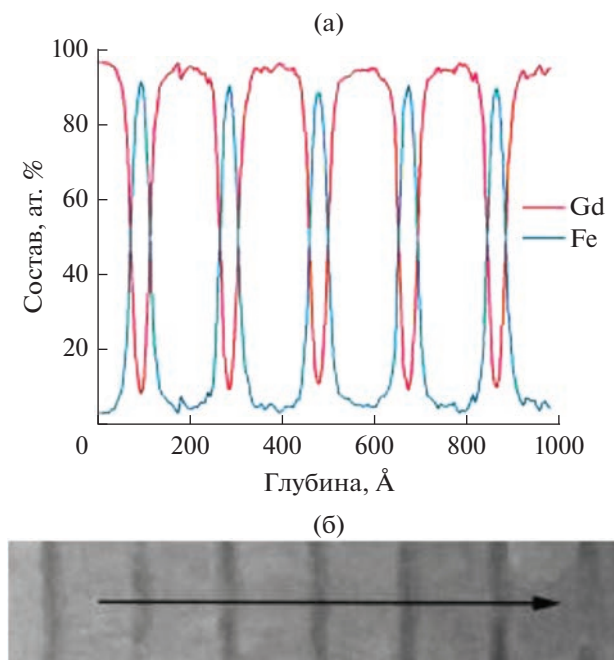


Рис. 6. Профиль распределения элементов гидрированного образца 4Н в атомных % — а. Соответствующее ПРЭМ-изображение. Профиль (вдоль стрелки) по направлению от подложки к поверхности — б.

Для центральной части многослойной структуры был построен профиль распределения элементов в атомных % в направлении от подложки к поверхности (рис. 6а). Заметно, что содержание Gd и Fe в центральных областях слоев практически достигает 100%. Небольшое отклонение от 100% может быть связано с флуоресценцией соседних слоев.

На рис. 7а показана электронограмма от образца 4Н, а на рис. 7б — область, от которой эта электронограмма получена. Эта область, ограниченная селективной апертурой ПЭМ, включает в себя только центральную область многослойной структуры Fe/GdH_x, без подложки, покрывного и буферного слоев.

Электронограмма однозначно указывает на текстуру кристаллических слоев СР. В области больших межплоскостных расстояний (меньших углов) наблюдаются три группы рефлексов (дуги), которые соответствуют межплоскостным расстояниям 3.45, 3.12 и 2.70 Å (диаметр рефлексов близок к 0.1 Å). Кроме того, проявляются отдельные рефлексы, соответствующие межплоскостным расстояниям 3.7 Å. Оказалось, что такая электронограмма не может быть связана с одной структурной фазой, а только со смесью кубического GdH₂ и гексагонального GdH₃ гидридов гадолиния. Межплоскостное расстояние 3.12 ± 0.05 Å может соответствовать отражению от плоскостей (1 1 1) GdH₂, 2.70 ± 0.05 Å — (0 0 2) GdH₂; $3.45 \pm$

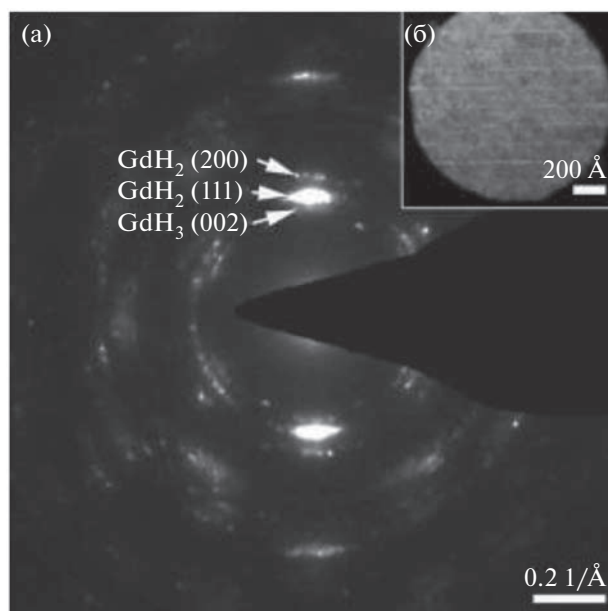


Рис. 7. Дифракционная картина от выделенной области гидрированного образца 4Н (а); анализируемая область СР (б). Ось Z направлена вверх перпендикулярно слоям на 7б.

± 0.05 Å — (0 0 2) GdH₃. В последнем случае определенные для GdH₃ рефлексы (кольца) указывают на несколько большие значения параметров элементарной ячейки по сравнению с данными из кристаллографических баз данных [14], или значением, определенным из положения дифракционного пика на КДО (3.34 Å).

Тогда пику, отвечающему межплоскостному расстоянию около 3.12 Å, может соответствовать набор плоскостей GdH₃ (1 1 $\bar{2}$ 1). Следует отметить, что дифракционные кольца на рис. 7 довольно широкие, вероятно, из-за разориентации кристаллитов, попавших в селективную апертуру. Поэтому для уточнения зарегистрированных значений межплоскостных расстояний для различных отражений от GdH₃ необходимо проводить исследования отдельных кристаллитов методом высокоразрешающей ПЭМ (ВР ПЭМ).

ВР ПЭМ-изображение многослойной структуры образца 4Н представлено на рис. 8. Толщина кристаллического α -Fe составляет около 25 Å, а толщина слоя гидридов гадолиния — около 165 Å. Латеральные размеры кристаллитов GdH₂ и GdH₃ не превышают величины, соответствующей толщине слоя гидрированного гадолиния.

На рис. 9 представлено ВР ПЭМ-изображение участков слоя GdH_x образца 4Н. Анализ этого и подобных изображений показал, что размер кристаллитов GdH₃ и GdH₂ в направлении, перпендикулярном границе раздела — от трети до всей толщины слоя. Мы не наблюдали внутри слоев с

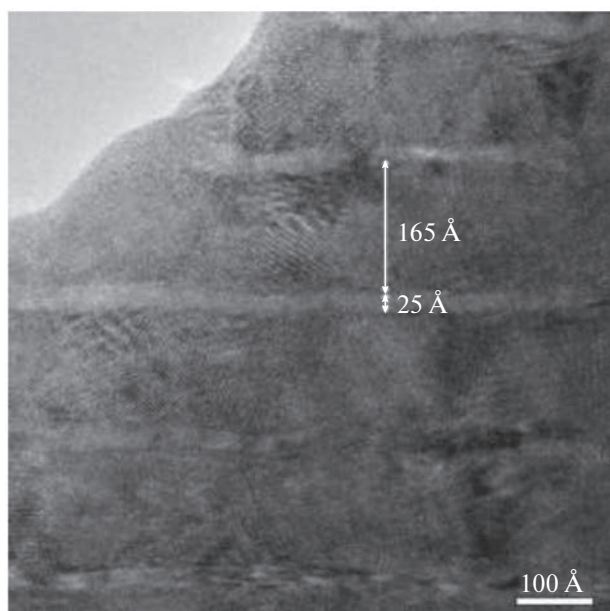


Рис. 8. ВР ПЭМ-изображение многослойной структуры гидрированного образца 4Н.

гадолинием образования существенных неоднородностей. Из анализа КДО и КРР можно сделать вывод, что кристаллические фазы GdH_2 и GdH_3 в слоях сверхрешеток распределены равномерно как в латеральном, так и в нормальном к поверхности образца направлениях.

Вышеуказанная однородность, по-видимому, означает, что водород внутри слоев распределен равномерно в обоих направлениях, что противоречит данным, опубликованным, например, в [10].

ВЫВОДЫ

Сверхрешетки Fe/Gd, изготовленные методом магнетронного напыления и выдержанные после роста в атмосфере водорода, исследовались совместно локальными (электронная микроскопия) и интегральными (рентгеновская диагностика) методами структурного анализа. Было установлено, что водород проникает в данные образцы на всю глубину и взаимодействует не только с атомами Gd, но и с атомами буферного слоя Nb. При этом происходит увеличение толщины гидрированных слоев Gd в результате образования как кристаллических, так и некристаллических фаз гидридов гадолиния.

Показано, что не происходит диффузии атомов Gd в слой Fe. Поликристаллические слои гидридов гадолиния текстурированы — содержат кристаллиты с преимущественной ориентацией в направлении оси $[0001]$ для GdH_3 и осей $[111]$ и $[002]$ для GdH_2 . В слоях, содержащих гадолиний, кристаллиты гидридов гадолиния образуются

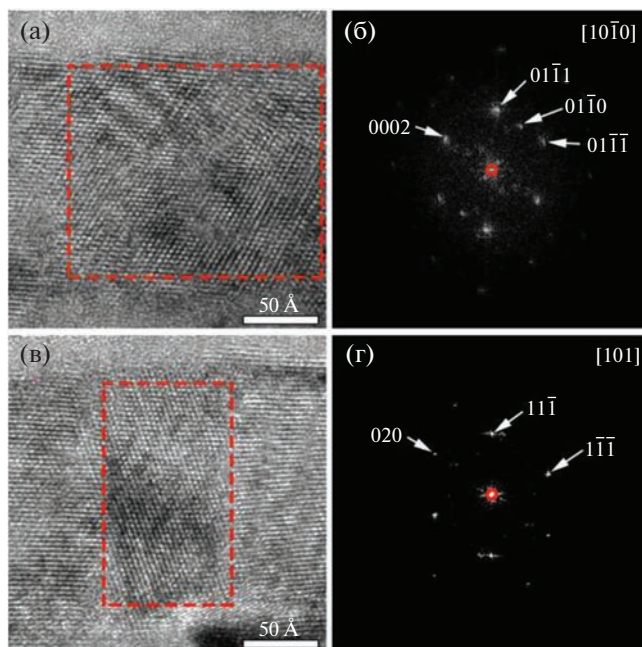


Рис. 9. ВР ПЭМ-изображение двух участков слоя GdH_x образца 4Н, содержащих кристаллиты (а) GdH_3 и (в) GdH_2 ; (б) и (г) — фурье-спектры от выделенной области на рис. 9а и 9в соответственно.

равномерно внутри слоя в латеральном направлении и в направлении нормали к поверхности образца. Размеры этих кристаллитов составляют от трети до полной толщины слоя. Толщина слоев с гадолинием в выращиваемых структурах оказывает важное влияние на формирование фаз гидридов гадолиния внутри них: в слоях с толщинами около $10 \text{ \AA}$ кристаллические фазы не формируются, в слоях с толщинами равными $20 \text{ \AA}$ и более формируются кристаллические фазы GdH_2 , в более толстых слоях (в нашем случае начиная с $50 \text{ \AA}$) формируются еще и кристаллические фазы GdH_3 .

Эксперименты по рентгеновской диагностике на оборудовании Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований НИЦ “Курчатовский институт” и анализ экспериментальных данных проведены при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования, соглашение № 075-15-2021-1350 от 5 октября 2021 г. (внутренний номер 15.СИН.21.0004).

Исследования в Екатеринбурге выполнены в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “Спин”, № 122021000036-3) и при финансовой поддержке ИФМ УрО РАН (молодежный проект ИФМ УрО РАН м 17-22). Работы по синтезу образцов выполнены при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования, соглаше-

ние № 075-10-2021-115 от 13 октября 2021 г. (внутренний номер 15.СИН.21.0021).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wiesinger G., Hilscher G. Magnetism of Hydrides / in Handbook series Magnetic Materials. 2007. V. 18. P. 293–456.
2. Drovoskov A.B., Savitsky A.O., Kholin D.I., Kreines N.M., Proglyado V.V., Makarova M.V., Kravtsov E.A., Ustinov V.V. Twisted magnetization states and inhomogeneous resonance modes in a Fe/Gd ferrimagnetic multilayer // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 475. P. 668–674.
3. Hjörvarsson B., Dura J.A., Isberg P., Watanabe T., Udovic T.J., Andersson G., Majkrzak C.F. Reversible tuning of the magnetic exchange coupling in Fe/V(001) superlattices using hydrogen // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. P. 901–904.
4. Klose F., Rehm C., Nagengast D., Maletta H., Weidinger A. Continuous and reversible change of the magnetic coupling in an Fe/Nb multilayer induced by hydrogen charging // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 1150–1153.
5. Vincent Leiner, Murat Ay, Hartmut Zabel. Hydrogen and the magnetic interlayer exchange coupling: Variable magnetic interlayer correlation in Ho/Y(00.1) superlattices // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 104429.
6. Ik Jae Leea, Jae-Yong Kim, Chungjong Yu, Chang-Hwan Chang, Man-Kil Joo, Young Pak Lee, Tae-Bong Hur, Hyung-Kook Kim. Morphological and structural characterization of epitaxial α -Fe₂O₃ (0001) deposited on Al₂O₃ (0001) by dc sputter deposition // J. Vacuum Science & Technology. 2005. V. A 23. P. 1450–1455.
7. Andreeva M., Baulin R., Nosov A., Gribov I., Izyurov V., Kondratev O., Subbotin I., Pashaev E. Mössbauer Synchrotron and X-ray Studies of Ultrathin YFeO₃ Film // Magnetism. 2022. V. 2. № 4. P. 328–339.
8. Grier E.J., Kolosov O., Petford-Long A.K., Ward R.C.C., Wells M.R., Hjörvarsson B. Structural changes to epitaxial (0001) holmium layers during hydrogen loading // J. Phys. D: Appl. Phys. 2000. V. 33. P. 894.
9. Sutter C., Labergerie D., Remhof A., Zabel H., Detlefs C., Grübel G. X-ray magnetic-scattering study of magnetism in hydrogenated thin holmium films // Europhysics Letters. 2001. V. 53. P. 257.
10. Manassen Y., Realpe H., Schweke D. Dynamics of H in a Thin Gd Film: Evidence of Spinodal Decomposition // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 11933–11938.
11. Yasuhiro Kamada, Akihiro Itoh, Daisuke Takama, Masahiko Yamamoto. Effects of Hydrogenation on the Structure, Transport, and Magnetic Properties of Multilayers Composed of Transition Metals and Rare-Earth Metals // Trans. Magn. Soc. Japan. 2002. V. 2. P. 69–75.
12. Aronzon B.A., Kovalchuk M.V., Pashaev E.M., Chuev M.A., Kvardakov V.V., Subbotin I.A., Rylkov V.V., Pankov M.A., Likhachev I.A., Zvonkov B.N., Danilov Yu.A., Vihrova O.V., Lashkul A.V., Laiho R. Structural and transport properties of GaAs/ δ -Mn/GaAs/In_xGa_{1-x}As/ GaAs quantum well // J. Phys.: Condensed Matter. 2008. V. 20. № 145207. 9 p.
13. Пашаев Э.М., Васильев А.Л., Субботин И.А., Прутков Г.В., Чесноков Ю.М., Ковальчук М.В., Антропов Н.О., Кравцов Е.А., Проглядо В.В., Устинов В.В. Анализ структурных особенностей периодических многослойных систем Fe/Pd/Gd/Pd // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 6. С. 943–952.
14. Anubhav Jain, Shyue Ping Ong, Geoffroy Hautier, Wei Chen, William Davidson Richards, Stephen Dacek, Shreyas Cholia, Dan Gunter, David Skinner, Gerbrand Ceder, Kristin A. Persson Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation // APL Mater. 2013. V. 1. P. 011002.
15. Roberge R. Lattice parameter of niobium between 4.2 and 300 K // J. the Less-Common Metals. 1975. V. 40. P. 161–164.
16. Wyckoff R.W.G. Sample at $T = 293$ K Hexagonal closest packed, hcp, structure / Crystal Structures. Second edition. Interscience Publishers, New York, 1963. V. 1. P. 7–83.
17. Mordechai Brill, Itzhak Halevy, Giora Kimmel, Moshe H. Mintz, Joseph Bloch The initial stage of the hydriding of gadolinium metal at 1008C and sub-ambient pressure // J. Alloys Compounds. 2002. V. 330–332. P. 93–98.
18. Wanjelik S., Stolboushkina O., Königshofen S., Getzlaff M. Initial step of hydride formation in single crystalline gadolinium thin films and islands studied on the nm-scale // J. Alloys Compounds. 2015. V. 645. P. S221–S224.
19. Chesnokov Yu.M., Vasiliev A.L., Prutskov G.V., Pashaev E.M., Subbotin I.A., Kravtsov E.A., Ustinov V.V. Microstructure of periodic metallic magnetic multilayer systems // Thin Solid Films. 2017. V. 632. P. 79–87.
20. Subbotin I.A., Pashaev E.M., Vasilev A.L., Chesnokov Yu.M., Prutskov G.V., Kravtsov E.A., Makarova M.V., Proglyado V.V., Ustinov V.V. The Influence of Microstructure on Perpendicular Magnetic Anisotropy in Co/Dy Periodic Multilayer Systems // Physica B: Condensed Matter. 2019. V. 573. P. 28–35.
21. Born M., Wolf E. Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light. Oxford: Pergamon Press, 1964.
22. Florin Abelès. La theorie g'en'erale des couches minces // J. Phys. Radium. 1950. V. 11. № 7. P. 307–309.
23. Dalliant J., Gibaud A. X-Ray and Neutron Reflectivity. Berlin: Springer, 2009.
24. Yakunin S.N., Makhotkin I.A., Nikolaev K.V., van de Kruijs R.W.E., Chuev M.A., Bijkerk F. Combined EUV reflectance and X-ray reflectivity data analysis of periodic multilayer structures // Optics express. 2014. V. 22. № 17. P. 20076–20086.
25. Pearson W.B. Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metal and Alloys. V. 2. Oxford: Pergamon Press, 1967.
26. Moshe P. Dariel Diffusion in rare earth metals / Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, 1978. V. 1. P. 847–875.

Modification of Fe/Gd Superlattices Crystal Structure by Hydrogenation

I. A. Likhachev^{1,*}, I. A. Subbotin¹, Yu. M. Chesnokov¹, D. I. Devyaterikov², O. A. Kondratev¹,
A. A. Ryzhova², Yu. A. Salamatov², M. A. Milyaev^{2,3}, A. L. Vasilev¹,
E. A. Kravtsov^{2,3}, and E. M. Pashaev¹

¹National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia

²Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia

³Ural Federal University Named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620102 Russia

*e-mail: likhachev82@mail.ru

Abstract—Structural studies of multilayer magnetic nanostructures formed by alternating layers of transition (Fe) and rare earth (Gd) metals placed in a hydrogen atmosphere at a temperature of 100°C have been carried out. When hydrogen is absorbed by rare earth metals, crystalline phases GdH_x arise (form), the microstructural features of which were studied by X-ray diagnostics and electron microscopy.

Keywords: X-ray diagnostics, electron microscopy, magnetic superlattices

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 538.911:539.261

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОМАГНИТНОЙ ОБРАБОТКИ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТОМЯГКИХ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗО–ГЕРМАНИЙ

© 2023 г. В. А. Лукшина^а, А. В. Тимофеева^а, Д. А. Шишкин^{а, б},
Ю. Н. Горностырев^а, Н. В. Ершов^{а, *}

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

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

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

Поступила в редакцию 23.06.2023 г.

После доработки 24.08.2023 г.

Принята к публикации 25.08.2023 г.

Исследована концентрационная зависимость магнитных свойств сплавов железо–германий до и после терромагнитной обработки, которая представляет собой отжиг образцов в ферромагнитном состоянии в постоянном или переменном магнитном поле (magnetic field annealing – MFA). Показано, что до отжига в магнитном поле при увеличении содержания германия в пределах 3–30 ат. % коэрцитивная сила увеличивается, а остаточная индукция уменьшается. В результате терромагнитной обработки в образцах сплавов индуцируется магнитная анизотропия: петли магнитного гистерезиса становятся более узкими, увеличивается остаточная индукция и снижается коэрцитивная сила. Терромагнитная обработка эффективна для сплавов Fe–Ge при содержании германия от 6 до 18 ат. %, при этом наибольшая ее эффективность наблюдается при 12 ат. % Ge. Обсуждаются особенности структурного состояния сплавов железо–германий и их роль в формировании магнитных свойств в процессе отжига в магнитном поле.

Ключевые слова: магнитомягкий сплав Fe–Ge, терромагнитная обработка, магнитные свойства, наведенная магнитная анизотропия

DOI: 10.31857/S0015323023601101, **EDN:** CLFXCQ

ВВЕДЕНИЕ

Прецизионные магнитомягкие сплавы Fe–X, где X = Si, Al, Ga и Ge, характеризуются высокой магнитной проницаемостью и низкой коэрцитивной силой, привлекают значительный интерес в связи с их широким использованием в радиоэлектронной промышленности. Сплавы Fe–Si и Fe–Al используются в качестве материалов магнитопроводов в сердечниках трансформаторов, электромагнитов, роторов и статоров электрических машин [1–3]. Сплавы Fe–Ga и Fe–Ge являются перспективными магнитоэлектрическими материалами, применяемыми в качестве преобразователей электромагнитной энергии в механическую [4, 5].

Магнитомягкие свойства и магнитоупругое поведение сплавов Fe–X зависит от их структурного состояния. В соответствии с фазовой диаграммой сплавы железо–германий [6] так же, как и сплавы железа с галлием [7], кремнием [6] или алюминием [8] со стороны малых концентраций элемента X, относятся к твердым растворам замещения с ОЦК-решеткой (фаза α -FeX со структу-

рой $A2$). При повышении концентрации атомов X образуются выделения фазы α_1 (Fe_3X со структурой $D0_3$) или метастабильной фазы α_2 (FeX со структурой $B2$) и формируется двухфазное $\alpha + \alpha_1/\alpha_2$ состояние. При концентрации элемента X, приближающейся к 25 ат. %, в сплавах Fe–Ga и Fe–Ge образуются фазы со сверхструктурой $L1_2$ или $D0_{19}$ [6, 7].

На рис. 1 приведена богатая железом часть фазовой диаграммы сплавов системы Fe–Ge [6]. В ферромагнитном состоянии ниже температуры Кюри T_C и при концентрации германия C_{Ge} до 10 ат. % наблюдается фаза α , от 10 до 13.5 ат. % Ge – фаза α_2 и от 13.5 до 16 ат. % Ge реализуется область сосуществования фаз α_1 и α_2 . При содержании Ge от 16 до 21.5 ат. % и $T < 800^\circ\text{C}$ имеется только фаза α_1 . В диапазоне от 24 до 26.5 ат. % Ge и при температуре выше 700°C формируется фаза ϵ с гексагональной структурой $D0_{19}$, а в интервале $400\text{--}700^\circ\text{C}$ – фаза ϵ' со структурой $L1_2$.

В работе [10] было показано, что изменения фазового состава сплавов Fe–Ge по мере увели-

чения концентрации легирующего элемента явно проявляются в концентрационной зависимости их магнитных свойств. Так, в области фаз α и α_2 магнитострикция положительна, и ее значение увеличивается с ростом C_{Ge} . Наибольшее значение константы тетрагональной магнитострикции $(3/2)\lambda_{100}$ равно 94×10^{-6} при 10 ат. % Ge [4]. При дальнейшем росте C_{Ge} магнитострикция линейно уменьшается с переходом в область отрицательных значений около ~14 ат. % Ge и достигает -129×10^{-6} при ~18 ат. % Ge [4]. Переход от положительных значений константы магнитострикции к отрицательным происходит в двухфазной области фазовой диаграммы (рис. 1), где формируются выделения фазы α_1 .

Термомагнитная обработка (ТМО или MFA – magnetic field annealing), представляющая собой отжиг и охлаждение образца сплава в постоянном или переменном магнитном поле, применяется для улучшения магнитных свойств магнитомягких сплавов с середины XX столетия [10]. При перемагничивании подвергнутых ТМО образцов вдоль направления приложения магнитного поля петля магнитного гистерезиса становится более прямоугольной, коэрцитивная сила и гистерезисные потери уменьшаются, остаточная магнитная индукция и магнитная проницаемость увеличиваются. При этом магнитные свойства сплава оказываются неодинаковы вдоль разных направлений и формируется состояние с наведенной магнитной анизотропией (НМА) [11]. Наведенная магнитная анизотропия накладывается на магнитокристаллическую анизотропию и оказывает существенное влияние на зависимость магнитных свойств от направления [12].

Важной особенностью магнитомягких сплавов Fe–Si, Fe–Al и Fe–Ga является концентрационная зависимость эффективности ТМО. В работе [13] показано, что НМА в монокристаллах сплавов Fe–Al максимальна при концентрации 20–24 ат. % и спадает до нуля при ~30 ат. % алюминия. В сплавах Fe–Si максимальная эффективность отжига в магнитном поле приходится на концентрации от 10 до 12 ат. % и спадает до нуля при 15 ат. % кремния [14]. В работе [15] показано, что эффект ТМО вдоль направления $\langle 100 \rangle$ начинает заметно проявляться при 3 ат. % Si, достигает своего максимума при 7–8 ат. % и становится близким к нулю при 14 ат. % Si.

Влияние ТМО на магнитные свойства сплавов Fe–Ga впервые было исследовано в работе [16]. Показано, что концентрационная зависимость эффективности ТМО, как и в сплавах Fe–Si, Fe–Al, имеет куполообразную форму. Наиболее резкое увеличение остаточной индукции имеет место при концентрации галлия $C_{Ga} > 12$ ат. % с максимумом B_r при 15 ат. % Ga, а наиболее резкое уменьшение коэрцитивной силы при $C_{Ga} > 9$ ат. %

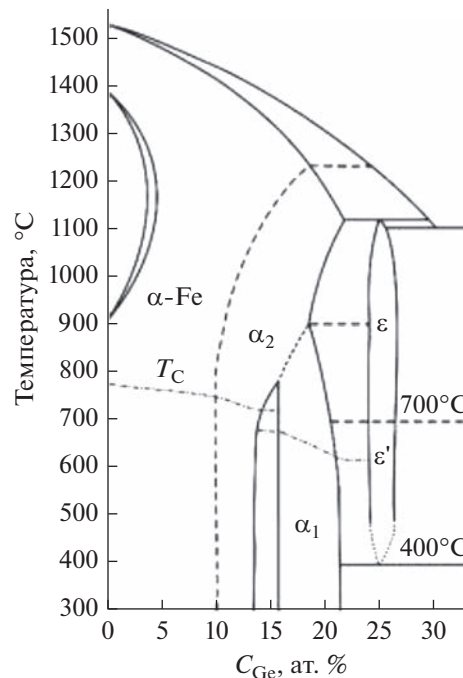


Рис. 1. Часть фазовой диаграммы системы Fe–Ge [6], соответствующая малым (до 30 ат. %) концентрациям Ge.

с минимумом H_c при 15–18 ат. % галлия. Согласно предложенным в [16] представлениям эффективность ТМО связана с наличием в сплаве кластеров $B2$ -типа (или пар Ga–Ga), ориентированных преимущественно вдоль одной из осей $\langle 100 \rangle$, которая становится осью наиболее легчайшего перемагничивания. При увеличении концентрации Ga развивается дальний порядок со сверхструктурой $D0_3$, который постепенно поглощает и подавляет кластеры $B2$ и, как следствие, снижает эффективность ТМО.

Обсуждаемый в [16] механизм формирования НМА при ТМО основан на гипотезе Нееля о направленном упорядочении примесных атомов [17, 18]. При отжиге в постоянном магнитном поле за счет диффузии атомов формируется преимущественная ориентация кластеров $B2$ (или пар X–X-атомов) вдоль поля. После охлаждения преимущественная ориентация пар атомов сохраняется из-за снижения диффузионной подвижности и становится причиной одноосной магнитной анизотропии. Методом рентгеноструктурного анализа было показано [19–22], что в монокристаллах сплавов Fe–Si, содержащих от 5 до 10 ат. % кремния, имеются кластеры $B2$, упорядочение которых в процессе ТМО приводит к формированию НМА. Аналогичные кластеры $B2$ недавно были обнаружены также в сплавах железа с алюминием (7 и 9 ат. %) [23, 24] и галлием (4, 9 и 18 ат. %) [25, 26].

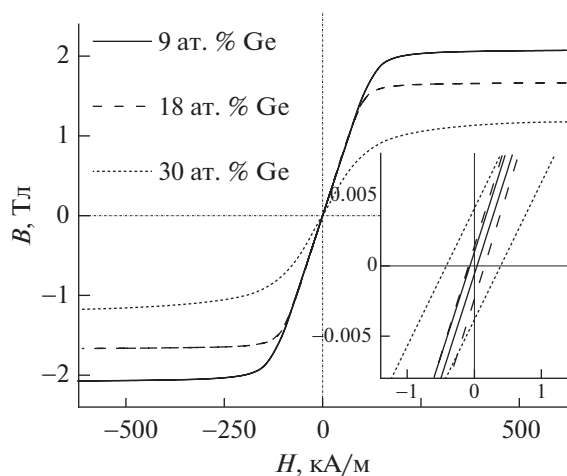


Рис. 2. Петли магнитного гистерезиса дисковых образцов сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Ge}_x$ ($x = 9, 18$ и 30) в исходном состоянии. На вставке показана область петель гистерезиса при малой напряженности магнитного поля от -1.5 до 1.5 кА/м.

Наведенная в результате ТМО анизотропия магнитных свойств оказывает существенное влияние не только на доменную структуру и на параметры процессов намагничивания и перемагничивания (петли магнитного гистерезиса), но и на магнитоупругое поведение сплавов железа. Поэтому использование ТМО открывает возможность для целенаправленного управления магнитоупругими свойствами сплавов $\text{Fe}-\text{X}$.

В настоящей работе исследуются магнитные свойства богатых железом сплавов $\text{Fe}-\text{Ge}$, такие как остаточная намагниченность, максимальная индукция, коэрцитивная сила, их зависимость от концентрации германия и влияние на них ТМО в постоянном и переменном магнитных полях. Цель исследований — выяснить концентрационную зависимость эффекта ТМО на магнитные свойства $\text{Fe}-\text{Ge}$ сплавов, установить концентрации, при которых эффективность ТМО максимальная.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поликристаллические сплавы железа с германием были отлиты в виде стержней диаметром около 8 мм, размер кристаллических зерен варьируется от 1 до 4 мм. Содержание германия изменяли от 3 до 30 ат. % с шагом 2–3 ат. %. Все слитки прошли гомогенизирующий отжиг в откачанных ампулах при температуре 950°C в течение 30 ч. Из стержней на электроискровом станке вырезали образцы в виде колец с внешним и внутренним диаметрами примерно 8 и 5 мм, соответственно, и дисков диаметром 3 мм толщиной 0.3–0.5 мм. Все образцы для рафинирования и снятия внутренних

механических напряжений проходили термическую обработку (ТО) — отжиг в вакууме 10^{-5} мм рт. ст. при температуре 1050°C в течение 4 ч. Медленное охлаждение образцов после ТО сопровождали локальной ТМО в насыщающем магнитном поле каждого домена по-разному ориентированных кристаллических зерен. Это состояние образцов принимали за исходное.

Измерения предельных петель магнитного гистерезиса дисковых образцов сплавов в исходном состоянии выполняли на вибрационном магнитометре 7407 VSM (LakeShore Cryotronics Inc., США) в магнитных полях до 8 кЭ в Центре коллективного пользования “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН. Относительные погрешности измерений намагниченности и коэрцитивной силы не превышали 1 и 3% соответственно.

Частные петли гистерезиса до и после ТМО измеряли на установке, основанной на фотогальванометрическом компенсационном микроверметре Ф190. На кольцевой образец наносили намагничивающую и измерительную обмотки, 10 и 20 витков, соответственно. Снимали частные петли гистерезиса при максимальном поле $H_{\text{max}} = 2$ кА/м, из которых получали коэрцитивную силу H_c , остаточную намагниченность B_r , и магнитную индукцию B_{max} в поле H_{max} . Частные петли гистерезиса обычно имеют несколько меньшие значения максимальной индукции, остаточной индукции и коэрцитивной силы, чем предельные. Тем не менее их измерение и анализ является обычной практикой при изучении поведения магнитных свойств и правильно отражает содержание происходящих структурных изменений. Петли снимали в двух магнитных состояниях образцов: (1) сразу после ТО и после ТО с последующей ТМО — отжига на воздухе при 450°C в течение 5 мин и охлаждении в магнитном поле 2.4 кА/м (30 Э), (2) постоянного или (3) знакопеременного. Намагничивающее поле при ТМО было циркулирующим в кольце за счет того, что на кольцо, являющееся сердечником, наносили обмотку, в которую подавали постоянный или переменный ток. Относительная погрешность измерений для поля была 3%, для магнитной индукции 7%.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Предельные петли магнитного гистерезиса для образцов в форме диска трех сплавов железо—германий приведены на рис. 2. Для образцов других составов петли магнитного гистерезиса выглядят аналогично и не приводятся.

В сплавах с содержанием германия до 18 ат. % магнитная индукция достигает своего насыщения при приложении внешнего магнитного поля напряженностью около ± 300 кА/м, при более вы-

соких концентрациях германия для достижения насыщения требуется немного большее магнитное поле около ± 500 кА/м, поэтому в качестве индукции насыщения B_s будем принимать магнитную индукцию образцов в поле напряженностью не менее ± 640 кА/м. Концентрационные зависимости индукции насыщения B_s и коэрцитивной силы H_c дисковых образцов показаны на рис. 3. При увеличении содержания германия максимальная индукция снижается от 213 эме/г (2.17 Тл) при $C_{Ge} = 3$ ат. % до 105 эме/г (1.18 Тл) при $C_{Ge} = 30$ ат. % со значительным увеличением скорости снижения при концентрации $C_{Ge} \sim 14$ ат. %.

Данные для системы сплавов Fe–Ge хорошо согласуются с результатами работы [28]. Изменение наклона кривой концентрационной зависимости индукции насыщения связывают с изменением фазового состава образцов и их упорядочением [29]. Согласно фазовой диаграмме Fe–Ge (рис. 1), в диапазоне концентраций германия 10–14 ат. % существует область смешанных структурно-фазовых состояний. При увеличении концентрации германия в этом диапазоне C_{Ge} появляются небольшого размера кластеры с упорядочением типа DO_3 (фаза Fe_3Ge), имеющие существенно меньшую индукцию насыщения из-за большой доли германия. И далее за счет поглощения неупорядоченного твердого раствора (фаза $A2$) размеры областей фазы DO_3 возрастают, что приводит к увеличению их объемной доли и ускоряет процесс снижения B_s в зависимости от концентрации Ge.

Выше концентрации $C_{Ge} = 15$ ат. % наблюдается резкое увеличение коэрцитивной силы от 73–79 А/м при $C_{Ge} = 3–15$ ат. % до 521 А/м при 27 ат. % и затем снижается до 413 А/м при 30 ат. %. Характер концентрационной зависимости H_c очевидно также связан с усложнениями фазового состава образцов сплава железо–германий, которое в соответствии с фазовой диаграммой (рис. 1) имеет место между 20 и 30 ат. % Ge. Аналогичную зависимость коэрцитивной силы от состава наблюдали в сплавах железо–галлий, в которых H_c значительно увеличивалась от 85–90 А/м при $C_{Ga} = 3–12$ ат. % до 140 А/м при 22 ат. % и затем снижалась до 118 А/м при 25 ат. %. [16]. Однако в случае со сплавами Fe–Ge изменения коэрцитивной силы происходят со сдвигом в область больших концентраций германия.

Для кольцевых образцов, подвергнутых ТМО в постоянном магнитном поле, ожидается, что в направлении действовавшего при ТМО поля индуцируется (наводится) магнитная анизотропия. Поэтому при намагничивании и перемагничивании вдоль этого направления петли магнитного гистерезиса становятся более узкими и вертикальными, что отражается соответственно в сни-

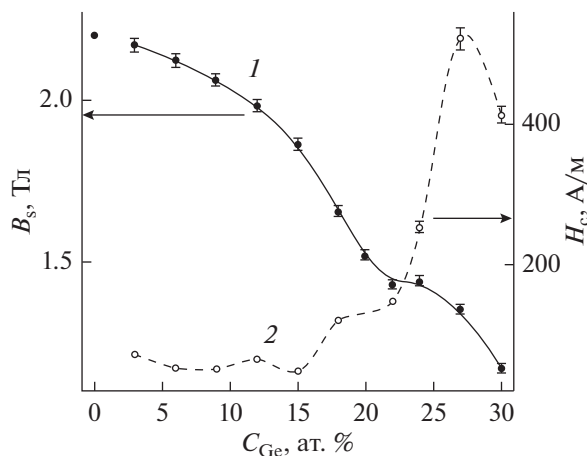


Рис. 3. Индукция насыщения (1) и коэрцитивная сила (2) дисковых образцов Fe–Ge в зависимости от содержания германия. Индукция насыщения чистого α -железа взята из [27].

жении коэрцитивной силы и увеличении остаточной индукции. Если в процессе ТМО прилагали знакопеременное магнитное поле, то после обработки доменная структура становится дестабилизированной, что облегчает дальнейшее намагничивание и перемагничивание и приводит опять же к снижению коэрцитивной силы и увеличению остаточной индукции.

На рис. 4 представлены петли гистерезиса образцов сплавов, содержащих 6, 12, 18 и 22 ат. % германия, после обработок ТО (1) и ТМО в постоянном магнитном поле (2). На вставках для наглядности показано изменение индукции в средней части петель гистерезиса, в интервале напряженности намагничивающего поля от -200 до $+200$ А/м, в котором определяются параметры H_c и B_r . Максимальная индукция B_{max} измерена в максимальном поле ± 2.4 кА/м. Значения параметров B_{max} , B_r и H_c при различных концентрациях Ge приведены в табл. 1. После ТО (1) или в исходном состоянии при увеличении концентрации Ge от 3 до 15 ат. % происходит сужение петли гистерезиса, и, соответственно, коэрцитивная сила уменьшается с 46 до 33 А/м. При дальнейшем увеличении содержания Ge петля расширяется и коэрцитивная сила увеличивается до 235 А/м при 22 ат. % Ge. В то же время наблюдается постепенное уменьшение максимальной индукции B_{max} , которое ускоряется после 18 ат. % Ge. Во всем диапазоне концентрации германия от 3 до 22 ат. % максимальная индукция B_{max} снижается от 1.43 до 0.30 Тл, остаточная намагниченность — от 0.82 до 0.03 Тл.

Сравнивая форму и параметры петель магнитного гистерезиса после ТО и ТМО (рис. 4 и табл. 1), можно видеть, что после ТМО циркулирующее

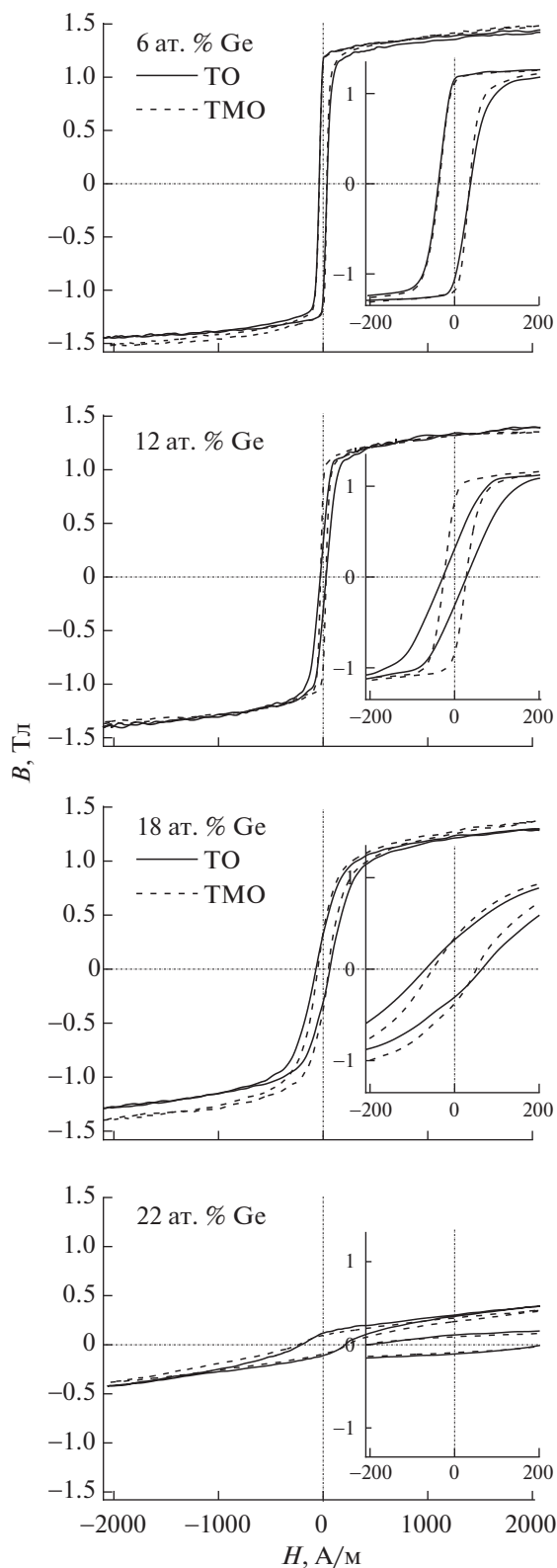


Рис. 4. Петли гистерезиса кольцевых образцов сплава Fe–Ge, содержащих 6, 12, 18 и 22 ат. % Ge, после обработки (1) – ТО и (2) – ТМО в постоянном магнитном поле.

перемагничивание в кольцевых образцах облегчается, петли становятся более узкими и более прямоугольными. Коэрцитивная сила H_c уменьшается в диапазоне концентраций германия от 6 до 18 ат. %, а остаточная индукция B_r увеличивается при 12–18 ат. % Ge. Следовательно, в результате ТМО в образцах сплавов при этих концентрациях наводится магнитная анизотропия, ось которой направлена вдоль кольца. При этом максимальная эффективность ТМО в постоянном магнитном поле наблюдается при 12 ат. % Ge.

Сравнивая представленные данные для Fe–Ge с полученными ранее для сплава Fe–Ga [16], можно выделить похожие тенденции. В обоих случаях при увеличении содержания легирующего элемента наблюдается снижение индукции насыщения и остаточной намагниченности. Концентрационная зависимость коэрцитивной силы для обоих сплавов имеет минимум. Так, для Fe–Ga минимум H_c в исходном состоянии наблюдается при 6–12 ат. % Ga [15], а для Fe–Ge – при 9–15 ат. % Ge (табл. 1).

Наибольшее уменьшение коэрцитивной силы H_c после ТМО наблюдается для сплавов с концентрации легирующего элемента 12–18 ат. % как в случае Fe–Ge, так и Fe–Ga. Однако уменьшение величины H_c после ТМО существенно отличается: для Fe–Ge это 22–26% (см. табл. 1), для Fe–Ga – 140–640% [16].

Об эффективности ТМО также можно судить по поведению остаточной намагниченности. Для Fe–Ge наибольшее изменение B_r после ТМО наблюдали при 12 ат. % Ge – увеличение на 115% (табл. 1). Для Fe–Ga изменение B_r гораздо больше, и после ТМО для 9, 12, 15 ат. % Ga составило 120, 270, 1220% [16], соответственно.

На кольцевых образцах сплавов Fe–Ge также исследовали изменение магнитных свойств после ТМО в знакопеременном поле. На рис. 5 представлены петли гистерезиса, полученные на образцах всех составов после ТО (1) и обработки в переменном магнитном поле (3). Наибольшее изменение магнитных свойств после ТМО в переменном магнитном поле имеет место в образце сплава, содержащем 12 ат. % Ge. Параметры, характеризующие петли гистерезиса после обработки сплавов Fe–Ge в знакопеременном поле при различных концентрациях Ge, приведены в табл. 2. Видно, что наибольшие изменения магнитных свойств наблюдается в этом случае для сплава при концентрации 12 ат. % Ge.

Как и в случае ТМО в постоянном магнитном поле, наибольшее снижение H_c наблюдается при 9–12 ат. % Ge и составляет 19–46%. Наибольшее увеличение остаточной намагниченности, 46%, приходится на 12 ат. % Ge. По данным табл. 1 и 2 построены концентрационные зависимости эф-

Таблица 1. Основные магнитные характеристики: $B_{\max}$, B_r и H_c и эффективность ТМО в постоянном магнитном поле для кольцевых образцов сплава Fe—Ge в зависимости от содержания германия

Ge, ат. %	$B_{\max}$, Тл			B_r , Тл			H_c , А/м		
	(1)	(2)	$\Delta B_{\max}$, %	(1)	(2)	ΔB_r , %	(1)	(2)	ΔH_c , %
3	1.43	1.40	–2	0.82	0.86	5	46	46	0.0
6	1.45	1.48	2	1.17	1.19	2	40	35	–12
9	1.43	1.41	–2	0.89	0.88	–1	33	29	–12
12	1.37	1.36	–1	0.35	0.76	115	34	25	–26
15	1.31	1.37	4	0.71	0.79	12	35	29	–17
18	1.30	1.46	13	0.31	0.37	17	67	52	–22
20	0.56	0.58	3	0.13	0.14	4	115	117	2
22	0.30	0.38	24	0.06	0.08	30	235	223	–5

Таблица 2. Основные магнитные характеристики: $B_{\max}$, B_r и H_c и эффективность ТМО в переменном магнитном поле для кольцевых образцов сплава Fe—Ge в зависимости от содержания германия

Ge, ат. %	$B_{\max}$, Тл			B_r , Тл			H_c , А/м		
	(1)	(3)	$\Delta B_{\max}$, %	(1)	(3)	ΔB_r , %	(1)	(3)	ΔH_c , %
3	1.40	1.26	–10	0.77	0.76	–1	36	35	–3
6	1.34	1.34	0	0.87	0.89	2	33	29	–12
9	1.51	1.54	2	0.95	1.04	10	29	23	–21
12	1.29	1.21	6	0.30	0.43	46	33	18	–46
15	1.24	1.20	4	0.66	0.72	18	19	29	–16
18	1.16	1.17	0	0.28	0.30	7	67	54	–19
20	0.60	0.56	–6	0.11	0.13	14	111	120	8
22	0.41	0.35	–16	0.08	0.05	–35	199	181	–9

эффективности ТМО в постоянном и переменном магнитных полях, приведенные на рис. 6 и 7. Относительное изменение H_c и B_r имеет куполообразный вид, и наибольшая эффективность ТМО как в постоянном, так и в переменном полях приходится на состав Fe—12 ат. % Ge.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С целью выяснения влияния ТМО на магнитные и магнитоупругие свойства сплава Fe—Ge исследована концентрационная зависимость процессов намагничивания и перемагничивания в широком интервале концентрации германия.

Измерены предельные (3–30 ат. % Ge) и частные (3–22 ат. % Ge) петли магнитного гистерезиса (зависимости индукции от напряженности приложенного внешнего поля) сплавов, предварительно подвергнутых трем обработкам: ТО, ТМО в постоянном и переменном магнитном поле.

Определены параметры петель магнитного гистерезиса: коэрцитивная сила H_c , максимальная $B_{\max}$ и остаточная B_r индукция. Следующая после-

довательность термических обработок и измерений была реализована. После ТО (1) измеряли магнитные характеристики образцов сплавов, затем на этих же образцах проводили ТМО в постоянном (2) или переменном (3) магнитном поле, после чего снова измеряли магнитные характеристики.

Установлено, что $B_{\max}$ сплава монотонно уменьшается по мере уменьшения содержания железа, при этом уменьшение $B_{\max}$ значительно ускоряется после 18 ат. % Ge. Одновременно H_c медленно уменьшается в диапазоне концентраций от 3 до 15 ат. % Ge и резко растет после 15 ат. % Ge, при концентрации, которая соответствует границе области фазы $D0_3$ на фазовой диаграмме.

ТМО как в постоянном, так и в переменном магнитном поле оказывает влияние на магнитные свойства образцов сплавов, содержащих 9–18 ат. % Ge. В кольцах индуцируется (наводится) магнитная анизотропия с циркулирующим в кольце направлением анизотропии. При перемагничивании вдоль кольца частные петли магнитного гистерезиса становятся более узкими и более вертикаль-

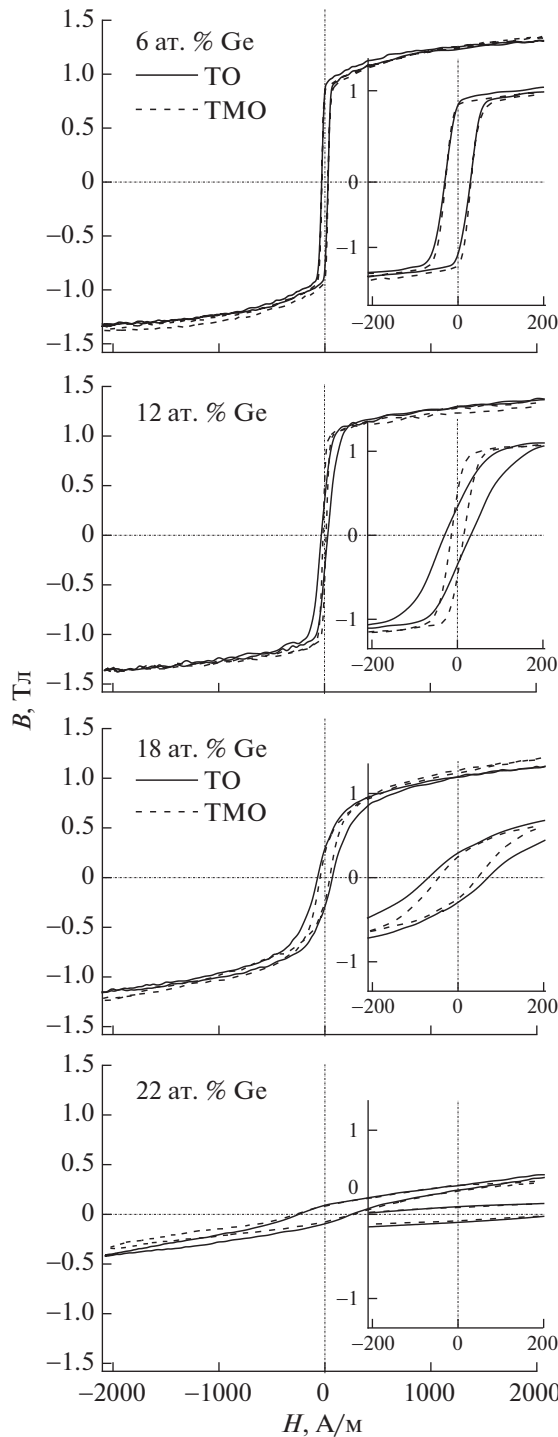


Рис. 5. Петли гистерезиса кольцевых образцов сплава Fe–Ge, содержащих 6, 12, 18 и 22 ат. % Ge, после обработки (1) – ТО и (3) – ТМО в переменном магнитном поле.

ными, что соответствует снижению коэрцитивной силы и увеличению остаточной индукции. Наибольшее снижение H_c (19–46%) наблюдается при 9–18 ат. % Ge, а наибольшее увеличение остаточной намагниченности (46%), приходится

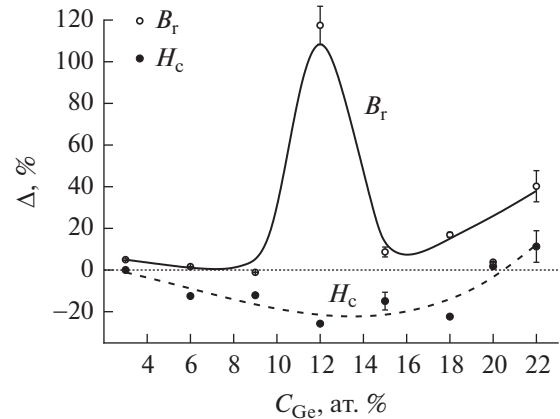


Рис. 6. Концентрационная зависимость эффективности ТМО в постоянном магнитном поле.

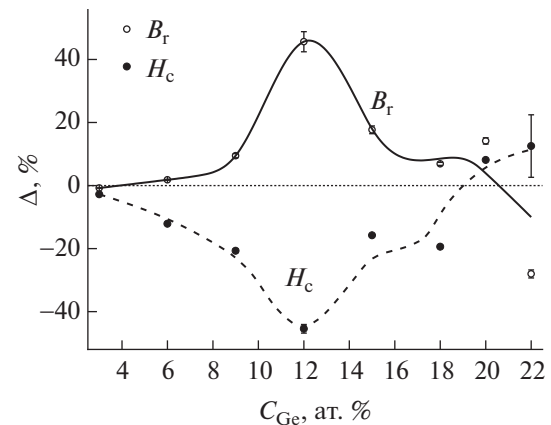


Рис. 7. Концентрационная зависимость эффективности ТМО в переменном магнитном поле.

на 12 ат. % Ge. Относительное изменение H_c и B_r имеет куполообразный вид, наибольшая эффективность ТМО как в постоянном, так и с переменном полях приходится на состав Fe–12 ат. % Ge.

Эффективность ТМО, которую оцениваем по наибольшим изменениям B_r и H_c в результате ТМО, имеет резкий подъем, который начинается в области неупорядоченного твердого раствора (в α -фазе) при 9 ат. % Ge, а положение максимума при концентрации германия 12 ат. % соответствует границе $\alpha + \alpha_1$ двухфазной области.

Резкий спад эффективности ТМО приходится на 15–18 ат. % Ge, что соответствует области фазы α_1 и косвенно указывает на негативную роль $D0_3$ упорядочения в формировании наведенной магнитной анизотропии в сплавах железа с германием. Точно такое же влияние $D0_3$ порядка на НМА ранее наблюдали в сплавах железа с кремнием, с алюминием и галлием. Максимальная эффективность ТМО наблюдается в сплавах Fe–Si при 8 ат. % Si

[15], в сплавах Fe–Ga при 15–18 ат. % Ga [16] и при 20–24 ат. % Al в сплавах Fe–Al [13]. Таким образом, сплавы Fe–Ge занимают промежуточное положение между сплавами железа с кремнием и галлием.

Согласно сформулированным в [19] представлениям, эффект ТМО обусловлен присутствием в сплаве и направленной ориентацией под действием магнитного поля анизотропных кластеров $B2$ -типа (или пар X–X атомов металлоида). Формирование таких кластеров было установлено методом рентгеноструктурного анализа в монокристаллах сплавов Fe–Si [20–22], Fe–Al [23], Fe–Ga [25, 26]. Эффективность ТМО нарастает с увеличением концентрации атомов металлоида и начинает снижаться по мере появления кластеров фазы $D0_3$. Сплав Fe–Ge занимает промежуточное положение между Fe–Si и Fe–Ga, в которых максимальная эффективность ТМО достигается при 8 ат. % (Fe–Si [15]), и при 15 ат. % (Fe–Ga [16]), то есть вблизи границы двухфазной области. С увеличением концентрации атомов металлоида эффективность ТМО уменьшается до нуля, потому что в сплаве формируется $D0_3$ дальний порядок, который замещает кластеры $B2$ и их становится недостаточно для обеспечения эффекта ТМО как в формировании анизотропного распределения атомов в сплаве, так и в наведении осевой анизотропии магнитных свойств. В сплавах с установившимся дальним порядком ТМО не может быть эффективной.

Наведение магнитной анизотропии при ТМО обусловлено диффузионными изменениями в атомной структуре магнитомягких сплавов железа, для активации которых необходимы повышенные, но не превосходящие точку Кюри температуры, магнитное поле и присутствие в достаточном количестве анизотропных кластеров $B2$. По-видимому, критическое соотношение объемов кластеров $B2$ и областей фазы $D0_3$ в каждом из сплавов железа с кремнием, алюминием, германием и галлием происходит при характерной для конкретного атома замещения концентрации.

Для более детального выяснения природы механизмов формирования большой магнестрикции в сплавах железа с германием, требуются дополнительные исследования магнитной доменной и атомной структуры, а также локальной атомной структуры и фазового состава сплавов в зависимости от концентрации и условий термической обработки, в том числе и от влияния ТМО.

Исследования проведены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-12-00179 <https://rscf.ru/project/22-12-00179/>, ИФМ УрО РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дружинин В.В. Магнитные свойства электротехнической стали. М.: Энергия, 1974. 240 с.
2. Зайкова В.А., Старцева И.Е., Филиппов Б.Н. Доменная структура и магнитные свойства электротехнических сталей. М.: Наука, 1992. 272 с.
3. Freitas A.S., de Albuquerque D.F., Fittipaldi I.P., Moreno N.O. Magnetic properties of Fe–Al for quenched diluted spin-1 Ising model // JMMM. 2014. V. 362. P. 226.
4. Wu D., Xing Q., McCallum R.W., Lograsso T.A. Magnetostriction of iron-germanium single crystals // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. P. 07B307.
5. Clark A.E., Hathaway K.B., Wun-Fogle M., Restorff J.B., Lograsso T.A., Keppens V.M., Petculescu G., Taylor R.A. Extraordinary Magnetoelasticity and Lattice Softening in bcc Fe–Ga Alloys // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. P. 8621–8623.
6. Massalaski T.B. Binary Alloy Phase Diagrams / 2nd ed. ASM International, Materials Park, OH. 1990. 3589 p.
7. Ikeda O., Kainuma R., Ohnuma I., Fukamichi K., Ishida K. Phase equilibria and stability of ordered b.c.c. phases in the Fe-rich portion of the Fe–Ga system // J. Alloys Compd. 2002. V. 347. P. 198–205.
8. Okamoto H. Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys / 2nd ed. ASM International, Materials Park, OH. 1993. 855 p.
9. Turtelli R.S., Nunes C.B., Teixeira L.C., Grössinger R., Suzuki P.A., Barbatti C. Magnetostriction of polycrystalline Fe–Ge alloys // J. Alloy. Compd. 2009. V. 471. P. 52–55.
10. Cao J.X., Zhang Y.N., Ouyang W.J., Wu R.Q. Large magnetostriction of $\text{Fe}_{1-x}\text{Ge}_x$ and its electronic origin: Density functional study // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. № 10. P. 104414.
11. Лесник А.Г. Наведенная магнитная анизотропия. Киев: Наукова думка, 1976. 163 с.
12. Кекало И.Б., Самарин Б.А. Физическое металловедение прецизионных сплавов. Сплавы с особыми магнитными свойствами / Учебник для вузов. М.: Металлургия, 1989. 496 с.
13. Sugihara M. On the effect of heat treatment in a magnetic field on magnetic properties of iron–aluminium alloys // J. Phys. Soc. Jpn. 1969. V. 15. P. 1456–1460.
14. Steinert J. Induced Uniaxial Magnetic Anisotropy of Fe–Al Alloys at Low Concentrations // Phys. Stat. Sol. 1967. V. 21. K13–K15.
15. Forsch K. Diffusionsanisotropie in Eisen–Silizium–Legierungen // Phys. Stat. Sol. 1970. V. 42. P. 329–344.
16. Лукишина В.А., Шишкин Д.А., Кузнецов А.Р., Еришов Н.В., Горностырев Ю.Н. Влияние отжига в постоянном магнитном поле на магнитные свойства сплавов железо–галлий // ФТТ. 2020. Т. 62. № 10. С. 1578–1586.
17. Néel L. Anisotropie magnétique superficielle et surstructures d'orientation // J. Phys.–Paris 1954. V. 15. P. 225–239.
18. Taniguchi S., Yamamoto M. A note on a theory of the uniaxial ferromagnetic anisotropy induced by cold work or by magnetic annealing in cubic solid solutions // Sci. rep. Res. Tohoku A. 1954. V. 6. P. 330–332.

19. *Chernenkov Yu.P., Ershov N.V., Lukshina V.A., Fedorov V.I., Sokolov B.K.* An X-ray diffraction study of the short-range ordering in the soft-magnetic Fe–Si alloys with induced magnetic anisotropy // *Physica B*. 2007. V. 396. P. 220–230.
20. *Горбатов О.И., Кузнецов А.Р., Горностырев Ю.Н., Рубан А.В., Ершов Н.В., Лушкина В.А., Черненко Ю.П., Федоров В.И.* Роль магнетизма в формировании ближнего порядка в сплавах железо–кремний // *ЖЭТФ*. 2011. Т. 139. № 5. С. 969–982.
21. *Черненко Ю.П., Федоров В.И., Лушкина В.А., Соколов Б.К., Ершов Н.В.* Ближний порядок в монокристаллах α -Fe–Si // *ФММ*. 2001. Т. 92. № 2. С. 95–100.
22. *Ершов Н.В., Черненко Ю.П., Лушкина В.А., Федоров В.И.* Структура сплавов α -FeSi с 8 и 10 ат. % кремния // *ФТТ*. 2012. Т. 54. № 9. С. 1813–1819.
23. *Ершов Н.В., Черненко Ю.П., Лушкина В.А., Смирнов О.П.* Ближний порядок в магнитомягком сплаве α -FeAl // *ФТТ*. 2018. Т. 60. № 9. С. 1619–1631.
24. *Черненко Ю.П., Ершов Н.В., Лушкина В.А.* Обнаружение новой фазы типа B1 в монокристаллах магнитомягких сплавов Fe–Al и Fe–Ga // *ФТТ*. 2019. Т. 61. № 11. С. 2000–2008.
25. *Черненко Ю.П., Ершов Н.В., Лушкина В.А.* Влияние отжига в ферромагнитном состоянии на структуру сплава железа с 18 ат. % галлия // *ФТТ*. 2019. Т. 61. № 1. С. 12–21.
26. *Черненко Ю.П., Ершов Н.В., Горностырев Ю.Н., Лушкина В.А., Смирнов О.П., Шишкин Д.А.* Рентгеноструктурный анализ ближнего порядка в твердых растворах железо–галлий // *ФММ*. 2022. Т. 123. № 10. С. 1054–1062.
27. *Бозорт Р.* Ферромагнетизм. М.: ИЛ, 1956. 784 с.
28. *Kanematsu K., Ohoyama T.* Magnetic and X-Ray Studies of Iron-Germanium System II. Phase Diagram and Magnetism of Each Phase // *J. Phys. Soc. Jpn.* V. 20. P. 236–242.
29. *Khmelevska T., Khmelevskiy S., Ruban A.V., Mohn P.* Magnetism and origin of non-monotonous concentration dependence of the bulk modulus in Fe-rich alloys with Si, Ge and Sn: a first-principles study // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2006. V. 18. P. 6677–6689.

Effect of Field Annealing on Magnetic Properties of Magnetic Soft Iron–Germanium Alloys

V. A. Lukshina¹, A. V. Timofeeva¹, D. A. Shishkin^{1, 2}, Yu. N. Gornostyrev¹, and N. V. Ershov^{1, *}

¹Miheev Institute of Metal Physic, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia

²Ural Federal University Named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620002 Russia

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

Abstract—The concentration dependence of the magnetic properties of iron–germanium alloys before and after thermomagnetic treatment, which represents an annealing of alloy samples in the ferromagnetic state in a permanent or alternating magnetic field (magnetic field annealing – MFA), has been investigated. It is shown that before MFA, with an increase in the germanium content in the range of 3–30 at % Ge, the coercive force increases and the residual induction decreases. As a result of thermomagnetic treatment, in the alloy samples magnetic anisotropy is induced: the magnetic hysteresis loops become narrower, the residual induction increases, and the coercive force decreases. Thermomagnetic treatment is effective for Fe–Ge alloys with a germanium content from 6 to 18 at %, and its highest efficiency is observed at 12 at % Ge. Features of the structural state of iron–germanium alloys and their role in the formation of magnetic properties during annealing in a magnetic field are discussed.

Keywords: soft magnetic Fe–Ge alloy, magnetic field annealing, magnetic properties, induced magnetic anisotropy

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.624

АНОМАЛЬНАЯ МАГНИТНАЯ ВЯЗКОСТЬ В СПЛАВАХ (Sm,Zr)Fe₁₁Ti СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ThMn₁₂

© 2023 г. Д. С. Незнахин^{а, *}, А. С. Волегов^а, В. Е. Мальцева^а, С. В. Андреев^а^аУральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: D.S.Neznakhin@urfu.ru

Поступила в редакцию 04.05.2023 г.

После доработки 07.08.2023 г.

Принята к публикации 19.09.2023 г.

Исследованы магнитные свойства микрокристаллических сплавов Sm_{1-x}Zr_xFe₁₁Ti ($x = 0, 0.1, 0.2$) со структурой типа ThMn₁₂. В области низких температур (2–4 К) на петлях магнитного гистерезиса обнаружены необратимые скачки намагниченности. Они носят случайный характер как по величине магнитного поля, в котором они происходят, так и по амплитуде, и не зависят от химического состава. Для каждого сплава существует своя температура отжига, выше которой в отожженных сплавах скачки намагниченности не наблюдаются при низких температурах. Исследована магнитная вязкость сплава Sm_{0.9}Zr_{0.1}Fe₁₁Ti при температурах 2–4 К, отожженного при 700°С. Обнаружено, что коэффициент магнитной вязкости имеет разрыв в поле скачка намагниченности. Данное поведение объясняется термическими процессами, происходящими при перемагничивании сплава через скачок намагниченности.

Ключевые слова: необратимое перемагничивание, скачки намагниченности, аномальная магнитная вязкость, отрицательная магнитная вязкость, фаза типа ThMn₁₂

DOI: 10.31857/S0015323023600727, EDN: GGOETV

1. ВВЕДЕНИЕ

Магнитная релаксация, или магнитное последствие, наблюдается во всех магнитных материалах [1–4]. Она позволяет лучше понять процессы перемагничивания, особенно в области коэрцитивной силы. Магнитное последствие в случае набора времен релаксации описывается уравнением:

$$M(t) = M_0 - S \ln(t - t_0), \quad (1)$$

где M_0 — намагниченность в момент установления заданной напряженности магнитного поля, S — коэффициент магнитной вязкости, t_0 — время установления магнитного поля. Как правило, зависимость $S(H)$ имеет максимум в районе коэрцитивной силы, и в зависимости от особенностей перемагничивания пик может иметь разную ширину. Связано это с термоактивационными процессами перемагничивания. Однако существует ряд работ, в которых показана аномалия в поведении магнитной вязкости [5–10].

Так, в работах [5–8] показано немонотонное изменение намагниченности с течением времени. Немонотонные зависимости получены при измерении на кривых возврата в отрицательном магнитном поле после приложения размагничивающего поля, равного релаксационной коэрци-

тивной силе. Данную особенность удалось объяснить с использованием модели Прейзаха. Авторы утверждают, что немонотонная зависимость является универсальной особенностью двухстадийного процесса перемагничивания в ферромагнитных материалах, а его наблюдение зависит от ключевых свойств материала и условий эксперимента. В работе [9] авторы рассматривают перемагничивание обменно-связанного композита α -(Fe,Co)/(Nd,Pr)₂Fe₁₄B под действием различных магнитных полей. Изменяя приложенное магнитное поле по различным протоколам во время процесса перемагничивания, было обнаружено, что при достаточно большом изменении поля возникает эффект памяти намагниченности, что сильно сказывается на релаксационных кривых. Механизм этого явления обусловлен распределением энергетического барьера для перемагничивания частиц обменно-связанного композита. В работе [10] установлено, что коэффициент магнитной вязкости S сильно зависит от необратимой намагниченности. В области интенсивного перемагничивания S меняет свой знак с положительного на отрицательный на частных петлях гистерезиса.

В настоящей работе выполнены исследования магнитной вязкости сплавов Sm_{1-x}Zr_xFe₁₁Ti ($x =$

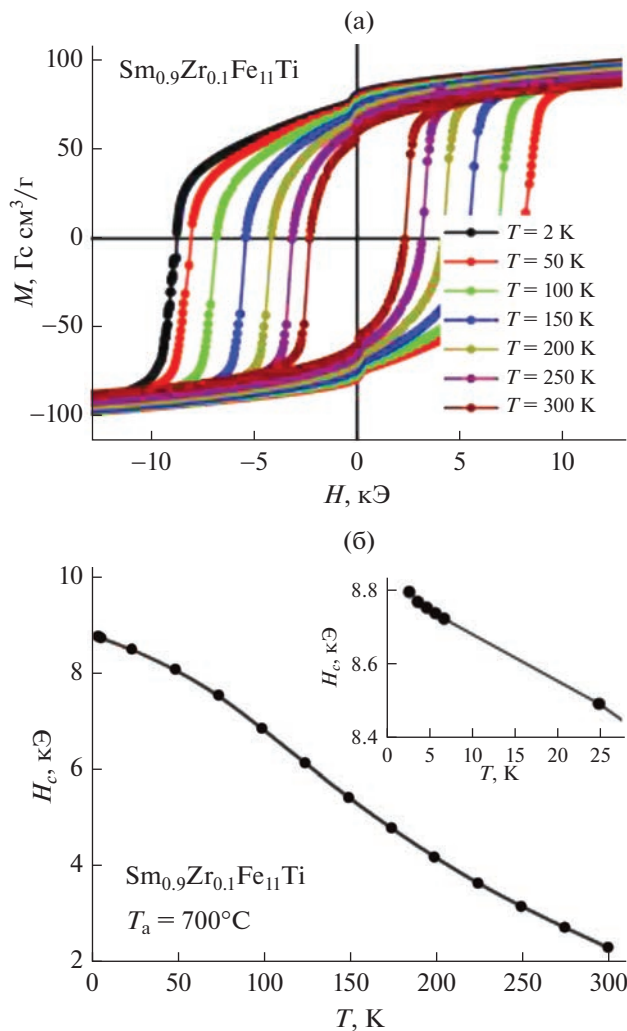


Рис. 1. Петли магнитного гистерезиса (а) и температурная зависимость величины коэрцитивной силы (б) сплава $\text{Sm}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Fe}_{11}\text{Ti}$, отожженного при 700°C .

$= 0, 0.1, 0.2)$ со структурой типа ThMn_{12} в условиях низких температур ввиду повышенного интереса к постоянным магнитам с уменьшенным содержанием редкоземельных металлов [11–13].

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования выбраны быстрозакаленные сплавы $\text{Sm}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_{11}\text{Ti}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$), отожженные при температурах 600 – 1000°C . Особенности синтеза и результаты детального исследования микроструктуры отожженных сплавов приведены в работах [14, 15].

Измерения петель магнитного гистерезиса проводили на измерительной установке PPMS DynaCool T9 с опцией вибрационного магнитометра с напряженностью магнитного поля до

90 кЭ в температурном интервале 2 – 300 К. Скорость развертывания магнитного поля варьировали от 10 до 200 Э/с. Измерения магнитной вязкости выполнены на магнитоизмерительной установке MPMS XL 7 ЕС с напряженностью магнитного поля до 70 кЭ. В отличие от PPMS DynaCool, в MPMS сверхпроводящий соленоид может использоваться в электрически замкнутом режиме, при котором нестабильность напряженности магнитного поля не превышает 0.1 Э. Для установки магнитного поля использовали режим No Overshoot. В этом случае магнитное поле изменяли до указанного в программе измерений значения, после чего происходила стабилизация магнитного поля посредством отключения сверхпроводящего соленоида от источника тока. Время между установкой магнитного поля и получением первого измеренного значения магнитного момента не превышало 20 с. Измерения временных зависимостей намагниченности для определения магнитной вязкости проводили следующим образом. Образец намагничивали в магнитном поле напряженностью 70 кЭ. Затем размагничивали до магнитного поля, близкого к значению коэрцитивной силы. После этого, магнитное поле меняли в интервале от -8 до -10 кЭ с шагом -25 Э и при каждом значении поля в течение 30 мин измеряли намагниченность.

3. НЕОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ

Сплавы $\text{Sm}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_{11}\text{Ti}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$), отожженные при температурах 600 – 1000°C , имеют невысокие значения коэрцитивной силы и в то же время демонстрируют высокую восприимчивость на предельной петле гистерезиса при размагничивающих полях, чуть превышающих коэрцитивную силу, при различных температурах. На рис. 1а в качестве примера представлены петли магнитного гистерезиса сплава $\text{Sm}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Fe}_{11}\text{Ti}$, отожженного при $T_a = 700^\circ\text{C}$. В области малых магнитных полей на кривых размагничивания наблюдается незначительный перегиб во всем диапазоне температур измерений петель магнитного гистерезиса. Этот перегиб связан с наличием магнитомягкой фазы $\alpha\text{-Fe}$, его наблюдали ранее при комнатной температуре во всех исследуемых сплавах [14, 15].

Коэрцитивная сила сплава $\text{Sm}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Fe}_{11}\text{Ti}$ (рис. 1б) возрастает с уменьшением температуры. Зависимость $H_c(T)$ сплавов всех составов и температур отжига имеет схожий характер. В области низких температур отсутствует резкое снижение коэрцитивной силы, которое могло бы свидетельствовать об особенностях перемангничивания.

Тем не менее измерение зависимостей $M(H)$ в диапазоне температур от 2 до 8 К позволило обнаружить низкотемпературные скачки намагниченности, подобные скачкам намагниченности на предельных петлях гистерезиса как микрокристаллических сплавов на основе фаз Nd₂Fe₁₄B [16, 17], Sm(Co,Cu)₅ [18] и Sm₂Co₁₇ [19], так и нанокристаллических сплавов на основе фазы Nd₂Fe₁₄B [20]. На рис. 2 представлены фрагменты предельных кривых размагничивания сплавов Sm_{1-x}Zr_xFe₁₁Ti ($x = 0, 0.1, 0.2$), отожженных при различных температурах. При этом, чем меньше скорость развертывания магнитного поля, тем более резко происходит изменение намагниченности при перемагничивании скачком. Подобный результат наблюдали в соединении Sm₂Co₁₇ в работе [19]. Далее представлены результаты измерения при скорости изменения магнитного поля 100 Э/с, так как именно при этой скорости скачки еще достаточно четко различимы, но в то же время само измерение происходит за приемлемое время. Для удобства результаты представлены в относительных единицах намагниченности.

Для сплава SmFe₁₁Ti (рис. 2а), отожженного при 600°C, скачки намагниченности наблюдаются на кривых размагничивания при температурах 2–4 К; при $T_a = 700^\circ\text{C}$ скачки наблюдаются при 2 и 3 К; в случае сплавов, отожженных выше 800°C скачки не наблюдаются. Как видно, критическая температура, при которой могут наблюдаться скачки намагниченности на предельных петлях гистерезиса сплавов после отжига, снижается при увеличении T_a . Подобная ситуация наблюдается для составов Sm_{1-x}Zr_xFe₁₁Ti с $x = 0.1$ и 0.2: скачки наблюдаются только при температуре 2 К для сплава Sm_{0.9}Zr_{0.1}Fe₁₁Ti, отожженного при температуре меньше 800°C, и сплава Sm_{0.8}Zr_{0.2}Fe₁₁Ti, отожженного при $T_a < 700^\circ\text{C}$. При более высоких температурах отжига петли гистерезиса становятся гладкими.

Согласно данным работ [14, 15] при изменении температуры отжига происходит изменение размера кристаллитов, но не фазового состава. Поэтому можно предположить, что на формирование скачков перемагничивания существенное влияние оказывает механизм перемагничивания.

В ходе измерений кривых размагничивания обнаружено, что сплав Sm_{0.9}Zr_{0.1}Fe₁₁Ti с температурой отжига $T_a = 700^\circ\text{C}$ обладает наиболее выраженными низкотемпературными скачками намагниченности при скорости развертывания магнитного поля не более 100 Э/с. Эти скачки намагниченности происходят в очень узком поле интервале, шириной примерно 1 кЭ. Согласно данным [15], соединение Sm_{0.9}Zr_{0.1}Fe₁₁Ti

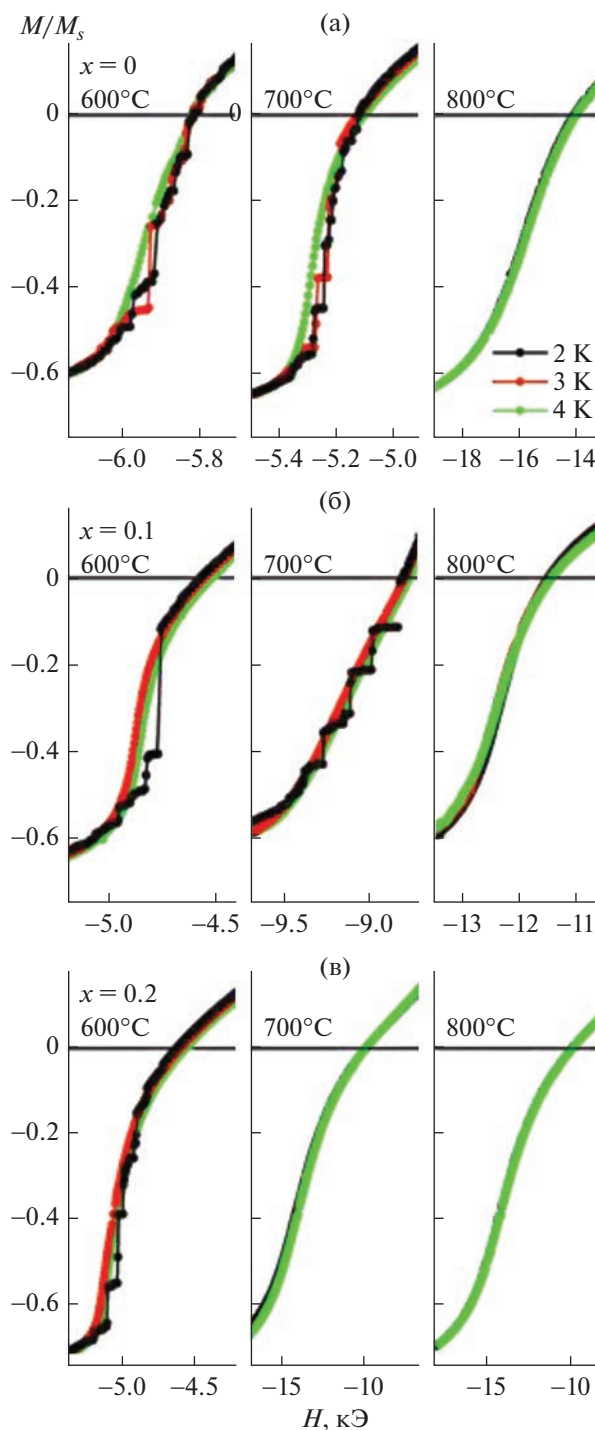


Рис. 2. Фрагменты кривых размагничивания, измеренных при температуре 2–4 К, сплавов Sm_{1-x}Zr_xFe₁₁Ti, отожженных при различных температурах.

имеет меньше примесных фаз в сравнении со сплавами SmFe₁₁Ti и Sm_{0.8}Zr_{0.2}Fe₁₁Ti, отожженных при температурах 600–1000°C. Поэтому в дальнейшем именно на образце состава Sm_{0.9}Zr_{0.1}Fe₁₁Ti, отожженного при 700°C, производили измерения магнитной вязкости.

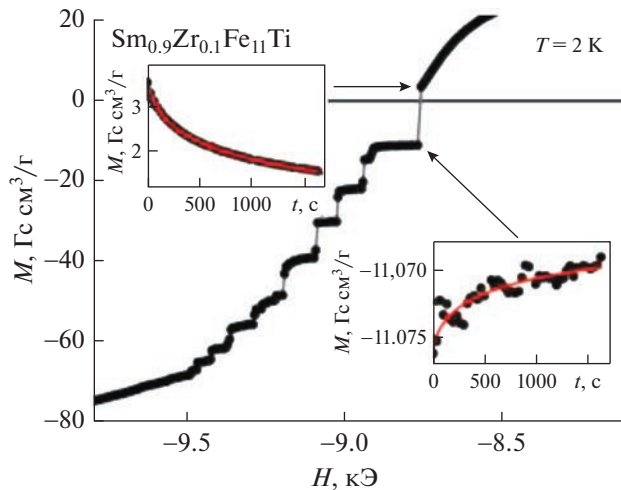


Рис. 3. Участок кривой размагничивания сплава $\text{Sm}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Fe}_{11}\text{Ti}$, $T_a = 700^\circ\text{C}$ при $T = 2\text{ K}$. На вставках представлена зависимость удельной намагниченности от времени в поле $H = 8750\text{ Э}$ до низкотемпературного скачка намагниченности и в поле $H = 8775\text{ Э}$ после низкотемпературного скачка намагниченности.

4. МАГНИТНАЯ ВЯЗКОСТЬ

Измерения зависимости удельной намагниченности от времени сплава $\text{Sm}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Fe}_{11}\text{Ti}$, отожженного при 700°C , выполнены при температурах 2–4 K. Типичный вид зависимостей $M(t)$ до скачка намагниченности и после представлен на рис. 3. Зависимости $M(t)$ были аппроксимированы в соответствии с соотношением (1) при последовательном увеличении напряженности магнитного поля. Как видно, характер кривой резко меняется, что вызывает изменение знака S .

Зависимость M_0 от напряженности внешнего магнитного поля (рис. 4а) подобна кривой размагничивания, представленной на рис. 3.

На рис. 4б представлена зависимость коэффициента магнитной вязкости S от напряженности внешнего магнитного поля, определенная при различных температурах. При температурах 3 K и выше коэффициент S имеет постоянный знак и характерную зависимость с максимумом. Такое поведение аналогично магнитной вязкости в магнитотвердых материалах, например, на основе фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [1]. Зависимость $S(H)$ имеет широкий пик, что связано с дисперсией коэрцитивности в отдельных зернах магнитотвердого материала [21].

Зависимость $S(H)$ кардинально меняется при температуре 2 K (рис. 4б): после каждого скачка намагниченности происходит изменение коэффициента S вплоть до смены знака (рис. 4в). Причина заключается в том, что значительное изменение намагниченности (перемангничивание до четверти объема образца) при постоянном внеш-

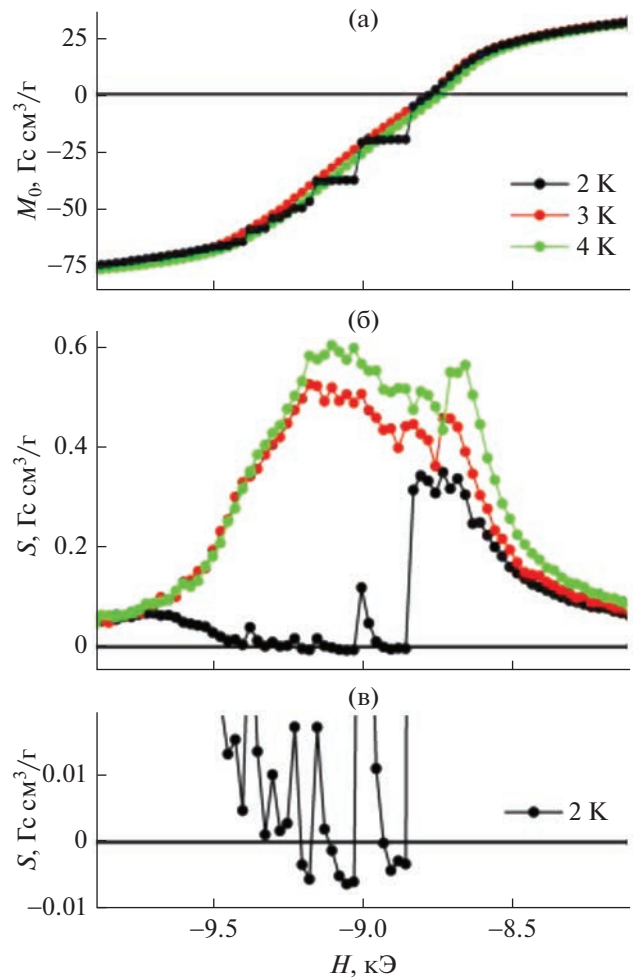


Рис. 4. Зависимость M_0 (а) и магнитной вязкости S (б) от напряженности магнитного поля. Увеличенная область зависимости $S(H)$ (в).

нем магнитном поле сопровождается резким уменьшением внутреннего магнитного поля. Такое уменьшение поля вызывает увеличение энергетического барьера между противоположными ориентациями намагниченности. Тепловая энергия становится недостаточной для преодоления энергетического барьера, в результате чего коэффициент магнитной вязкости уменьшается практически до нуля. Отрицательное значение коэффициента магнитной вязкости может быть обусловлено особенностями процессов перемангничивания образца во время скачка и требует дополнительных исследований.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы необратимые процессы перемангничивания в микрокристаллических сплавах $\text{Sm}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_{11}\text{Ti}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$) на основе фазы типа ThMn_{12} .

Впервые обнаружены низкотемпературные скачки намагниченности на магнитотвердом материале со структурой типа ThMn₁₂. Критическая температура их появления составляет 2–4 К в зависимости от состава и размера кристаллитов, который зависит от температуры отжига.

Проведены исследования магнитной вязкости в широком интервале магнитных полей в области коэрцитивной силы на соединении Sm_{0,9}Zr_{0,1}Fe₁₁Ti, отожженного при 700°C, в области необратимых скачков намагниченности. Обнаружено, что при переходе через скачок намагниченности коэффициент магнитной вязкости меняет свой знак, что, по-видимому, обусловлено суперпозицией действия магнитного поля и нагрева образца, вызванного скачкообразным изменением намагниченности.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-72-10104, <https://rscf.ru/project/21-72-10104/>, ФГАОУВО Уральский федеральный университет, Свердловская обл.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Givord D., Lienard A., Tenaud P., Viadieu T. Magnetic viscosity in Nd–Fe–B sintered magnets // J. Magn. Magn. Mater. 1987. V. 67. P. L281–L285.
2. Calvo-de La Rosa J., Danilyuk A.L., Komissarov I.V., Prischepa S.L., Tejada J. Magnetic Relaxation Experiments in CNT-Based Magnetic Nanocomposite // J. Supercond. Nov. Magn. 2019. V. 32. P. 3329–3337.
3. Volegova E.A., Andreev S.V., Selezneva N.V., Urzhumtsev A.N., Volegov A.S. Effect of intergrain exchange interaction on magnetic viscosity of nanocrystalline isotropic NdFeB magnets // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1389. P. 012121.
4. Müller K.-H. Magnetic viscosity. Encyclopedia of Materials: Science and Technology. 2001. P. 4997–5004.
5. Collocott S.J., Dunlop J.B. Anomalous magnetic viscosity in the bulk-amorphous ferromagnet Nd₆₀Fe₂₀Co₁₀Al₁₀ // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 224420.
6. Collocott S.J., Dunlop J.B. Anomalous magnetic viscosity in the bulk amorphous ferromagnets Nd₆₀Fe₃₀Al₁₀ and Nd₆₀Fe₂₀Co₁₀Al₁₀ // J. Phys.: Conf. Ser. 2009. V. 144. P. 012059.
7. Collocott S.J., Dunlop J.B. The fluctuation field and anomalous magnetic viscosity in commercial NdFeB alloys, AlNiCo and the bulk amorphous ferromagnets and // J. Magn. Magn. Mater. 2008. V. 320. P. 2089–2093.
8. Collocott S.J., Watterson P.A., Tan X.H., Xu H. The peak in anomalous magnetic viscosity // J. Magn. Magn. Mater. 2014. V. 360. P. 118–125.
9. Hai N.H., Chau N., Ngo D.T., Gam D.T.H. Anomalous magnetic viscosity in α -Fe(Co)/(Nd,Pr)₂Fe₁₄B exchange-spring magnet // J. Magn. Magn. Mater. 2011. V. 323. P. 3156–3161.
10. Wang L., Ding J., Li Y., Feng Y.P., Wang X.Z. Anomalous magnetic viscosity in bulk-amorphous materials // J. Magn. Magn. Mater. 1999. V. 206. P. 127–134.
11. Protasov A.V., Popov A.G., Volegov A.S., Gaviko V.S., Shitov A.V., Golovnya O.A. The Microstructure and Magnetic Properties of the Strip-Cast (Sm,Zr)(Fe,Co)_{10,3}Ti_{0,7} Alloy // Phys. Metals Metallogr. 2023. V. 124. № 1. P. 15–21.
12. Zhang J.S., Tang X., Bolyachkin A.S., Srinithi A.K., Ohkubo T., Sepehri-Amin H., Hono K. Microstructure and extrinsic magnetic properties of anisotropic Sm(Fe,Ti,V)₁₂-based sintered magnets // Acta Mater. 2022. V. 238. P. 118228.
13. Neznakhin D.S., Maltseva V.E., Andreev S.V., Selezneva N.V., Patrakov E.I., Golovnia O.A., Volegov A.S. Phase composition and magnetic properties of (Sm,Zr)Fe₁₁Ti magnets produced by selective laser melting // J. Magn. Magn. Mater. 2022. V. 563. P. 169937.
14. Neznakhin D.S., Andreev S.V., Semkin M.A., Selezneva N.V., Volochaev M.N., Bolyachkin A.S., Kudrevatykh N.V., Volegov A.S. Structure and magnetic properties of (Sm_{0,9}Zr_{0,1})Fe₁₁Ti alloys with ThMn₁₂-type structure // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 484. P. 212–217.
15. Ryzhikhin I., Andreev S., Semkin M., Selezneva N., Volegov A., Kudrevatykh N. Structure and magnetic properties of (Sm_{1-x}Zr_x)Fe₁₁Ti (x = 0–0.2) alloys // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1389. P. 012117.
16. Otani Y., Coey J.M.D., Barbara B., Miyajima H., Chikazumi S., Uehara M. Anomalous demagnetization process at very low temperature in Nd-Fe-B magnets // J. Appl. Physics. 1990. V. 67. P. 4619–4621.
17. Baranov N.V., Sinitsyn E.V., Ignatyev E.A., Andreev S.V. Magnetization reversal of Nd–Fe–B sintered magnets at low temperatures // J. Magn. Magn. Mater. 1994. V. 130. P. 133.
18. Uehara M. Magnetization reversal in SmCo_{3,5}Cu_{1,5} single crystal and Sm(Co–Cu–Fe–Ti)_{6,8} sintered magnet at very low temperatures // J. Magn. Magn. Mater. 1983. V. 31. P. 1017.
19. Handstein A., Eckert D., Müller K.H., Wall B., Rodewald W. Jumps of magnetic polarization in Sm₂Co₁₇-based magnets // IEEE Trans. Magn. 1994. V. 30. № 2. P. 598–600.
20. Neznakhin D.S., Bolyachkin A.S., Volegov A.S., Markin P.E., Andreev S.V., Kudrevatykh N.V. Magnetization jumps in nanostructured Nd–Fe–B alloy at low temperatures // J. Magn. Magn. Mater. 2015. V. 377. P. 477–479.
21. Volegov A.S., Müller K.H., Bittner F., Mix T., Neznakhin D.S., Volegova E.A., Nenkov K., Schultz L., Woodcock T.G. Magnetic viscosity of L1₀ structured Mn–Ga and Mn–Al alloys // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 441. P. 750–756.

Anomalous Magnetic Viscosity in (Sm,Zr)Fe₁₁Ti Alloys with ThMn₁₂-Type Structure

D. S. Neznakhin^{1, *}, A. S. Volegov¹, V. E. Maltseva¹, and S. V. Andreev¹

¹*Ural Federal University Named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620002 Russia*

**e-mail: D.S.Neznakhin@urfu.ru*

Abstract—Magnetic properties of the microcrystalline Sm_{1-x}Zr_xFe₁₁Ti ($x = 0, 0.1, 0.2$) alloys with ThMn₁₂-type structure were investigated. Irreversible jumps of magnetization on major hysteresis loops at low temperatures (2–4 K) were found. The jumps are random either in the magnitude of the magnetic field in which they occur or in their amplitude, and are independent of the chemical composition. There is a specific annealing temperature for each alloy, above which magnetization jumps are not observed in annealed alloys at low temperatures. The magnetic viscosity of Sm_{0.9}Zr_{0.1}Fe₁₁Ti alloy annealed at 700°C was investigated at temperatures of 2–4 K. The magnetic viscosity coefficient has a discontinuity in the field of magnetization jump. This behavior is explained by thermal processes occurring during magnetization of the alloy through the magnetization jump.

Keywords: irreversible magnetization reversal, magnetization jumps, anomalous magnetic viscosity, negative magnetic viscosity, ThMn₁₂-type phase

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.715:539.89:539.25

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РЕОЛОГИЯ СХОЖДЕНИЯ ТОЛСТОСТЕННЫХ ОБОЛОЧЕК ИЗ Al–Mg СПЛАВА

© 2023 г. И. Г. Бродова^а, *, И. Г. Ширинкина^а, В. В. Астафьев^а, С. В. Балускин^б,
Г. В. Куликов^б, А. Ю. Симонов^б

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

^бФГУП “РФЯЦ–ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина”,
ул. Васильева, 13, а/я 245, Снежинск, Челябинская обл., 456770 Россия

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

Поступила в редакцию 18.07.2023 г.

После доработки 17.08.2023 г.

Принята к публикации 03.09.2023 г.

Рассмотрено деформационное поведение толстостенных полых цилиндрических оболочек из сплава АМг6 (Al–6.1% Mg–0.6% Mn–0.1% Ti–0.2% Si, мас. %), нагруженных по 8-ми точечной схеме инициирования накладного взрывчатого вещества (ВВ). Интенсивность взрывного нагружения регулировалась количеством ВВ. Установлено, что в зависимости от интенсивности воздействия и геометрических характеристик оболочек наблюдаются разные сценарии их схождения. Определены условия формирования откольных внутренних слоев, изучены эволюция структуры при высокоскоростной деформации вдоль радиуса и по длине оболочек и изменение твердости вдоль радиуса оболочек. Проведено рентгенографирование динамики процессов деформирования оболочек в разные промежутки времени. Определены скорости движения наружных и внутренних слоев оболочек и скорости их деформации при разном количестве ВВ.

Ключевые слова: алюминиевый сплав, оболочки, ударная волна, структура, микротвердость, упрочнение, рентгенографирование

DOI: 10.31857/S0015323023601332, **EDN:** CQRLKM

ВВЕДЕНИЕ

Исследование процесса схождения цилиндрических оболочек в условиях ударно-волнового нагружения является одним из активно развиваемых направлений физики ударных волн, позволяющих тестировать модели сдвиговой и откольной прочности металлических материалов [1–3], устанавливать зависимости между параметрами нагружения оболочек и их механическими свойствами [4, 5], изучать взаимосвязь между характеристиками ударно-волнового воздействия и особенностями высокоскоростного деформирования металлов и сплавов [6–8] и т.д.

Удобными модельными материалами для изучения особенностей деформирования под действием сжимающих ударно-волновых нагрузок являются алюминиевые сплавы [9, 10]. В частности, на примере изучения эволюции структуры цилиндрических оболочек из сплавов АМц (Al–Mn) и Д16 (Al–Cu–Mg), нагруженных методом скользящей детонации, показана связь между длительностью импульса ударной волны и реологией схождения оболочек [9]. Обнаружена зависимость полноты схождения под действием инерционно-

го высокоскоростного сжатия и чередования сформировавшихся структурных зон от состава сплава и его механических свойств. Например, при одинаковых условиях нагружения в оболочке из сплава Д16 формируются множественные отколы, она не сохраняет свою форму и разлетается на фрагменты, а оболочка из сплава АМц равномерно схлопывается в цилиндр. Известно, что при взрывном нагружении в оболочках могут образовываться множественные откольные разрушения [6, 9, 10–12]. Так, в [10] рассмотрены условия формирования отколов в тонкостенной оболочке из сплава АМг6 (Al–Mg), нагруженной методом скользящей детонации, в зависимости от интенсивности детонационной волны. Обнаружены морфологические и размерные отличия структурных составляющих в зонах откола.

Среди массива данных по физике ударных волн можно выделить экспериментальные работы, в которых процесс схлопывания непосредственно регистрируется с помощью методики импульсного многокадрового рентгенографирования или протонографирования [1, 2, 5, 13]. Они позволяют наглядно представить динамику сжог-

Таблица 1. Условия нагружения оболочек

№ оболочек	Толщина ВВ, мм	Тип и толщина прокладки, мм	Длина оболочек, мм
I	4	Бумага, 6	500
II	3	Песок + пластик, (5 + 2)	500
III	5	Пластик + песок + пластик, (1.5 + 7 + 1.5)	250

дения оболочек (шаров) и связать ее с эволюцией структурных и фазовых превращений при ударно-волновом нагружении. К настоящему времени таких работ явно недостаточно из-за нехватки уникального оборудования.

Цель данной работы — изучение динамики схождения полых цилиндрических оболочек из Al–Mg сплава АМг6 методом импульсной рентгенографии и исследование взаимосвязи структуры с параметрами ударно-волнового нагружения.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Цилиндрические оболочки из сплава АМг6 (Al–6.1% Mg–0.6% Mn–0.1% Ti–0.2% Si, мас. %) с внешним диаметром 60 мм, толщиной стенки 8 мм и длиной 500 и 250 мм нагружали методом детонации равномерно расположенного на наруж-

ной поверхности оболочки накладного взрывчатого вещества (ВВ), инициированного в 8 точках. Интенсивность взрывного нагружения регулировалась толщиной ВВ и наличием прокладок, образующих защитный слой на наружной поверхности оболочек, который сглаживал форму ударного импульса и снижал величину давления. Условия нагружения оболочек приведены в табл. 1.

Выполнены структурные исследования продольных и поперечных сечений оболочек с помощью светового микроскопа “Neophot-32”. Аттестацию свойств нагруженных оболочек проводили путем измерения микротвердости основы сплава — Al-твердого раствора. Микротвердость H_v измеряли на приборе “ПМТ-3” при нагрузке 0.2–0.5 Н (погрешность не превышала 5%).

Для изучения динамики схождения длинных оболочек использовали экспериментальный комплекс, включающий две импульсные рентгеновские установки, расположенные таким образом, чтобы направления пучков их рентгеновского излучения располагались под углом 90° , а пересечение пучков находилось на оси исследуемой оболочки. Применение независимых рентгеновских установок позволяет зафиксировать эволюцию состояния нагружаемой оболочки на значительно отличающихся стадиях (радиусах схождения), благодаря возможности значительно и независимо разнести моменты регистрации. Динамику схождения короткой оболочки определяли по результатам высокоскоростной видеорегистрации со скоростью 461 000 кадров в секунду с промежутками между кадрами 2.1 мкс.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенографические изображения длинных оболочек, полученные в разные моменты взрывного эксперимента, показаны на рис. 1, 2. Время съемки составило $t_1 = 37$ мкс и $t_2 = 47$ мкс (оболочки I) и $t_1 = 48$ мкс и $t_2 = 70$ мкс (оболочка II). В результате обмера рентгенограмм получены экспериментальные данные о перемещении внешних и внутренних границ (радиусов), охватывающие временной интервал 10 мкс для оболочки I и 22 мкс для оболочки II. Значения радиусов оболочек в разные моменты времени приведены в табл. 2.

Зная, как меняются значения внутреннего радиуса по мере схождения оболочки за время съем-

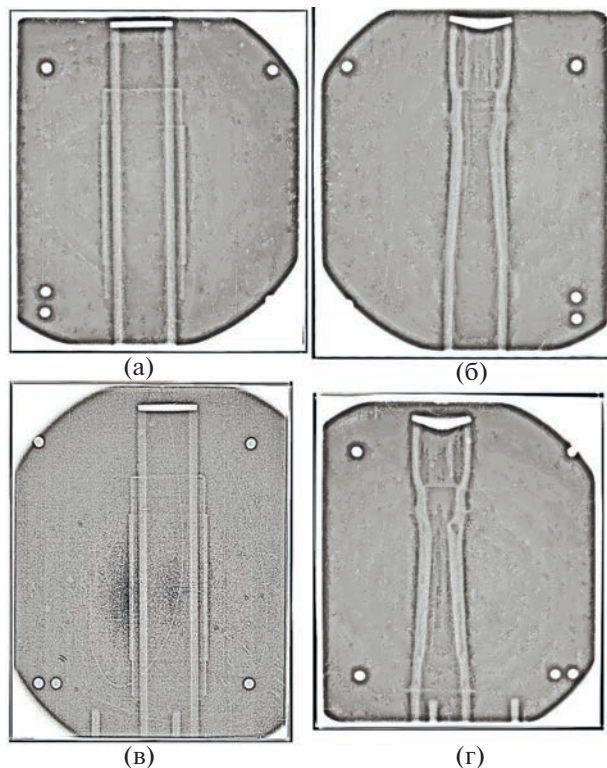


Рис. 1. Рентгеновское изображение оболочки I в разные моменты времени: а, в — предварительный кадр; б — $t_1 = 37$ мкс; г — $t_2 = 47$ мкс.

ки, можно посчитать истинную деформацию e для наружных слоев оболочки, расположенных на внутренних радиусах до $R_2 = 10.9\text{--}7.3$ мм.

$e = \ln r_0/R_2$, где r_0 – начальный внутренний радиус.

Так, если для оболочки I деформация на начальном этапе схождения в течение 47–48 мкс равна $e = 0.69$, то для оболочки II за это же время $e = 0.24$, т.е. в 2.9 раза меньше. Если считать, что схождение оболочки по радиусу равномерное, то центральные слои, расположенные на $R_2 = 2\text{--}1$ мм, претерпевают на конечном этапе схождения истинную деформацию $e = 2.4\text{--}3.1$.

Исходя из данных табл. 2, были посчитаны средние скорости схождения оболочек на разных радиусах (табл. 3).

Зная среднюю скорость схождения V_2 и начальный внутренний радиус оболочки $r_0 = 22$ мм, можно определить скорость деформации $\dot{\epsilon} = \frac{V_2}{r_0}$.

Из данных табл. 3 видно, что при всех режимах нагружения материал оболочки подвергается интенсивной деформации со скоростью порядка 10^4 с^{-1} уже на начальных этапах схождения. Разница скоростей деформации незначительная, в пределах одного порядка, тем не менее скорость деформации оболочки I, нагруженной при толщине слоя ВВ $h = 4$ мм, выше.

На рис. 3 приведены результаты высокоскоростной видеорегистрации динамики схождения III оболочки, а именно, временные зависимости скорости движения внутреннего радиуса оболочки (рис. 3а) и его величины (рис. 3б). Анализируя эти данные, можно отметить немонотонный характер изменения скорости схождения: резкое увеличение до 950 м/с в начальный момент времени (до 2 мкс) и постепенное затухание от 650 до

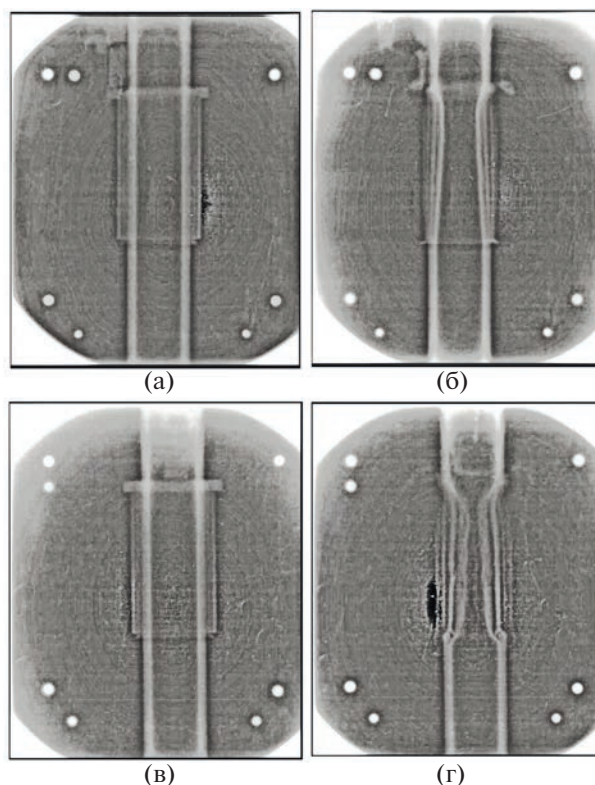


Рис. 2. Рентгеновское изображение оболочки II в разные моменты времени: а, в – предварительный кадр; б – $t_1 = 48$ мкс; г – $t_2 = 70$ мкс.

550 м/с в следующие 5–25 мкс, а также уменьшение внутреннего радиуса с 22 до 5 мм за полное время схождения 25 мкс.

Чтобы определить влияние условий нагружения на изменение морфологии и структуры наружных и внутренних слоев длинных оболочек, проведены сравнительные металлографические

Таблица 2. Радиусы длинных оболочек в разные моменты времени

Время, мкс	37		47		48		70	
Радиус № оболочки	внешн., R_1 , мм	внутр., R_2 , мм	внешн., R_1 , мм	внутр., R_2 , мм	внешн., R_1 , мм	внутр., R_2 , мм	внешн., R_1 , мм	внутр., R_2 , мм
I	28	18	23.3	10.9				
II					27.3	17.2	25	7.3

Таблица 3. Средняя скорость схождения длинных оболочек и скорость деформации их внутренних слоев

№ оболочки	Средняя скорость схождения, м/с		Скорость деформации 10^3 , с^{-1}
	внешний радиус, V_1	внутренний радиус, V_2	
I	470	710	32.3
II	213	450	20.5

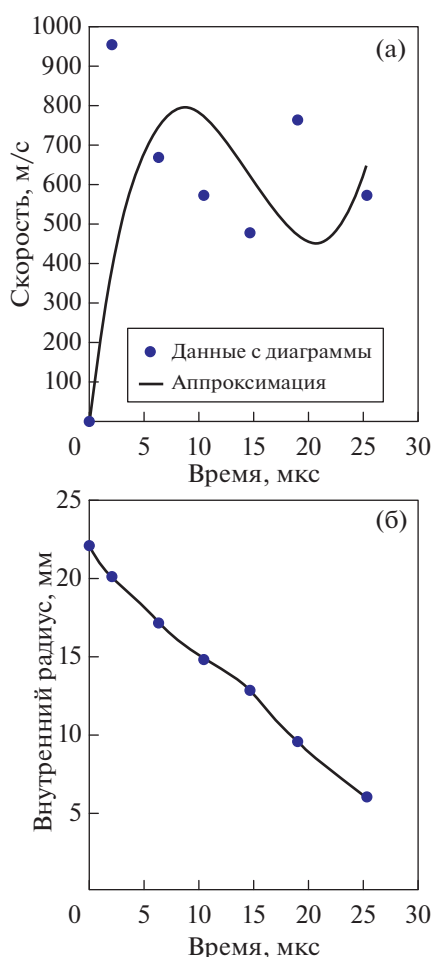


Рис. 3. Временные зависимости параметров движения внутреннего радиуса оболочки III: а — скорость; б — внутренний радиус.

исследования внешних поверхностей оболочек и их поперечных и продольных сечений.

Внешний вид оболочек I и II показан на рис. 4а–4г. На внешней поверхности обеих оболочек (рис. 4а–4в) наблюдаются широкие сдвиговые полосы и трещины, глубина которых возрастает с ростом интенсивности нагрузки. В начале схождения на внутренней поверхности оболочек образуются “ребра”, обусловленные столкновением ударных волн от соседних точек инициирования при 8-ми точечной схеме нагружения, которые отчетливо видны с торцов (рис. 4б, 4г). На конечном этапе схождения внешняя поверхность оболочек становится более дефектной, а продольные трещины наблюдаются по всей толщине и выходят на внутреннюю поверхность. Сравнение рис. 4а и 4в наглядно показывает, что количество и протяженность сдвиговых полос в оболочке I, нагруженной более толстым слоем ВВ ($h_{ВВ} = 4$ мм), больше, чем в оболочке II ($h_{ВВ} = 3$ мм).

На продольном и поперечном сечениях оболочки I выявляются сдвиговые полосы, несимметричность расположения которых свидетельствует о неустойчивости схождения оболочки по радиусу и по длине (рис. 5а, 5б). Следы множественной деформации и трещины показаны на поперечном сечении (рис. 5б).

На продольном сечении видно, что при взрывном нагружении, в результате наложения волн разрежения и возникновения растягивающих напряжений, на внутренней поверхности оболочки образуется откольный слой (рис. 5а). Он представляет собой слоистый конгломерат застывших струй расплава, что свидетельствует о локальном

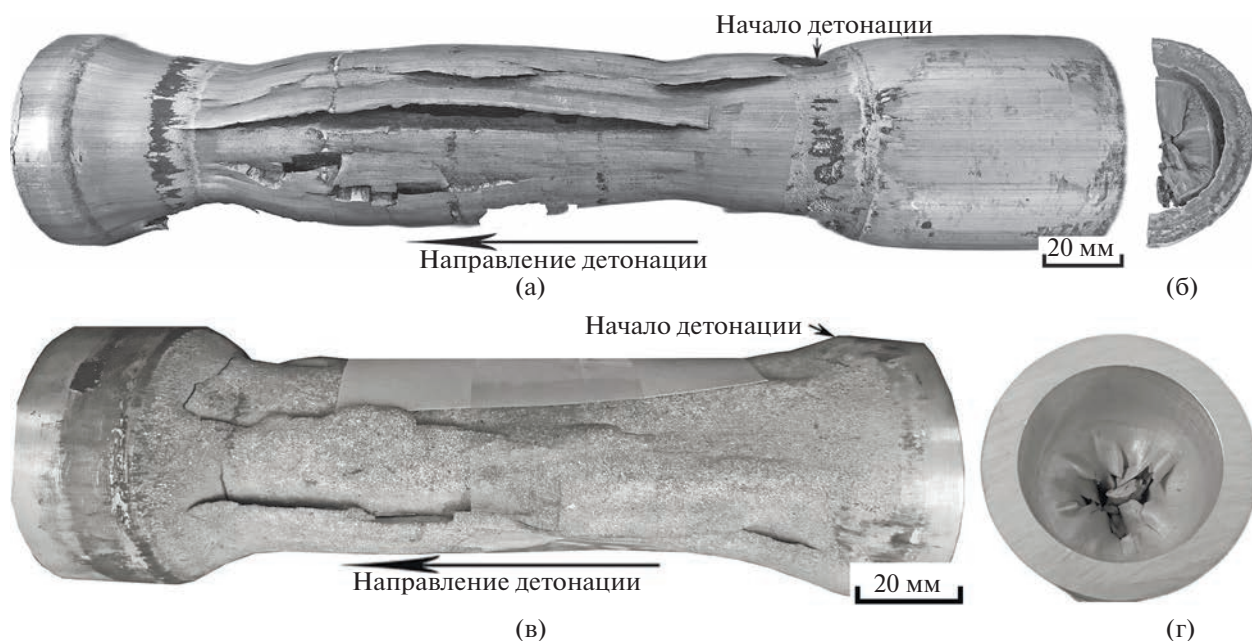


Рис. 4. Внешний вид длинных оболочек I (а, б) и II (в, г) после нагружения: а, в — боковая поверхность; б, г — торец.

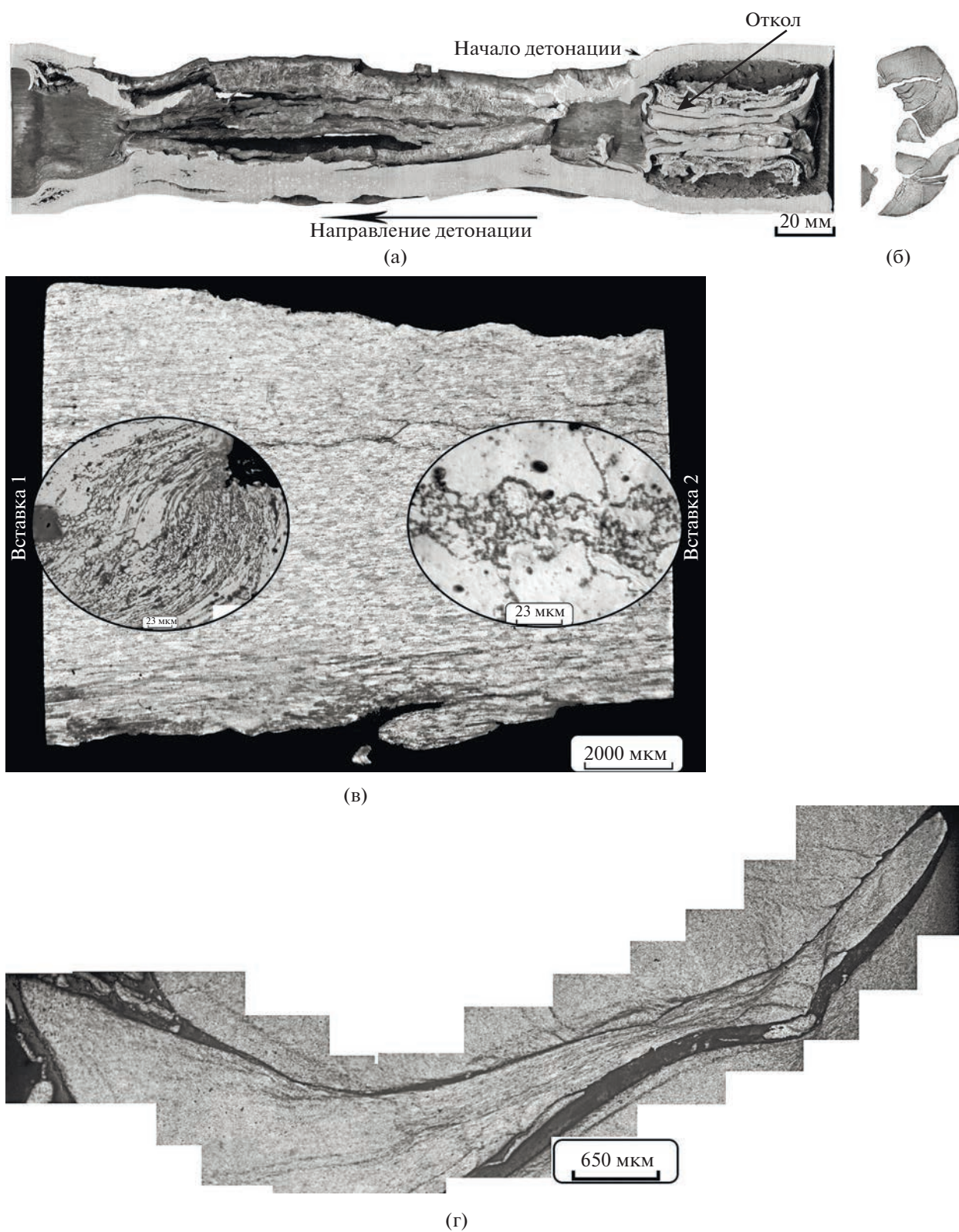


Рис. 5. Структура оболочки I: а — продольное сечение; б — поперечное сечение на половине длины оболочки; в — волокна с участками вихревого течения (вставка 1) и зоной разнотерности (вставка 2); г — зона локализованной деформации.

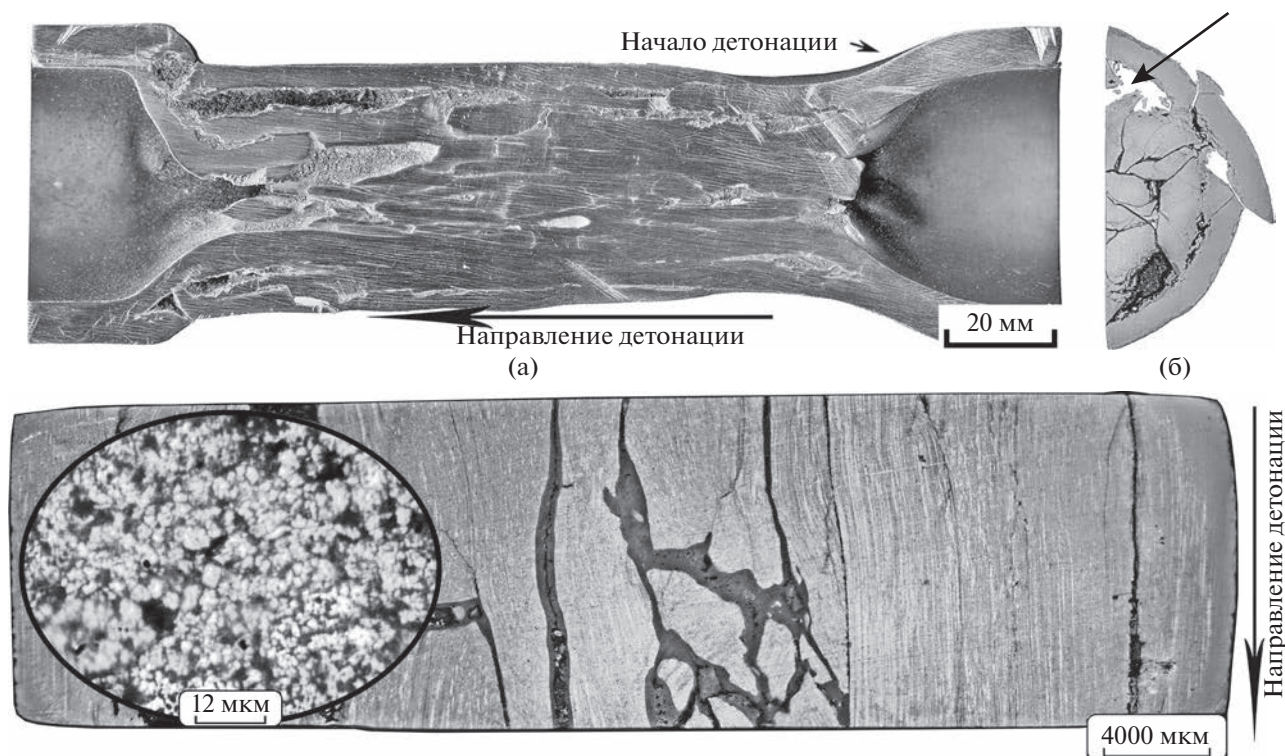


Рис. 6. Структура оболочки II: а – продольное сечение; б – поперечное сечение на половине длины оболочки; в – зона равноосных зерен внутри волокна.

повышении температуры, плавлении и последующей кристаллизации отколовшейся внутренней части оболочки. Наличие такого откола показано также на рентгеновских изображениях этой оболочки при схождении во временном интервале 37–47 мкс (рис. 1б, 1г).

В основном, оболочки имеет полосовую макроструктуру, образованную волокнами разной толщины (рис. 5в) с участками вихревого течения (вставка 1). Внутри волокон формируется неоднородная микроструктура, состоящая из мелких (5 мкм) и крупных (более 30 мкм) зерен (вставка 2, рис. 5в). Такая особенность структурообразования на мезоуровне связана с чередованием полос сильной и слабой деформации, которое является неотъемлемым признаком высокоскоростного нагружения. Еще одним признаком структурообразования при ударно-волновом нагружении являются зоны локализованной деформации, возникающие в следствии потери устойчивости фронта ударной волны [8]. Пример такой зоны с образованием пластических “струй” в оболочке I показан на рис. 5г.

После нагружения продольное сечение оболочки принимает форму выпуклой линзы переменного радиуса, т.е. вероятно, после схлопывания оболочки незначительно разошлась, но не разлетелась на фрагменты, а сохранила форму цилиндра.

Схождение оболочки II проходило по другому сценарию. Согласно рис. 6а, 6б, произошло полное схлопывание оболочки в цилиндр диаметром 40 мм.

Согласно данным, полученным при регистрации динамики схождения этой оболочки (рис. 2а–2г), в момент времени $t = 48$ мкс зафиксирован откольный слой, который сохраняет свои размеры и форму при $t = 70$ мкс. Внутренние дефекты откольного слоя наглядно демонстрируются на поперечном сечении нагруженной части оболочки II (рис. 6б). В основном это откольные фрагменты с частично залеченными и незалеченными многочисленными трещинами. Вдоль окружности, представляющей собой поверхность откола, на расстоянии ~ 3 мм от наружной поверхности, находятся наиболее крупные пустоты, сформировавшиеся после слияния цепочки пор откольного происхождения. Далее осесимметричное схождение нарушается, и возникает система хаотически направленных трещин. По мере схождения откольный слой фрагментируется и компактируется в центре. Следовательно, сценарий схождения оболочки II – полное схлопывание полой оболочки в цилиндр с дроблением центрального слоя. На рис. 6в показана макроструктура продольного сечения оболочки II. Она является типичной для высокоскоростной деформации Al-сплавов и состоит из волокон разной толщины и

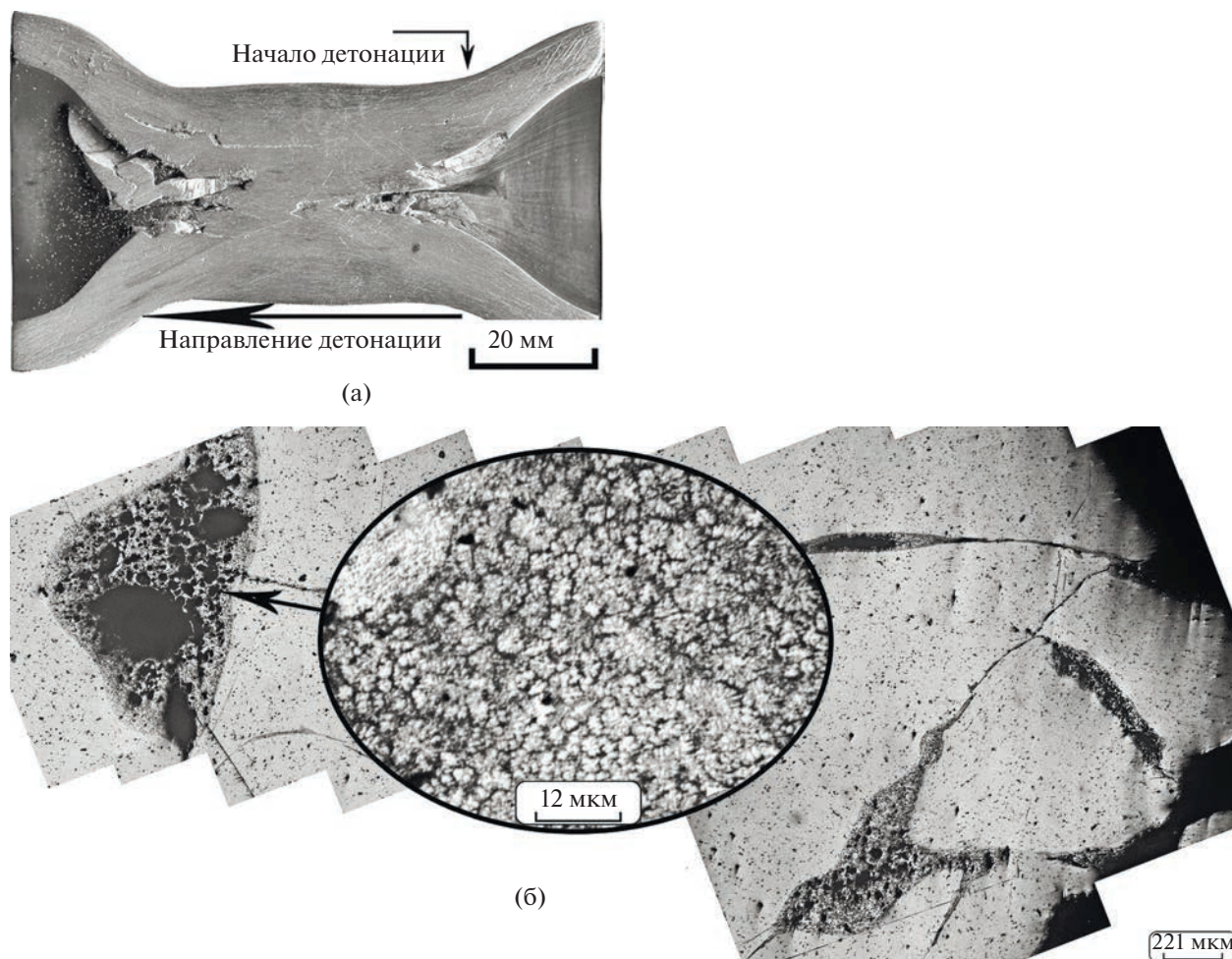


Рис. 7. Структура оболочки III: а – продольное сечение; б – центральная зона с дендритной структурой.

участков вихревого течения. Волокна сформированы достаточно равномерной равноосной структурой с размером зерен ~ 10 мкм (вставка, рис. 6в). Морфология зерен, разделенных большеугловыми границами, вероятно, свидетельствует о протекании динамической рекристаллизации в процессе высокотемпературной деформации при инерционном сжатии оболочки.

Реология сжатия зависит не только от интенсивности нагрузки, но и от геометрических характеристик оболочки, например, ее длины, что иллюстрирует рис. 7. Согласно рис. 7а, при сжатии короткой оболочки III наблюдаются протяженный по длине участок полного сжатия и небольшой фрагмент, отколовшийся в ее нижней части. Отколовших повреждений, в отличие от длинных оболочек, не обнаружено. По всей длине оболочки формируется деформированная волокнистая без вихревых зон структура, аналогичная той, что наблюдается в оболочке II.

В центре оболочки находятся локальные зоны (отмечены стрелкой на рис. 7б) с литой сфероли-

топодобной дендритной структурой и размером зерен ~ 5 мкм (вставка, рис. 7б). Наличие таких зон свидетельствует о том, что в процессе сжатия оболочка нагревалась до температур, превышающих температуру плавления сплава 650°C , а дендритный характер затвердевания обусловлен высоким температурным градиентом и высокой скоростью кристаллизации расплава. Присутствующие в этой области трещины полностью или частично залечены. Описанная реология сжатия подтверждается данными высокоскоростной видеорегистрации (рис. 3).

Отмеченные различия структуры длинных оболочек также проявились при измерении их твердости (рис. 8). Анализируя эти данные, можно заключить, что независимо от режимов нагружения, материал упрочняется относительно репера (твердости сплава до нагружения $H_V = 800$ МПа) на 200–300 МПа. Твердость оболочки I ниже, чем твердость оболочки II, на 100–130 МПа. Если не учитывать отличия прокладок (см. табл. 1), то увеличение количества ВВ снижает твердость

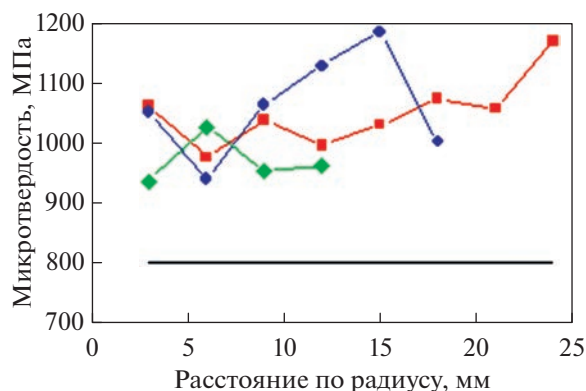


Рис. 8. Изменение микротвердости по радиусу оболочки: ● — III; ■ — II; ◆ — I; — — репер.

длинных оболочек. Возможной причиной такого изменения твердости является релаксация напряжений за счет интенсивного разогрева материала в условиях более мощного взрывного эксперимента.

При сравнении изменения микротвердости по радиусу слоппнувшейся короткой оболочки III и микротвердости длинных оболочек I и II, можно отметить, что на фоне равномерного изменения твердости оболочки II, твердость оболочки III меняется немонотонно и уменьшается от 1100–1200 до 900 МПа в областях, примыкающих к центральной зоне.

Достаточно сильное упрочнение оболочки III относительно репера (350–400 МПа) свидетельствует о наклепе материала в процессе высокоскоростной деформации и отсутствии динамического возврата, приводящего к снижению напряжений в материале и снижению его твердости. В центре оболочки, в области литой мелкодисперсной структуры твердость снижается, но остается выше твердости репера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы особенности структурообразования при сжатии толстых оболочек из сплава АМгб в зависимости от интенсивности нагружения и их длины. Проведено рентгенографирование динамики процесса сжатия, определены скорости сжатия, скорости деформации и истинная деформация внутренних слоев оболочек в зависимости от интенсивности нагружения. Установлены разные сценарии сжатия оболочек длиной 500 мм: при менее интенсивной нагрузке — оболочка сошлась с образованием скомпактированного внутреннего откольного слоя; при более интенсивной нагрузке — оболочка слоппнулась, а потом разошлась, но сохранила форму цилиндра. Показано, что уменьшение длины оболочки в два раза влияет на реологию сжатия. Подобран

режим полного и устойчивого сжатия оболочек длиной 250 мм.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аринин В.А., Бурцев В.В., Михайлов А.Л., Подурец А.М., Руднев А.В., Сырунин М.А., Терешкина И.А., Ткаченко Б.И., Трунин И.Р., Цой А.П., Шибирин И.В. Экспериментально-расчетное исследование квазисферического обжатия медной ампулы при нагружении ее детонацией слоя пластического ВВ // Физика горения и взрыва. 2015. Т. 51. № 5. С. 112–120.
2. Козлов Е.А., Бричков С.А., Боярников Д.С., Кучко Д.П., Дегтярев А.А. Особенности динамики сжатия стальных оболочек при их взрывном нагружении по результатам лазерно-интерферометрических измерений // ФММ. 2011. Т. 112. № 4. С. 412–428.
3. Аношин М.А., Габзетдинова Л.Я., Козлов Е.А., Куратов С.Е., Ольхов О.В., Соколов С.С., Таржанов В.И., Шувалова Е.В. Численное моделирование процессов разрушения в экспериментах с обжимаемыми оболочками // Деформация и разрушение материалов. 2011. № 3. С. 23–27.
4. Каннель Г.И., Разоренов С.В., Уткин А.В., Фортков В.Е. Ударно-волновые явления в конденсированных средах. М.: Янус-К, 1996. 407 с.
5. Матюшкин Н.И., Тришин Ю.А. О некоторых эффектах, возникающих при взрывном обжатии вязкой цилиндрической оболочки // Прикладная механика и техническая физика. 1978. № 3. С. 99–112.
6. Зельдович В.И., Фролова Н.Ю., Хейфец А.Э., Долгих С.М., Гаан К.В., Шорохов Е.В. Деформационно-температурные процессы, происходящие при слоппывании толстой цилиндрической оболочки из стали 20 // ФММ. 2015. Т. 116. № 3. С. 300–308.
7. 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 сжатии цилиндрических оболочек // ФММ. 2019. Т. 120. № 4. С. 381–388.
8. Беликова А.Ф., Буракова С.Н., Гордолопов Ю.А. Локализация деформации и связь ее с деформированным состоянием материала // Журн. технич. физики. 2013. Т. 83. Вып. 2. С. 153–155.
9. Коваль А.В., Ширинкина И.Г., Петрова А.Н., Бродова И.Г., Смирнов Е.Б., Шорохов Е.В. Структурные превращения в алюминиевых цилиндрических оболочках при динамическом нагружении // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. С. 82–91.
10. Бродова И.Г., Смирнов Е.Б., Ширинкина И.Г., Астафьев В.В., Яблонских Т.И., Коваль А.В., Дегтярев А.А., Шорохов Е.В. Изменение структуры и свойств цилиндрических оболочек из сплава АМгб при нагружении скользящими детонационными волнами // Деформация и разрушение материалов. 2018. № 1. С. 17–22.
11. Козлов Е.А., Бричков С.А., Вильданов В.Г., Горбачев Д.М., Юсупов Д.Т. Откольные и сдвиговые

- разрушения в сферически сходящихся оболочках из железа и сталей. Измерения энергий и остаточных деформаций // Деформация и разрушение материалов. 2008. № 11. С. 2–10.
12. Козлов Е.А., Коваленко Г.В., Литвинов Б.В., Уваров А.И., Теплов В.А. Особенности деформации и разрушения аустенитной стали 60ХЗГ8Н8Ф в сферических волнах напряжений // ДАН. 1998. Т. 358. № 2. С. 189–192.
13. Экспериментальные методы и средства в физике экстремальных состояний вещества: монография / Под ред. академика Р.И. Ильяева, д.т.н. А.Л. Михайлова, д.ф.-м.н. М.В. Жерноклетова. М.: РАН, 2021. 484 с.

Structural Investigations and Rheology of Convergence of Thick-Wall Shells from Al–Mg Alloy

I. G. Brodova^{1, *}, I. G. Shirinkina¹, V. V. Astafiev¹, S. V. Balushkin², G. V. Kulikov², and A. Y. Simonov²

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

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

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

Abstract—The deformation behavior of thick-walled hollow cylindrical shells made of the AMg6 alloy (Al–6.1% Mg–0.6% Mn–0.1% Ti–0.2% Si, wt %) loaded according to an 8-point initiation scheme of an attached explosive is considered. The intensity of explosive loading was regulated by the amount of explosives. It has been established that, different scenarios for their convergence are observed depending on the intensity of the impact and the geometric characteristics of the shells. The conditions for the formation of spallation internal layers were determined, the evolution of the structure during high-speed deformation along the radius and along the length of the shells and the change in hardness along the radius of the shells were studied. X-ray photography of the dynamics of shell deformation processes was carried out at different time intervals. The speeds of movement of the outer and inner layers of the shells and the speed of their deformation for different amounts of explosives were determined.

Keywords: aluminum alloy, shells, shock wave, structure, microhardness, hardening, radiography

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.295'296

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРАНИЦ ОБЛАСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ МЕТАСТАБИЛЬНОЙ ω -ФАЗЫ В СПЛАВАХ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ

© 2023 г. А. В. Добромислов^а, *

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

*e-mail: Dobromyslov2011@mail.ru

Поступила в редакцию 21.11.2022 г.

После доработки 14.09.2023 г.

Принята к публикации 16.10.2023 г.

С помощью рентгеноструктурного анализа проведены систематические исследования концентрационной границы образования ω -фазы в бинарных сплавах титана с d -металлами 4–11 групп 4–6 периодов. Установлено, что ω -фаза образуется во всех исследованных сплавах, за исключением сплавов Ti–Zr. Показано, что минимальная концентрационная граница образования ω -фазы определяется положением кривой конца мартенситного $\beta \rightarrow \alpha'(\alpha'')$ -превращения (M_K). Для большинства изученных титановых сплавов определены концентрации, при которых точки M_H и M_K соответствуют температуре 20°C. Проведено сравнение условий образования ω -фазы в титановых сплавах с условиями ее образования в циркониевых сплавах.

Ключевые слова: сплавы титана с d -металлами, ω -фаза, минимальная концентрационная граница образования ω -фазы

DOI: 10.31857/S0015323022601775, **EDN:** YDAOOE

ВВЕДЕНИЕ

В сплавах титана и циркония с переходными металлами образуется метастабильная ω -фаза в виде частиц эллипсоидальной или кубической формы [1–10]. Она существует в ограниченной области концентраций. При содержании легирующего компонента, меньшем некоторого критического значения, образование ω -фазы не происходит. При закалке ее количество в сплавах с увеличением содержания легирующего компонента первоначально возрастает, а затем уменьшается. При старении при температурах выше 400–500°C ω -фаза полностью растворяется. Имеется большое количество работ, в которых рассматривается причина существования минимальной концентрационной границы образования ω -фазы в титановых и циркониевых сплавах [3, 10–20]. В большинстве из них появление такой границы связывают с электронной природой ω -фазы. Считается, что образование ω -фазы в титановых сплавах происходит при достижении электронной концентрации (количество валентных электронов, приходящихся на один атом) $e/a = 4.12–4.21$ [1, 3, 10–13].

Широкое распространение получило представление, согласно которому для ω -фазы существует своя собственная метастабильная диаграмма состояния, линии которой определяют процесс ее образования [11, 21]. Согласно [11], образование ω -фазы при закалке происходит в узкой концен-

трационной области при достижении некоторой температуры T_ω . Положение границ области существования метастабильной ω -фазы и сосуществующей с ней в равновесии β -фазы авторы выводят из качественного рассмотрения кривых зависимости свободной энергии различных фаз от состава сплава. Согласно такому рассмотрению, эти границы находятся всегда между границами $\alpha/\alpha + \beta$ и $\alpha + \beta/\beta$, а в случае сплавов с эвтектидным распадом — между продолжением этих границ в метастабильной области. Однако экспериментальное определение положения границ ω -фазы при высоких температурах практически невозможно. Даже определение линии T_ω , как отмечают сами авторы этих представлений, зависит от применяемой методики [11]. Близкой точки зрения придерживаются также авторы работы [22], которые считают, что ω -фаза при закалке образуется в очень узкой концентрационной области, а при старении область ее существования сильно расширяется в сторону больших концентраций легирующего компонента. Приведенная ими метастабильная диаграмма состояния, в действительности, только показывает те области, в которых происходит образование атермической и изотермической ω -фазы при конкретных условиях термической обработки.

В отличие от предыдущих работ авторы [23] продлили границу существования ω -фазы до чи-

стого циркония, исходя из того, что ω -фаза является полиморфной модификацией циркония при высоких давлениях.

На образование ω -фазы в титановых сплавах существенное влияние оказывают содержание посторонних примесей, скорость охлаждения из β -области и температура закалочной среды [24, 25]. Поэтому проведение систематических исследований по изучению условий образования ω -фазы в большом количестве сплавов различных систем в идентичных условиях позволит более точно установить границы образования различных фаз, в том числе и ω -фазы в титановых сплавах, и установить природу их происхождения.

В настоящей работе проведено систематическое изучение фазового состава титановых сплавов с d -металлами 5–11 групп 4–6 периодов с целью установления условий и природы образования метастабильной ω -фазы.

ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования были приготовлены бинарные титановые сплавы, содержащие различное количество V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt. Сплавы были приготовлены из иодидного Ti (99.93 мас. %), V (99.7 мас. %), Cr (99.95 мас. %), Mn (98.53 мас. %), Fe (99.84 мас. %), Co (99.98 мас. %), Ni (99.99 мас. %), Nb (99.6 мас. %), Mo (99.9 мас. %), Ru (99.9 мас. %), Rh (99.9 мас. %), Pd (99.9 мас. %), Ta (99.5 мас. %), W (99.95 мас. %), Re (99.9 мас. %), Os (99.99 мас. %), Ir (99.9 мас. %), Pt (99.9 мас. %). Все сплавы были выплавлены в печи с вольфрамовым не расходующимся анодом в атмосфере гелия.

Максимальное содержание легирующего компонента в сплавах каждой системы было таким, при котором сплавы после закалки содержали 100% β -фазы. Поэтому пределы исследованных концентраций для разных систем были разные. В зависимости от типа легирующего металла величина этих пределов изменялись от 3–4 ат. % до 35–40 ат. %. Так, например, 100% стабилизация метастабильной β -фазы в сплавах Ti–Os и Ti–Ir происходила при содержании легирующего компонента в количестве 3 ат. %, а в сплаве Ti–Ta — при содержании 35 ат. %. Поэтому и разница в составах исследованных сплавов была разной: минимальной для большинства сплавов — 0.25 ат. % и максимальной для системы Ti–Ta — 5 ат. %. Приготовленные навески легирующих металлов в большинстве случаев помещали в титановый контейнер.

Приготовленные сплавы были разделены на две группы. Образцы сплавов первой группы (Ti–V, Ti–Nb, Ti–Ta, Ti–Mo, Ti–W, Ti–Mn, Ti–Re, Ti–Rh, Ti–Os, Ti–Co, Ti–Pd, Ti–Ir) с размерами $1 \times 0.5 \times 2$ см³ после пластической деформации прокат-

кой были гомогенизированы в области β -фазы при температуре 1000°C в течение 3 ч в условиях вакуума 1×10^{-3} Па и затем от этой температуры были закалены в ледяной воде ($t = 0^\circ\text{C}$). Образцы сплавов второй группы (Ti–Cr, Ti–Fe, Ti–Ru, Ti–Ni, Ti–Pt, Ti–Cu) с размерами $1 \times 0.5 \times 0.5$ см³ после деформации были гомогенизированы в области β -фазы при температуре 1100°C в течение 3 ч в условиях вакуума 1×10^{-3} и затем от этой температуры были закалены в ледяной соленой воде ($t = -5^\circ\text{C}$). Старение закаленных образцов производили при 400°C в течение разного времени.

Изучение фазового состава закаленных и состаренных сплавов проводили методами рентгеновской дифрактометрии с использованием CuK_α -излучения и графитового кристалл-монокроматора.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образование ω -фазы в большинстве сплавов исследованных систем происходит либо при нерезкой закалке, либо после дополнительного старения при повышенных температурах. При достаточно резкой закалке во всех бинарных титановых сплавах с переходными металлами в зависимости от состава фиксируется только $\alpha'(\alpha'')$ -фаза, смесь $\alpha'(\alpha'')$ - и β -фаз, или только одна метастабильная β -фаза [24]. На рис. 1 приведены типичные дифрактограммы исследованных бинарных сплавов титана, в структуре которых фиксируется присутствие ω -фазы. Согласно литературным данным, образование ω -фазы было установлено в бинарных сплавах систем Ti–V, Ti–Cr, Ti–Mn, Ti–Fe, Ti–Co, Ti–Ni, Ti–Nb, Ti–Mo, Ti–Ru, Ti–Pd, Ti–Ta, Ti–W, Ti–Re, Ti–Pt, Ti–Ir, Ti–Os, Ti–Rh, Ti–Cu.

В табл. 1 приведены условия, при которых наблюдается образование ω -фазы в бинарных титановых сплавах с различными d -металлами.

В табл. 2 кроме величины минимальных концентраций легирующего компонента, при которых в сплавах начинается образование ω -фазы, приведены также значения составов, соответствующих $M_n = 0^\circ\text{C}$ и $M_k = 0^\circ\text{C}$, установленные по изучению фазового состава закаленных сплавов. Вычисленные по ним значения электронных концентраций e/a (количество $s + d$ электронов, приходящихся на один атом) приведены также в этой таблице.

Значение c_β для каждого сплава соответствует содержанию легирующего компонента, при котором при закалке происходит сохранение 100% β -фазы, а значение c_α соответствует максимальному содержанию легирующего компонента, при котором в закаленных сплавах присутствуют только α' - или α'' -фазы.

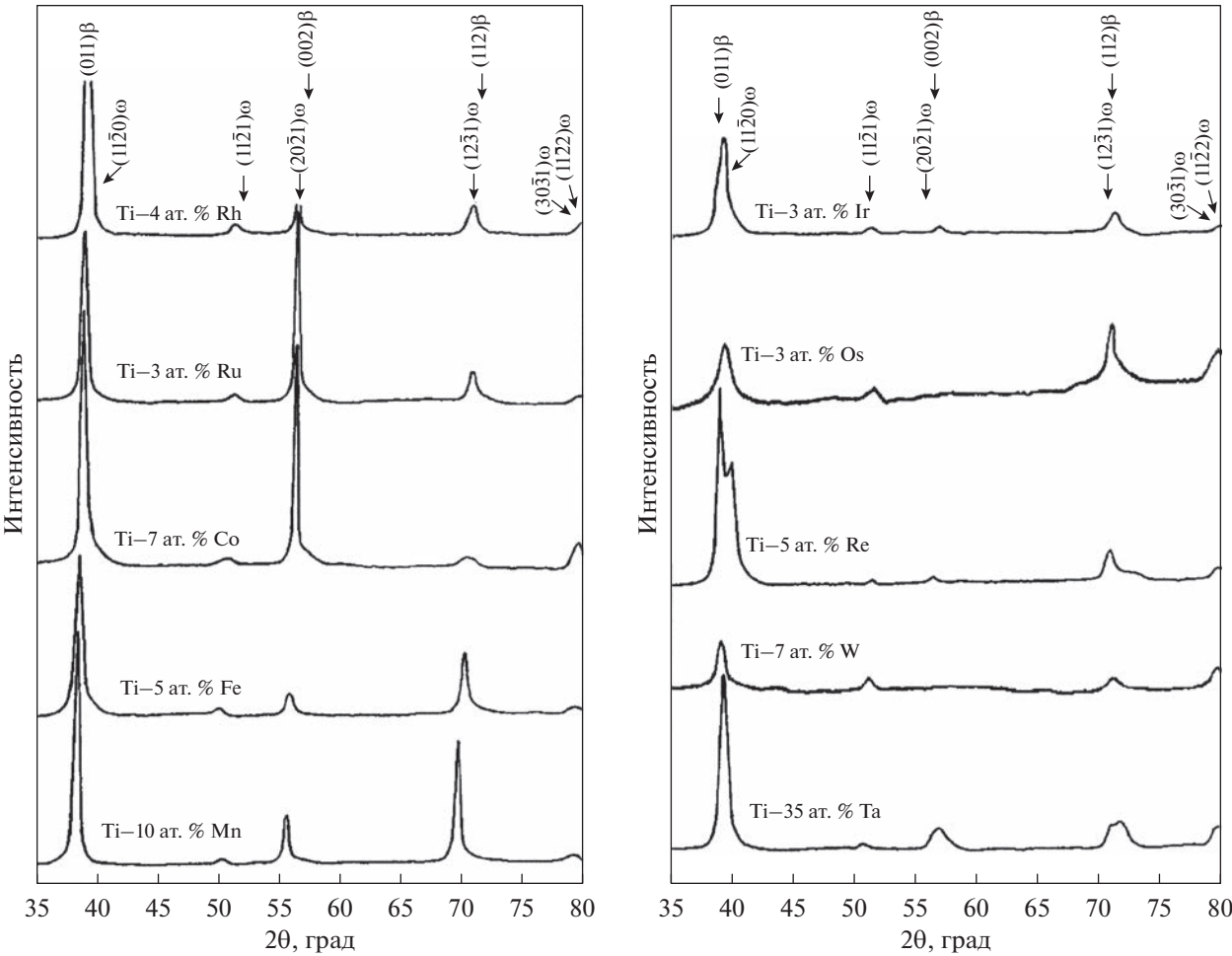


Рис. 1. Дифрактограммы закаленных сплавов титана с *d*-металлами со структурой ω -фазы.

Анализ полученных данных показывает, что концентрационная граница начала образования ω -фазы изменяется в широких пределах от минимального значения $e/a = 4.06$ в системе Ti–Cr до максимального значения $e/a = 4.39$ в системе Ti–Cu. Сравнение полученных значений концентрации валентных электронов, приходящихся на один атом, в зависимости от номера группы и номера периода легирующего *d*-металла, обнаружи-

вает определенную закономерность в их изменениях. После первоначального небольшого понижения при переходе от группы 5 к 6 группе величина e/a в дальнейшем возрастает, достигая наибольшего значения в сплавах с *d*-металлами 10-й и 11-й группы.

Кроме того, в каждой группе при увеличении номера периода наблюдается также возрастание значения электронной концентрации. Такой ха-

Таблица 1. Термические условия, при которых в бинарных титановых сплавах образуется метастабильная ω -фаза, ат. %

Ti	Ti–9.5V закалка [26]	Ti–3Cr закалка [27]	Ti–2.6Mn закалка [28]	Ti–3.45Fe закалка [29]	Ti–3.27Co закалка [29]	Ti–4.95 Ni скоростная закалка [30]	Ti–5.6Cu закалка из жид- кости [31]
Ti–Zr –	Ti–20.7Nb 335°C – 4 мин [32]	Ti–6.4Mo 250°C < 1 мин [33]	Ti–Tc ?	Ti–3.8Ru закалка [34]	Ti–4Rh 400°C–20 мин	Ti–5Pd 400°C–20 мин	Ti–Ag ?
Ti–Hf –	Ti–25Ta 400°C–100 мин	Ti–10W 400°C–10 мин	Ti–5Re 400°C–10 мин	Ti–3Os 400°C–10 мин	Ti–4Ir 400°C–10 мин	Ti–6Pt 400°C–10 мин	Ti–Au ?

Таблица 2. Концентрационные границы начала образования ω -фазы c_ω и значения c_β и c_α , при которых $M_H = 0^\circ\text{C}$ и $M_K = 0^\circ\text{C}$ соответственно для бинарных титановых сплавов с d -металлами, ат. %

Номер группы		5	6	7	8	9	10	11
4 период	d -металл	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
	Минимальная концентрационная граница ω -фазы, c_ω	~10 [35] 9.5 [26]	3 [27]	2.6 [28]	3.45 [29]	3.27 [29]	4.95 [30]	5.6 [31]
	c_ω , e/a	4.10	4.06	4.08	4.14	4.16	4.30	4.39
	$M_K = 0^\circ\text{C}$, c_α	10	3	3	3	4	5	?
	c_α , e/a	4.10	4.06	4.09	4.12	4.20	4.30	?
	$M_H = 0^\circ\text{C}$, c_β	15	7	6 [12]	5	7	9 [12]	11
	c_β , e/a	4.15	4.14	4.18	4.20	4.35	4.54	4.77
5 период	d -металл	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
	Минимальная концентрационная граница ω -фазы, c_ω	17	6 [3]		3	< 4	5	
	c_ω , e/a	4.17	4.12		4.12	4.15	4.36	
	$M_K = 0^\circ\text{C}$, c_α	15	5		2	3	6	
	c_α , e/a	4.15	4.10		4.08	4.15	4.36	
	$M_H = 0^\circ\text{C}$, c_β	23	10, 10 [3]		3	4	11	
	c_β , e/a	4.23	4.20		4.12	4.20	4.66	
6 период	d -металл	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
	Минимальная концентрационная граница ω -фазы, c_ω	25	7	< 5	< 3	3	6	
	c_ω , e/a	4.25	4.14	4.15	4.12	4.15	4.36	
	$M_K = 0^\circ\text{C}$, c_α	25	5	4	2	2	5	
	c_α , e/a	4.25	4.10	4.12	4.08	4.10	4.30	
	$M_H = 0^\circ\text{C}$, c_β	35	10	5	3	3	7	
	c_β , e/a	4.35	4.20	4.15	4.12	4.15	4.42	

рактически изменение положения минимальной границы образования ω -фазы свидетельствует о том, что она изменяется в значительно более широком интервале значений e/a , чем это необходимо для подтверждения представления о том, что ω -фаза является фазой электронного типа.

В табл. 2 кроме значений e/a для границы образования ω -фазы приведены также значения e/a , соответствующие c_β и c_α , при которых M_H и M_K равны температуре 0°C соответственно для сплавов всех исследованных систем. Сопоставление значений e/a для границы образования ω -фазы с соответствующими значениями e/a для точек $M_H = 0^\circ\text{C}$ и $M_K = 0^\circ\text{C}$ для каждой системы обнаруживает следующее. Значение e/a для границы образования ω -фазы для сплавов большинства изученных систем оказываются меньше значения e/a для точки $M_H = 0^\circ\text{C}$ и во многих системах совпадает со значением e/a для точки $M_K = 0^\circ\text{C}$. Этот результат однозначно указывает на то, что причиной существования минимальной концентрационной

границы образования ω -фазы является наличие кривой температуры конца $\beta \rightarrow \alpha'(\alpha'')$ мартенситного превращения, при достижении которой в структуре закаленного сплава полностью исчезает остаточная β -фаза.

Ранее в работе [24] было установлено, что температура M_H в титановых сплавах зависит от положения легирующего металла в периодической системе элементов. Для всех трех периодов легирование титана d -металлами первоначально приводит к закономерному смещению кривой начала мартенситного превращения M_H в сторону меньших концентраций, а затем при переходе к металлам 8–11 групп — в сторону высоких концентраций. Поскольку положение температуры M_K зависит от температуры M_H , то изменение M_K обнаруживает такую же закономерность (см. табл. 2). В работе [36] при изучении условий образования ω -фазы в системе Ti–Mo при содержании молибдена от 2 до 10 ат. % было установлено, что при закалке от 700°C образование ω -фазы не происходит в тех

случаях, когда состав сплава становится равным составу M_k при этой температуре. Все эти данные однозначно свидетельствуют о том, что кривая зависимости температуры конца мартенситного превращения от концентрации легирующего компонента является минимальной концентрационной границей образования ω -фазы во всех сплавах титана с переходными d -металлами.

Таким образом, между значением c_α для точки M_k и положением минимальной концентрационной границы образования ω -фазы c_ω существует определенное совпадение для многих изученных систем.

Основные особенности, которые характерны для образования ω -фазы в титановых и циркониевых сплавах и которые требуют объяснения, являются следующими:

- 1) наличие минимальной концентрационной границы, при достижении которой происходит образование ω -фазы;
- 2) изменение положения этой границы в зависимости от типа легирующего металла;
- 3) образование вблизи минимальной концентрационной границы наименьшего количества ω -фазы и его рост с увеличением содержания легирующего компонента в сплаве, а после достижения максимума падение;
- 4) объяснение того факта, что в циркониевых сплавах с d -металлами минимальная концентрационная граница образования ω -фазы расположена при существенно меньших содержаниях d -металла;
- 5) отсутствие образования ω -фазы в сплавах системы Ti–Zr.

Следует отметить, что ни в одной из опубликованных ранее работах все эти экспериментальные факты не объяснялись с единых позиций.

В настоящее время широкое распространение получила точка зрения о том, что в титановых и циркониевых сплавах происходит образование двух типов ω -фазы: атермической и изотермической. Появление таких представлений частично было связано с работой [37], в которой отмечалось, что даже при закалке со скоростями 11000 град/с нельзя было подавить образование ω -фазы в сплаве Ti–6 мас. % Cr. Однако эти данные были неправильны, так как при используемых авторами размерах образцов необходимая скорость охлаждения для подавления образования ω -фазы не достигалась. Кроме того, позже было обнаружено, что для получения ω -фазы в сплавах многих систем необходимо было проводить дополнительное старение при температурах 300–50°C (см. табл. 1). Также в работе [24] было установлено, что при сравнительно небольших размерах образцов во всех сплавах титана с d -металлами образова-

ние ω -фазы может быть полностью подавлено, и образование атермической ω -фазы не происходит.

В работах [23, 38–40] отмечается, что область существования ω -фазы при температурах ниже β -транзуса может распространяться вплоть до чистого титана. При переходе на такую точку зрения и с учетом того, что минимальная концентрационная граница образования ω -фазы совпадает с кривой температуры конца мартенситного превращения можно очень просто объяснить все основные особенности образования ω -фазы в титановых и циркониевых сплавах.

В сплавах с содержанием легирующего металла до c_α образование ω -фазы подавляется протеканием $\beta \rightarrow \alpha'(\alpha'')$ -превращения. Структура таких закаленных сплавов состоит только из мартенситной $\alpha'(\alpha'')$ -фазы, и образование в них ω -фазы возможно только при воздействии высокого давления.

Структура закаленных сплавов с содержанием легирующего металла от c_α до c_β состоит из смеси мартенситных пластин и остаточной β -фазы, количество которой минимально вблизи c_α и максимально вблизи c_β . Из-за того, что образование ω -фазы происходит только из β -фазы, минимальное ее количество всегда будет находиться вблизи c_α . При меньших концентрациях легирующего металла β -фазы в структуре закаленных сплавов нет, и образование ω -фазы в них невозможно.

Поскольку положение температуры M_k зависит от типа легирующего металла, то и минимальная концентрационная граница образования ω -фазы (c_ω) также будет зависеть от типа легирующего металла и будет обнаруживать аналогичную закономерность ее изменения, как и M_k . Поэтому в сплавах разных систем положение этой границы может сильно различаться.

На количество образующейся ω -фазы влияют два фактора, а именно количество β -фазы в сплаве и скорость диффузии d -металлов в титане. Количество β -фазы минимально вблизи c_α и достигает 100% содержания вблизи c_β . Однако из-за того, что скорость реакции $\beta \rightarrow \beta_{\text{обог}} + \omega$ с увеличением содержания легирующего металла сильно уменьшается, количество образующейся ω -фазы после достижения некоторого максимума начинает уменьшаться. Поэтому в ряде титановых сплавах наблюдается область, находящаяся между c_α и c_β , в которой количество ω -фазы максимально. Ряд исследователей образующуюся в этом интервале концентраций ω -фазу обозначили как атермическую.

Кинетика $\beta \rightarrow \beta_{\text{обог}} + \omega$ -превращения существенно зависит от скорости диффузии d -металлов в титане или цирконии. Скорость диффузионных процессов в титановых сплавах разная: она мини-

Таблица 3. Концентрационные границы начала образования ω -фазы и положения c_α и c_β при $M_n = 0^\circ\text{C}$ и $M_k = 0^\circ\text{C}$ для бинарных циркониевых сплавов с d -металлами, ат. %

Номер группы		5	6	7	8	9	10	11
4 период	d -металл	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
	Минимальная концентрационная граница ω -фазы, c_ω	5 [55]	3.4 [57]	—	2.5 [59]	2 [59]	2.5 [59] 1.75 [60]	2.3 [61] 2.5 [59]
	c_ω , e/a	4.05	4.08	—	4.10	4.10	4.15	4.16
	$M_k = 0^\circ\text{C}$, c_α	3 [55]	3.3 [57]	—	2 [59]	1.5 [59]	2 [59]	2 [59]
	c_α , e/a	4.10	4.06	—				
	$M_n = 0^\circ\text{C}$, c_β	8 [56]	> 4 [58]	—				
5 период	d -металл	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
	Минимальная концентрационная граница ω -фазы, c_ω	5.5 [7] 4 [62]	1.5 [64]	—	1.5 [67]	2 [68] 2.65 [69]	3.5 [70] 4 [71]	
	c_ω , e/a	4.06	4.03	—	4.06	4.14	4.24	
	$M_k = 0^\circ\text{C}$, c_α	4 [62] 5 [77]	1 [64–65]	—	1 [67]	2.2 [69]	4 [71]	
	$M_n = 0^\circ\text{C}$, c_β	15 [78] 13 [63]	7 [66]	—	5 [67]	7 [68]	9 [71]	
6 период	d -металл	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
	Минимальная концентрационная граница ω -фазы, c_ω	9 [72]	2.5 [7]	1.5 [73]	1.5 [74]	1.5 [75]	7 [76]	
	c_ω , e/a	4.14	4.05	4.05	4.06	4.08	4.24	
	$M_k = 0^\circ\text{C}$, c_α	7 [72]		1 [73]	1 [74]	1 [75]	—	
	c_α , e/a	4.25	4.10	4.12	4.08	4.10	4.30	
	$M_n = 0^\circ\text{C}$, c_β	—	3.6 [77]	2 [73]	4 [74]	5 [75]	4 [76]	

мальна для сплавов титана с металлами 5–10 групп 6-го периода и максимальна для сплавов титана с металлами 5–11 групп 4-го периода [41]. Поэтому при одинаковой скорости закалки в системах Ti–Ta [42–44], Ti–Nb [45, 46], Ti–Mo [47, 48], Ti–W [24], Ti–Re [24], Ti–Os [49] ω -фаза не образуется, а в системах Ti–Cr [50], Ti–Co [29, 51], Ti–Ru [34] при закалке в воде комнатной температуры в большинстве случаев образуется. Для подавления образования ω -фазы в таких системах требуются более высокие скорости охлаждения [24].

Скорость диффузионных процессов в циркониевых сплавах существенно более высокая, чем в титановых сплавах, поэтому при использовании обычных скоростей охлаждения из β -области подавить образование ω -фазы не удастся.

Для объяснения разницы в значениях минимальной концентрационной границы образования ω -фазы в титановых и циркониевых сплавах обратимся к табл. 3. В этой таблице приведены минимальные концентрации c_ω , при которых на-

блюдается образование ω -фазы в сплавах циркония с d -металлами 5–11 групп всех трех периодов, а также значения c_α и c_β . Сравнение этих значений с данными, приведенными в табл. 2, показывает, что минимальная концентрационная граница c_ω для каждого циркониевого сплава меньше нижнего предела концентрации легирующего металла для соответствующего титанового сплава. Кроме того, как и в случае титановых сплавов, максимальное значение e/a достигается в сплаве с медью.

Выше, границу c_ω мы связали со значением c_α , которое соответствует положению точки M_k на кривой конца мартенситного превращения при температуре 0°C . В отличие от титановых сплавов, температура M_n экспериментально определена в меньшем числе циркониевых сплавов [52–54]. Однако по результатам изучения фазового состава закаленных сплавов, полученным в работах [55–76], можно с достаточной точностью определить положение c_α и c_β для $M_n = 0^\circ\text{C}$ и $M_k = 0^\circ\text{C}$. При анализе этих значений, приведенных

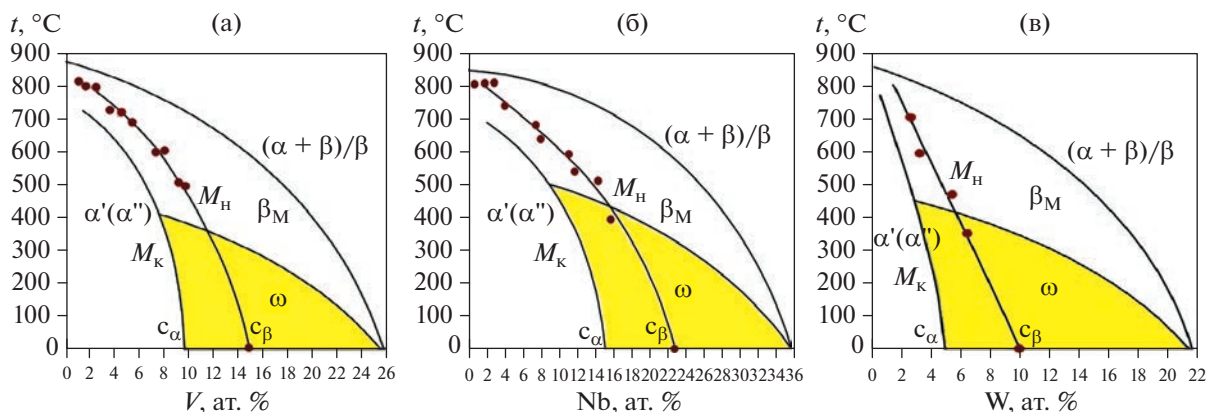


Рис. 2. Области образования метастабильной ω -фазы: а – Ti–V; б – Ti–Nb; в – Ti–W.

в табл. 3, обнаруживается, что, во-первых, c_α для циркониевых сплавов меньше соответствующих значений c_α для титановых сплавов, и, во-вторых, эти значения, как и в случае титановых сплавов, могут совпадать со значениями c_ω . Таким образом, характерным отличием циркониевых сплавов от титановых является смещение границ M_n , M_k , c_ω , а также границы начала образования α'' -фазы в область меньших концентраций легирующего компонента.

Такая разница в положениях c_α , c_ω и c_β в титановых и циркониевых сплавах связана с разным строением их равновесных и метастабильных диаграмм состояния. В циркониевых сплавах все равновесные и метастабильные $\alpha + \beta/\beta$ -фазовые границы по сравнению с титановыми сплавами смещены в сторону меньших концентраций легирующего металла, поэтому аналогичным образом смещены и температуры M_n и M_k в ту же сторону.

Верхняя температурная граница существования ω -фазы в титановых и циркониевых сплавах не является точно фиксированной, а зависит от условий охлаждения или старения. Обычно считается, что она находится в области 400–500°C. В некотором интервале температур α - и ω -фазы могут сосуществовать друг с другом. Это связано с тем, что при старении сплавов при температурах выше ~400°C начинается образование частиц равновесной α -фазы, что в конечном счете и подавляет развитие ω -фазы.

На рис. 2 приведены схематические метастабильные диаграммы систем Ti–V, Ti–Nb и Ti–W с областями существования ω -фазы, установленными на основе полученных в данной работе результатов (области ω -фазы в этих системах отмечены желтым цветом).

Отсутствие ω -фазы в сплавах системы Ti–Zr связано с тем фактом, что температуры начала и конца мартенситного превращения в них находятся выше комнатной температуры [79]. Поэто-

му в структуре закаленных сплавов отсутствует β -фаза, а образование ω -фазы не происходит.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наличие минимальной концентрационной границы, при достижении которой в титановых сплавах происходит образование ω -фазы является следствием того, что при меньших концентрациях легирующего металла образование ω -фазы при распаде β -фазы подавляется протеканием мартенситного $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения. Поэтому минимальная концентрационная граница образования ω -фазы совпадает с M_k , зависящей как от температуры, так и от состава сплава.

Изменение положения границы c_ω в сплавах разных систем является следствием смещения температур M_n и M_k в зависимости от положения легирующего d -металла в периодической системе элементов.

В сплавах системы Ti–Zr ω -фаза не образуется, так как для всех составов температуры M_n и M_k находятся выше комнатной температуры. Поэтому в структуре закаленных сплавов присутствует только α -фаза, а образование ω -фазы не происходит.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме “Давление” (№ 122021000032-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Носова Г.И. Фазовые превращения в сплавах титана. М.: Металлургия, 1968. 180 с.
2. Цвиккер У. Титан и его сплавы / Пер. с нем. М.: Металлургия, 1979. 511 с.
3. Коллингз Е.В. Физическое металловедение титановых сплавов. М.: Металлургия, 1988. 224 с.
4. Lutjering G., Williams J.C. Titanium. Berlin: Springer, 2003. 442 p.

5. Ильин А.А. Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах. М.: Наука, 1994. 304 с.
6. Sikka S.K., Vohra Y.K., Chidambaram R. Omega phase in materials // *Progr. Mater. Sci.* 1982. V. 27. P. 245–310.
7. Добромыслов А.В., Талуц Н.И. Структура циркония и его сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 228 с.
8. Dobromyslov A.V. General Regularities of Formation of the omega-phase in Binary Titanium-base Alloys with Metals of IV-VIII, I Groups of the Periodic Table // *Proceeding of the 12 th World conference on titanium.* V. I. 2012. P. 410–414.
9. Багаряцкий Ю.А., Тагунова Т.В., Носова Г.И. Метастабильные фазы в сплавах титана с переходными элементами / Проблемы металловедения и физики металлов. М.: Металлургиздат, 1958. С. 210–234.
10. Hickman B.S. The formation of omega phase in titanium and zirconium alloys: a review // *J. Mater. Sci.* 1969. V. 4. P. 554–563.
11. Williams J.C., de Fontaine D., Paton N.E. The ω -phase as an example of an unusual shear transformation // *Met. Trans.* 1973. V. 4. № 12. P. 2701–2708.
12. Luke C.A., Taggart R., Polonis D.H. The metastable constitution of quenched titanium and zirconium-base binary alloys // *Trans. ASM.* 1964. V. 57. P. 142–149.
13. Агеев Н.В., Петрова Л.А. Общие закономерности стабилизации твердого раствора в сплавах титана // Доклады АН СССР. 1961. Т. 138. С. 359–360.
14. Носова Г.И., Лясоцкий И.В., Дьяконова Н.Б. Метастабильные фазы электронного типа в титановых сплавах с 3d-металлами // *МиТОМ.* 2006. Т. 48. № 10. С. 3–9.
15. Багаряцкий Ю.А., Носова Г.И., Тагунова Т.В. О кристаллической структуре и природе ω -фазы в сплавах титана с хромом // *ДАН СССР.* 1955. Т. 105. № 6. С. 1225–1228.
16. Banerjee S., Mukhopadhyay P. Phase transformations: examples from titanium and zirconium alloys / Pergamon Materials series. V. 12. Elsevier Science, 2007. 837 p.
17. Илларионов А.Г., Попов А.А., Гриб С.В., Елкина О.А. Особенности формирования омега фазы в сплавах титана при закалке // *МиТОМ.* 2010. № 10. С. 39–44.
18. Федотов С.Г. Метастабильные фазы в сплавах титана, механизм и кинетика их образования / Исследования металлов в жидком и твердом состояниях. М.: Наука, 1964. С. 207–238.
19. Tane M., Nishiyama H., Umeda A., Okamoto N., Inoue K., Luckabauer M., Nagai Y., Sekino T., Nakano T., Ichit-subo T. Diffusionless isothermal omega transformation in titanium alloys driven by quenched-in compositional fluctuations // *Physical Review Materials.* 2019. V. 3. P. 043604.
20. Tong L., Kent D., Sha G., Stephenson L.T., Ceguerra A.V., Ringer S.P., Dargusch M.S., Cairney J.M. New insights into the phase transformations to isothermal ω and ω -assisted α in near β -Ti alloys // *Acta Mater.* 2016. V. 106. P. 353–366.
21. Hickman B.S. Omega phase precipitation in alloys of titanium with transition metals // *Trans. AIME.* 1969. V. 245. P. 1329–1336.
22. Perkins A.J., Yaffe P.E., Hehemann R.F. The isothermal omega transformation in zirconium–niobium alloys // *Metallurgy.* 1971. V. 4. № 4. P. 303–323.
23. Vanderpuye N.A., Miedownic A.P. The stability of the omega phase in titanium and zirconium alloys / The Science, Technology and Application of Titanium. New York: Pergamon Press, 1970. P. 719–729.
24. Dobromyslov A.V., Elkin V.A. Martensitic transformation and metastable beta-phase in binary titanium alloys with d-metals of 4-6 periods // *Scripta Met.* 1997. V. 44. № 6. P. 905–910.
25. Ageev N.V., Guseva L.N., Dolinskaya L.K. Metastable phases in quenched titanium–molybdenum and titanium–vanadium alloys and the effect of small oxygen admixtures on them // *Izv. Vuzov. Metall.* 1975. № 4. P. 151–156.
26. Menon E.S.K., Krishnan R. Phase transformations in Ti–V alloys: Part 2 α and ω formation // *J. Mat. Sci.* 1983. V. 18. № 2. P. 375–382.
27. Murray J.L. The Cr–Ti (Chromium–titanium) system // *Bulletin of alloys phase diagrams.* 1981. V. 2. P. 173–180.
28. Murray J.L. The Mn–Ti (Manganese–Titanium) system // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams.* 1981. V. 2. P. 334–343.
29. Борок Б.А., Новикова Е.К., Голубева Л.С., Щеголева Р.П. и др. Дилатометрические исследования двойных титановых сплавов // *МиТОМ.* 1963. № 2. С. 32–36.
30. Barton J.W., Purdy G.R., Taggart R., Gordon J., Parr J.G. Structure and properties of titanium–rich Ti–Ni alloys // *Trans. AIME.* 1960. V. 218. № 5. P. 844–849.
31. Bhaskaran T.A., Seshadri R., Krishnan R.V. Microstructural study of rapidly solidified titanium eutectoid alloys // *Mat. Sci. Engin.* 1988. V. 98. P. 251–255.
32. Hatt B.A., Rivlin V.G. Phase transformations in superconducting Ti–Nb alloys // *Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D).* 1968. V. 1. № 9. P. 1145–1149.
33. Miyagi M., Shin Sh. Isothermal Transformation Characteristic of Metastable Beta-type Titanium Alloys // *J. Jap. Inst. Metals.* 1971. V. 35. P. 716–722.
34. Добромыслов А.В., Талуц Н.И. Структура закаленных сплавов системы Ti–Ru // *ФММ.* 2018. Т. 119. № 3. С. 285–295.
35. Aurelio G., Guillermet A.F., Cuello G.J., Campo J. Metastable phases in the Ti–V system: Part I. Neutron diffraction study and assessment of structural properties // *Metall. Mat. Trans. A.* 2002. V. 33A. P. 1307–1317.
36. Guseva L.N., Égiz L.V. Metastable diagram of high-purity Ti–Mo alloys // *Metals Science and Heat Treatment.* 1974. № 4. P. 71–72.
37. Багаряцкий Ю.А., Носова Г.И. Превращение $\beta \rightarrow \omega$ в титановых сплавах при закалке – мартенситное превращение особого рода // *ФММ.* 1962. Т. 13. Вып. 3. С. 415–425.

38. Bin Tang, Cui Y.-W., Hui Chang, Hongchao Kou, Jinshan Li, Lian Zhou. A phase-field approach to athermal $\beta \rightarrow \omega$ transformation // Computational Materials Science. 2012. V. 53. P. 187–193.
39. Fan Z., Miodownik A.P. Microstructural evolution in rapidly solidified Ti–7.5 Mn–0.5 B alloy // Acta mater. 1996. V. 44. № 1. P. 93–110.
40. Moffat D.L., Cattner U.R. The stable and metastable Ti–Nb phase diagrams // Met. Trans. A. 1988. V. 19A. № 7. P. 2389–2397.
41. Добромыслов А.В. Бейнитные превращения в титановых сплавах // ФММ. 2021. Т. 122. № 3. С. 255–284.
42. Добромыслов А.В., Долгих Г.В., Дуткевич Я., Треногина Т.Л. Фазовые и структурные превращения в сплавах системы титан–тантал // ФММ. 2009. Т. 107. № 5. С. 539–548.
43. Bywater K.A., Christian J.W. Martensitic Transformations in Titanium–Tantalum Alloy // Phil. Mag. 1972. V. 25. № 6. P. 1249–1273.
44. Cotton J.D., Bingert J.F., Dunn P.S., Patterson R.A. Microstructure and mechanical properties of Ti–40 wt. pct Ta (Ti–15 at. pct Ta) // Met. Mat. Trans. A. 1994. V. 25. P. 461–472.
45. Moffat D.L., Larbalestier D.C. The competition between martensite and omega in quenched Ti–Nb alloys // Met. Trans. A. 1988. V. 19A. № 7. P. 1677–1686.
46. Bonisch M., Calin M., Waitz T., Panigrahi A., Zehetbauer M., Gebert A., Skrotzki W., Eckert J. Thermal stability and phase transformations of martensitic Ti–Nb alloys // Sci. Technol. Adv. Mater. 2013. V. 14. P. 055004.
47. Duwez P. Effect of rate of cooling on the alpha-beta transformation in titanium and titanium–molybdenum alloys // JOM. 1951. V. 3. P. 765–771.
48. Devaraj A., Williams R.E.A., Nag S., Srinivasan R., Fraser H.L., Banerjee R. Three-dimensional morphology and composition of omega precipitates in a binary titanium–molybdenum alloy // Scripta Mat. 2009. V. 61. P. 701–704.
49. Dobromyslov A.V., Elkin V.A. $\beta \rightarrow \alpha''$ and $\beta \rightarrow \omega$ transformations in Ti–Os alloys // Met. Trans. 1999. V. 30A. P. 231–233.
50. Frost P.D., Parris W.M., Hirsh L.L., Diog J.R., Schwartz C.M. Isothermal transformation of titanium–chromium alloys // Trans. Am. Soc. Met. 1954. V. 46. P. 231–256.
51. Zhang X.F., Kim K.B., Yi S. Effect of martensitic ω -phase on mechanical properties of Ti_{100-x}Co_x alloys with $x = 5, 7$ and 9 // Intermetallics. 2010. V. 18. P. 725–729.
52. Stewart D., Hatt B.A., Roberts J.A. High-speed thermal analysis of Zr–Nb alloys // Brit. J. Appl. Phys. 1965. V. 16. № 8. P. 1081–1088.
53. Higgins G.T., Banks E.E. The martensite start temperature in dilute zirconium–niobium alloys // Brit. J. Appl. Phys. 1966. V. 17. № 2. P. 283–284.
54. Дуглас Д. Металловедение циркония. М.: Атомиздат, 1979. 360 с.
55. Добромыслов А.В., Талуц Н.И., Казанцева Н.В. Структура закаленных сплавов системы Zr–V // ФММ. 1992. № 9. С. 50–56.
56. Dobromyslov A.V., Taluts N.I., Kazantseva N.V. Metastable eutectoid decomposition in Zr–V alloys // Scripta Met. at Mater. 1995. V. 32. № 5. P. 719–724.
57. Arias D., Abriata J.P. The Cr–Zr (Chromium–Zirconium) system // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. № 3. P. 237–243.
58. Dobromyslov A.V., Kazantseva N.V. Formation of omega-gamma-phase in Zr–4 at % Cr alloy // Scripta Met. 1996. V. 35. № 76. P. 811–815.
59. Dobromyslov A.V., Kazantseva N.V. Formation of metastable ω -phase in Zr–Fe, Zr–Co, Zr–Ni, and Zr–Cu alloys // Scripta Mater. 1997. V. 37. № 5. P. 615–620.
60. Srivastava D., Mukhopadhyay P., Ramadasan E., Banerjee S. Unusual morphology of the omega phase in a Zr–1.75 at. pct Ni alloy // Met. Trans. A. 1993. V. 24A. № 2. P. 495–501.
61. Couterne A., Cizeron G., Lacombe P. Evolution structurale, au cours de trempes ou de revenus, d'alliages zirconium–cuivre a teneur en cuivre inferieure a 5% pds // J. Nucl. Mater. 1968. V. 27. P. 121–136.
62. Aurello G., Guillermet A.F., Cuella G.J., Campo J. Structural properties and stability of metastable phases in the Zr–Nb System: Part I. Systematics of quenching and aging experiments // Met. Mat. Trans. A. 2001. V. 32A. P. 1903–1910.
63. Nishimura K., Hanada S., Izumi O. Tensile properties and plastic deformation modes of Zr–Nb alloys // J. Mat. Sci. 1990. V. 25. P. 384–390.
64. Добромыслов А.В., Талуц Н.И. Электронно-микроскопическое исследование структуры сплавов системы Zr–Mo // ФММ. 1990. № 12. С. 72–80.
65. Добромыслов А.В., Талуц Н.И. Образование α'' -фазы в системе Zr–Mo // ФММ. 1993. Т. 76. Вып. 5. С. 132–140.
66. Domagala R.F., Levinson D.W., McPherson D.J. Transformation kinetics and mechanical properties of Zr–Mo alloys // Trans. AIME. 1957. P. 1191–1196.
67. Taluts N.I., Dobromyslov A.V., Elkin V.A. Structural and phase transformations in quenched and aged Zr–Ru alloys // J. of Alloys and Comp. 1999. V. 282. P. 187–196.
68. Ziegler S.T. Superconductivity in zirconium–rhodium alloys // J. Phys. Chem. Solids. 1965. V. 26. № 8. P. 1347–1349.
69. Добромыслов А.В., Талуц Н.И. Структура закаленных сплавов системы Zr–Rh // ФММ. 1997. Т. 83. Вып. 6. С. 73–82.
70. Anderko K. Konstitution von Zirkonium–Palladium–Legierungen // Z. Metallkunde. 1959. Bd. 50. H. 12. S. 681–686.
71. Талуц Н.И., Добромыслов А.В. Структура закаленных сплавов системы Zr–Pd и закономерности образования ω -фазы в циркониевых сплавах // ФММ. 2007. Т. 104. № 6. С. 624–633.
72. Добромыслов А.В., Талуц Н.И., Егоров А.П. Образование орторомбической α'' -фазы в сплавах системы Zr–Ta // ФММ. 1996. Т. 82. Вып. 1. С. 128–133.

73. Dobromyslov A.V., Taluts N.I. The formation of α'' -phase in Zr–Re alloys // Scripta Mater. 1996. V. 35. № 5. P. 573–577.
74. Taluts N.I., Dobromyslov A.V. Structural and phase transformations in quenched and aged Zr–Os alloys // J. of Alloys and Comp. 2000. V. 298. P. 181–189.
75. Taluts N.I., Dobromyslov A.V. Structural and phase transformations in quenched and aged Zr–Ir alloys // J. of Alloys and Comp. 2000. V. 305. P. 194–201.
76. Талуц Н.И., Добромислов А.В. Структура закаленных сплавов системы Zr–Pt // ФММ. 2003. Т. 95. № 1. С. 55–62.
77. Талуц Н.И. Закономерности структурных и фазовых превращений в цирконии и его сплавах с переходными металлами IV–VIII-групп периодической системы элементов. Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2006. 306 с. (докторская диссертация).
78. Stewart D., Hatt B.A., Roberts J.A. The martensite start temperature in dilute zirconium–niobium alloys // Brit. J. Appl. Phys. 1966. V. 17. № 2. P. 284–285.
79. Гриднев В.И., Трефилов В.И., Минаков В.Н. Мартенситные превращения в системе титан–цирконий // ДАН СССР. 1960. Т. 134. С. 1334–1336.

Determination of the Boundaries of Region of Metastable ω -Phase in Titanium and Zirconium Alloys

A. V. Dobromyslov *

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

**e-mail: Dobromyslov2011@mail.ru*

Abstract—The concentration boundary of the formation of the ω -phase in binary titanium alloys with d -metals of 4–11 groups of 4–6 periods were studied by X-ray diffraction analysis. It is established that the ω -phase is formed in all the alloys studied, with the exception of Ti–Zr alloys. It is shown that the minimum concentration limit of the formation of the ω -phase is determined by the position of the curve of the end of the martensitic $\beta \rightarrow \alpha'(\alpha'')$ transformation (M_f). For most of the studied titanium alloys, concentrations were determined at which the M_s and M_f points correspond to a temperature of 20°C. The conditions for the formation of the ω -phase in titanium alloys were compared with the conditions for its formation in zirconium alloys.

Keywords: Zr alloys with d -metals, the minimum concentration limit of the formation of the ω -phase

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.715:532.785

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ И ГРАВИТАЦИОННОГО ПОЛЯ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ Cu ПРИ НАПРАВЛЕННОМ РОСТЕ МОНОКРИСТАЛЛА СПЛАВА Al–0.005 ВЕС. % Cu

© 2023 г. В. О. Есин^a, *, **, А. С. Кривоносова^a, И. Ж. Саттыбаев^a,
Т. Г. Федорова^a, Л. В. Елохина^a

^aИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620137 Россия

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

**e-mail: yesinvo@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.02.2023 г.

После доработки 13.09.2023 г.

Принята к публикации 22.10.2023 г.

Методами количественного рентгеноспектрального анализа и металлографии определены распределение концентрации меди в α -твердом растворе Al и плотности дислокаций в монокристаллах сплава Al–0.005 вес. % Cu, выращенных из расплава при различных значениях давления аргона (Ar) и составляющей гравитационного поля ($g_{\text{мг}}$), направленной вдоль поверхности фронта кристаллизации. Обнаружена сильная неоднородность в концентрации меди, измеренной в соседних участках поверхности поперечного сечения кристалла, и ее корреляция с неоднородностью распределения дислокаций в монокристаллах сплава, зависящей от давления и составляющей гравитационного поля. Рассмотрен механизм релаксации избыточного свободного объема фазового превращения, выделяющегося в области межфазной границы в процессе роста кристалла.

Ключевые слова: кристаллизация расплава, давление, монокристаллы сплава, гравитационное поле, седиментация компонентов

DOI: 10.31857/S0015323023601800, **EDN:** CJJOZY

ВВЕДЕНИЕ

Известно, чем выше структурное совершенство и однородность получаемых материалов (чем меньше содержится в них неконтролируемых примесей или структурных дефектов), тем лучше их механические и электрофизические характеристики. Поэтому решение задачи максимально возможного повышения чистоты материала и уменьшения структурной неоднородности представляет большой интерес не только для материаловедения, но и для многих областей микроэлектроники. Выбор метода очистки конкретного материала определяется его физико-химическими свойствами. Вместе с тем, для достижения наибольшего эффекта предпочтительным является сочетание различных методов рафинирования, что связано с различной физической природой разделяемых элементов.

При выращивании монокристаллов методом Бриджмена обычно наблюдается постепенное увеличение концентрации примесей с коэффициентом распределения, меньшим единицы, к концу кристалла. В условиях существования составляющей гравитационного поля (СПГ), на-

правленной вдоль поверхности фронта кристаллизации, помимо обычного увеличения концентрации примесей в направлении роста кристалла обнаружено резко выраженное неоднородное перераспределение примесей в поперечном направлении (так называемая “поперечная седиментация”) [1]. Происходит разделение различающихся по массе компонентов сплава с существенным увеличением концентрации тяжелого элемента на боковой поверхности кристалла в направлении действия составляющей гравитационного поля.

Целью настоящей работы являлось определение концентрации меди в α -твердом растворе алюминия в монокристаллах сплава Al–0.005 вес. % Cu, выращенных из расплава при различных давлениях аргона (Ar) и составляющей гравитационного поля, и распределения плотности “ростовых” дислокаций в кристаллах. А также анализ причин и механизма возникновения обнаруженной в работе сильной неоднородности (дисперсии) в распределении концентрации меди в монокристаллах сплава, измеренной в соседних участках межфазной поверхности “поперечного” сечения кристалла.

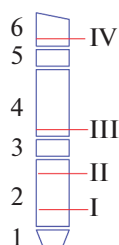


Рис. 1. Схема препарирования монокристаллов и положение поперечных (фрагменты 1, 3, 5) и продольных (фрагменты 2, 4, 6) сечений, на которых измеряли концентрацию меди и плотность дислокаций (I–IV — положение уровней, на которых проводили измерения в продольных фрагментах монокристаллов).

ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследования были выполнены на монокристаллах алюминия с добавками меди в количестве 0.005 вес. % Cu. Для выращивания кристаллов использовали метод Бриджмена, со скоростью перемещения плавильной печи 1.667×10^{-3} см/с (1 мм/мин). Для этой скорости ориентация “затравки” $\langle 001 \rangle$ является направлением преимущественного роста металлических кристаллов с ГЦК-структурой. Как и в предыдущих экспериментах [1, 2], монокристаллы имели длину 12.0 см, диаметр 2.0 см. Выращивание кристаллов производили в вакууме и в среде аргона (Ar) под давлением $P(\text{Ar})$: 0.15, 0.25 и 0.30 МПа.

Составляющая гравитационного поля (СГП), направленная вдоль поверхности фронта кристаллизации ($g_{\text{мг}} = g_0 \sin(\varphi)$), создавалась наклонной ростовой установкой по отношению к направлению гравитационного поля Земли g_0 на углы $\varphi = 10^\circ$ и $\varphi = 20^\circ$ и имела значения $g_{\text{мг}} = g_0 \sin(\varphi) \sim 174$ и $0.342 g_0$ соответственно.

Для проведения структурных исследований использовали методы металлографии и количественного рентгеноспектрального анализа. Измерения концентрации меди производили на рентгеновском микроанализаторе “Superprobe-733”. При исследовании дислокационной структуры кристаллов использовали метод выявления дислокаций с помощью фигур травления [3–5]. Для измерения плотности дислокаций использовали оптический микроскоп “Neophot-2”.

Схема резки монокристаллов для проведения исследований (фрагменты I–6) показана на рис. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Особенности распределения меди в монокристаллах алюминия

Измерения концентрации меди в монокристаллах алюминия были проведены с шагом ~ 0.03 см на поперечных сечениях кристаллов

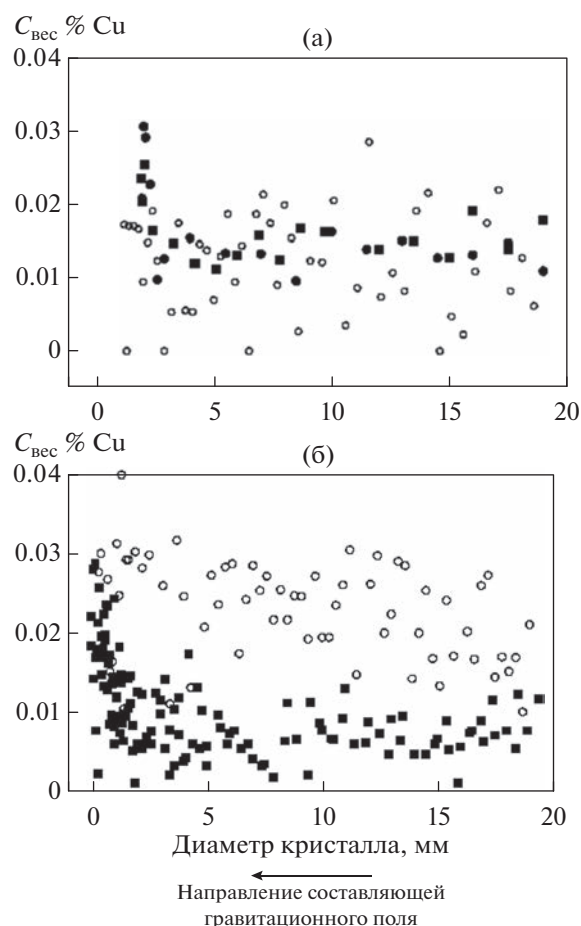


Рис. 2. Распределение концентрации меди на поперечных шлифах монокристаллов алюминия (фрагменты 3, 5), выращенных при давлениях аргона 0.15 (○) и 0.30 (●, ■) МПа, на расстояниях: 4.0 (а) и 9.0 см (б) от “затравки” (угол наклона установки 10° ; $g_{\text{мг}} \sim 0.174 g_0$).

(фрагменты 3, 5, рис. 1) вдоль диаметра, лежащего в плоскости наклона ростовой установки в гравитационном поле. При угле наклона $\varphi = 10^\circ$ СГП вдоль поверхности фронта кристаллизации расплава имела значения $g_{\text{мг}} \sim 0.174 g_0$.

Была обнаружена сильная неоднородность в концентрации меди, измеренной в соседних участках поверхности поперечного сечения кристалла. На рис. 2а, 2б приведены результаты, полученные при измерениях распределения концентрации меди на “поперечных шлифах” монокристаллов алюминия, выращенных при давлениях аргона 0.15 и 0.30 МПа, дающие наглядное представление о характере и степени неоднородности этого распределения.

Показано изменение концентрации меди для двух различных сечений кристалла на расстояниях (рис. 2а) 4.0 и (рис. 2б) 9.0 см от начала процес-

са направленного затвердевания расплава — от “затравки” (фрагменты 3, 5).

Это происходит в условиях, когда скорость движения межфазной границы (МГ) не превышает 1.667×10^{-3} см/с (1 мм/мин), т.е. является скоростью, обычно используемой как для выращивания монокристаллов, так и для рафинирования материалов (например, при зонной перекристаллизации того же алюминия).

Сильный разброс (дисперсия) в значениях концентрации меди в монокристаллах алюминия, выращенных методом направленной кристаллизации расплава на “затравках” с кристаллографической ориентацией $\langle 001 \rangle$ поверхности межфазной границы, зависит от условий кристаллизации: наблюдается существенное уменьшение разброса при воздействии на процесс затвердевания расплава давления инертной газовой среды (аргона) в кристаллизационной камере. При статистической обработке всех проведенных измерений концентрации меди в выращенных монокристаллах алюминия получены средние значения этой концентрации: на расстоянии 4.0 см от “затравки” — при давлении Ar 0.15 МПа — 0.0120 вес. %, и при 0.30 МПа — 0.0121 вес. %; на расстоянии 9.0 см от “затравки” при давлении Ar 0.15 МПа — 0.0237 вес. %, и при 0.30 МПа — 0.0079 вес. %. При направленной кристаллизации сплава происходит увеличение концентрации меди (коэффициент распределения меди в сплаве Al–0.005 вес. % Cu равен $k_{Cu} = 0.15$) в направлении роста кристалла. При этом конечные его участки оказываются наиболее сильно обогащены медью.

При выращивании кристаллов в наклонной установке, в условиях действия на расплав СГП, направленной вдоль поверхности фронта кристаллизации, обнаружены следующие особенности в распределении второго компонента. Как следует из графиков при давлении 0.30 МПа происходит существенное увеличение концентрации меди вблизи боковой поверхности кристалла в направлении действия СГП, которое сохраняется на протяжении всей длины кристалла. При давлении 0.15 МПа “поперечное” перераспределение примеси практически отсутствует. Происходит обычное оттеснение меди движущимся фронтом кристаллизации к концу кристалла, так что концентрация этого компонента в конечном итоге оказывается более высокой, чем при давлении 0.30 МПа (рис. 2б). Наблюдаемое распределение концентрации меди свидетельствует о том, что седиментация примесей наиболее эффективно осуществляется при направленной кристаллизации расплава под “оптимальным” по величине давлением (0.30 МПа), в условиях экстремально высокой подвижности межфазной границы.

Возникновение высокой подвижности межфазной границы кристалла с расплавом обусловлено увеличением обменных атомных потоков между твердой и жидкой фазами под действием приложенного к системе некоторого “оптимального” по величине внешнего давления. В этих условиях на границе, даже при ее движении (при росте кристалла), сохраняется состояние, близкое к равновесному состоянию, так что достигаемая при этом полнота разделения компонентов между фазами фактически соответствует равновесной диаграмме состояния сплава.

Основной причиной выявленного в работе разброса (большой дисперсии) значений концентрации меди в монокристаллах алюминия необходимо, по-видимому, считать развитие в области межфазной границы (МФГ) растягивающих напряжений, обусловленных выделением в процессе роста кристалла избыточного свободного объема (ИСО) фазового превращения. Возникающая при этом дилатация в области МФГ вызывает интенсификацию процесса “кавитационных флюктуаций плотности” [6], релаксации которых сопровождается появлением низкочастотных акустических волн в расплаве (явление акустической эмиссии, или “акустический эффект кристаллизации” [7–12]). При этом происходит акустическая трансляция ИСО фазового превращения из области локальной дилатации на МФГ кристалла на внешние границы расплава. В этих условиях этот механизм релаксации избыточного свободного объема фазового превращения, выделяющегося на МФГ при росте кристалла, становится преобладающим.

2. Особенности распределения плотности дислокаций в монокристаллах алюминия, выращенных при различных давлениях

В ряде работ показано существование корреляции между плотностью ростовых дислокаций в кристаллах алюминия, выявляемых методом химического травления (методом фигур травления), и содержанием в кристаллах примесей [2–4], что обусловлено особенностью травления данного металла. Поэтому метод выявления ростовых дислокаций с помощью фигур травления в монокристаллах алюминия можно использовать для изучения распределения в них примесей.

На рис. 3 приведено распределение плотности дислокаций, измеренное на поперечных сечениях монокристаллов алюминия, а на рис. 4 приведено распределение плотности дислокаций, измеренное на различных уровнях продольных шлифов (фрагменты 2, 4) монокристаллов алюминия, выращенных при давлениях 0.15 и 0.30 МПа. Как следует из графиков (рис. 4а, 4б) в монокристаллах, выращенных при 0.30 МПа, максимальная плотность дислокаций наблюдается в очень узкой об-

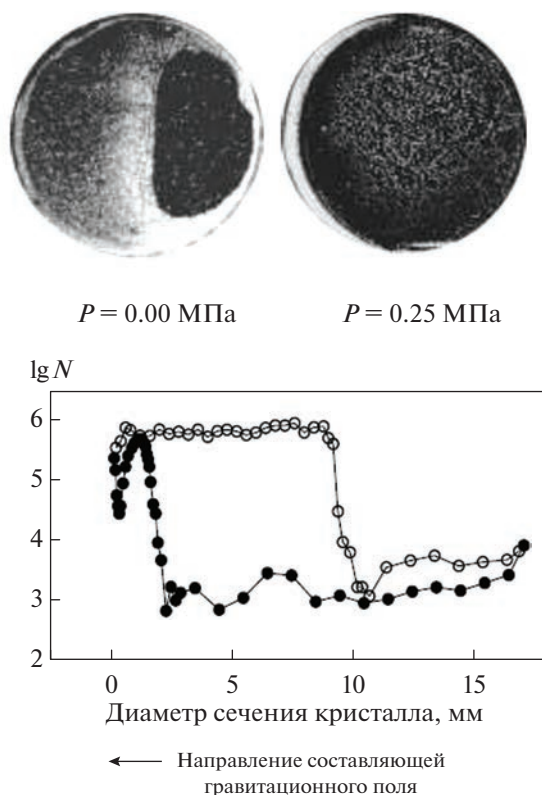


Рис. 3. Распределение плотности “ростовых” дислокаций на шлифах поперечных сечений (фрагмент 3) монокристаллов сплава Al–0.005 вес. % Cu, выращенных со скоростью 1.667×10^{-3} см/с в вакууме (○) и при давлении аргона 0.25 МПа (●), с углом наклона установки в гравитационном поле $\varphi = 10^\circ$ и $g_{\text{мг}} \sim 0.174 g_0$.

ласти вблизи боковой поверхности кристалла в направлении действия СГП. В монокристаллах, выращенных при 0.15 МПа, бокового перераспределения дислокаций не происходит, но при этом плотность дислокаций в основной массе кристалла существенно выше, чем в кристаллах, выращенных при 0.30 МПа.

Измерения плотности дислокаций (LgN) в монокристаллах алюминия были проведены на продольных сечениях кристаллов (см. фрагменты 2, 4, рис. 1) вдоль диаметра, лежащего в плоскости наклона ростовой установки в гравитационном поле.

Сравнение результатов, полученных методами рентгеноспектрального анализа и металлографии (рис. 2, 4), показывает их полное качественное соответствие, что еще раз подтверждает правомерность использования фигур травления для изучения распределения примесей в монокристаллах алюминия.

На рис. 3 приведено распределение плотности дислокаций на поперечных сечениях монокристаллов алюминия, выращенных в вакууме и при давлении 0.25 МПа. При общем повышении

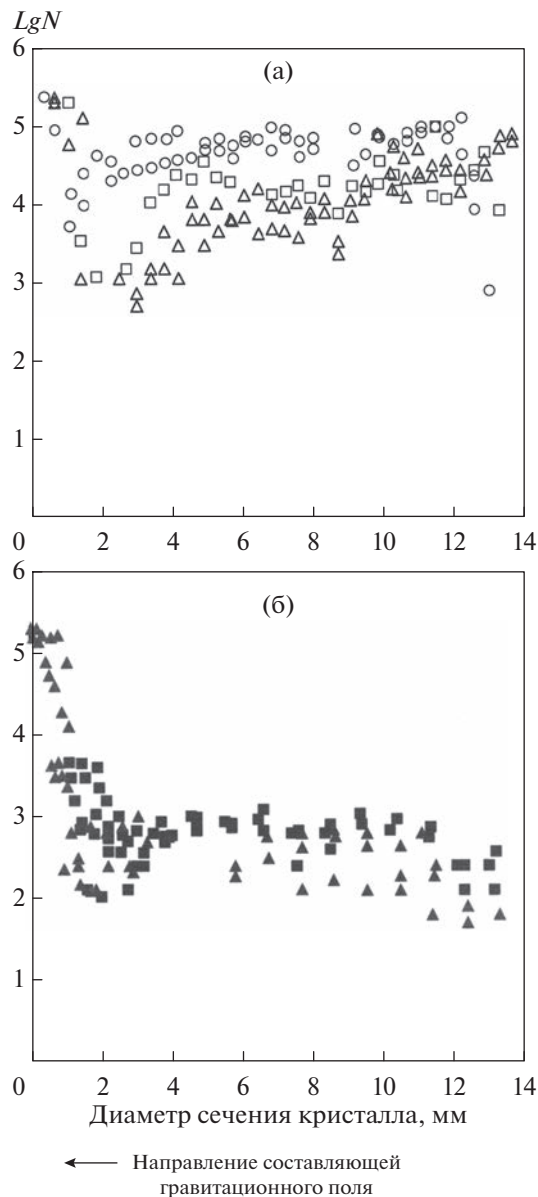


Рис. 4. Распределение плотности “ростовых” дислокаций на продольных шлифах монокристаллов алюминия (фрагменты 2, 4), выращенных при давлениях аргона 0.15 МПа (а): фрагмент 2 (Δ, □) и фрагмент 4 (○), и 0.30 МПа (б): фрагмент 2 (▲) и фрагмент 4 (■). При угле наклона установки $\varphi = 10^\circ$, СГП на МФГ кристалла с расплавом равна $g_{\text{мг}} \sim 0.174 g_0$ [6].

плотности дислокаций по длине кристалла, наблюдается “скачкообразное” увеличение (на несколько порядков) плотности дислокаций в направлении действия гравитационного поля. При этом характер этого перераспределения плотности дислокаций существенно зависит от давления. Так, в монокристаллах, полученных в вакууме, боковое перераспределение дислокаций наблюдается только на более ранних стадиях

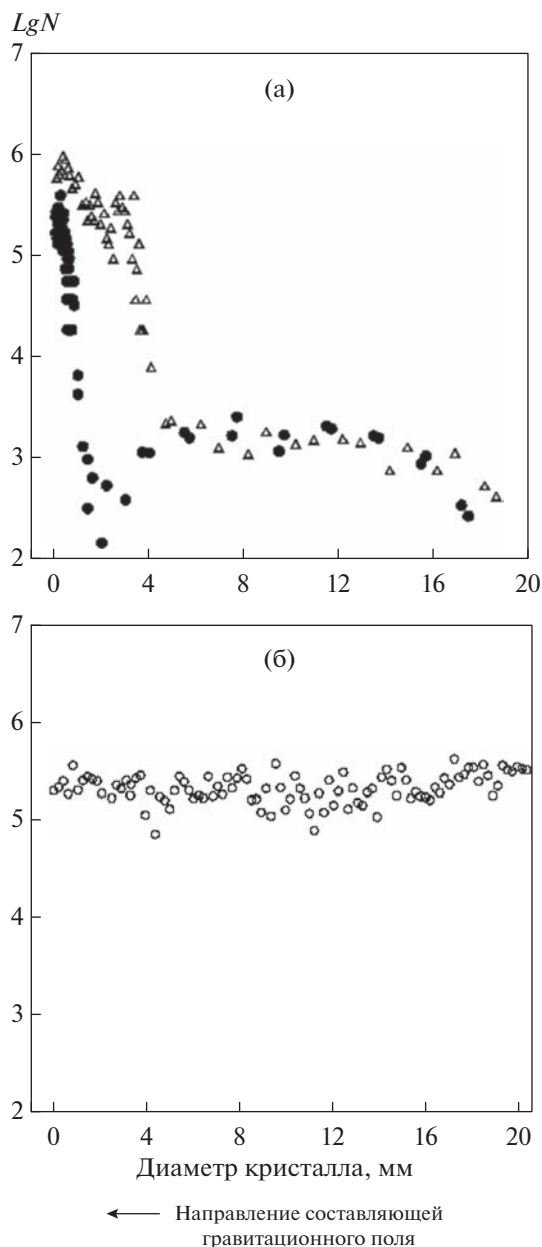


Рис. 5. Распределение плотности “ростовых” дислокаций на продольных шлифах монокристаллов алюминия, выращенных при давлении аргона 0.15 МПа с углом наклона установки $\varphi = 20^\circ$ (а): фрагмент 2 – (Δ) и фрагмент 4 – ($\bullet$) и с углом наклона $\varphi = 10^\circ$ (б): фрагмент 6 ($\circ$).

процесса кристаллизации. При этом к концу кристалла область с низкой плотностью дислокаций существенно уменьшается. Нужно отметить, что получаемые результаты измерений для фрагментов 3 и 5 качественно совпадают. Перераспределение плотности дислокаций в монокристаллах, выращенных при давлении 0.25 МПа, наиболее ярко выражено и происходит на протяжении всего периода роста кристалла так же, как в моно-

кристаллах, выращенных при давлении 0.30 МПа (см. рис. 4).

Перераспределение плотности дислокаций в “поперечном” направлении обусловлено седиментацией растворенных примесей под действием СГП, что подтверждается результатами количественного рентгеноспектрального анализа (рис. 2). Таким образом, наиболее эффективная поперечная седиментация примесей происходит при кристаллизации под давлениями 0.25–0.30 МПа. Как было показано ранее [1, 2], эти давления являются “оптимальными” по величине и обеспечивают наибольшую подвижность межфазной границы кристалл–расплав.

При давлении 0.15 МПа преобладает обычное отщеснение примесей с $k_0 < 1$ к концу кристалла. При выращивании монокристаллов в вакууме имеет место промежуточный вариант.

На рис. 5а приведены кривые распределения плотности дислокаций в монокристаллах алюминия, выращенных при давлении 0.15 МПа с углом наклона установки $\varphi = 20^\circ$. Изменение профилей кривых по сравнению с кривыми на рис. 3 (угол $\varphi = 10^\circ$) показывает, что с ростом СГП даже при неэффективном давлении 0.15 МПа наблюдается значительное увеличение плотности дислокаций около боковой поверхности кристалла. Причем перераспределение дислокаций происходит вплоть до самых верхних участков кристаллов. На рис. 5б для сравнения показано распределение плотности дислокаций в конечных участках монокристаллов (фрагмент б), выращенных при давлении 0.15 МПа с углом наклона установки $\varphi = 10^\circ$. В этом случае дислокации распределены равномерно по всему сечению кристалла.

Перераспределение плотности дислокаций в монокристаллах, выращенных при давлении 0.15 МПа и $\varphi = 20^\circ$ (рис. 5а), наиболее ярко выражено и происходит на протяжении всего периода роста кристалла так же, как в монокристаллах, выращенных при давлении 0.25 МПа и $\varphi = 10^\circ$ (см. рис. 3). Мы полагаем, что наблюдаемое перераспределение плотности дислокаций в “поперечном” направлении обусловлено седиментацией растворенных примесей под действием СГП, направленной вдоль поверхности фронта кристаллизации вдоль диаметра, лежащего в плоскости наклона ростовой установки.

3. Особенности гравитационной седиментации примесей

Мы полагаем, что основной причиной структурных и концентрационных неоднородностей, наблюдаемых в монокристаллах алюминия с добавками меди, является пространственное разделение различающихся по массе компонентов в слое расплава на границе с кристаллом под влия-

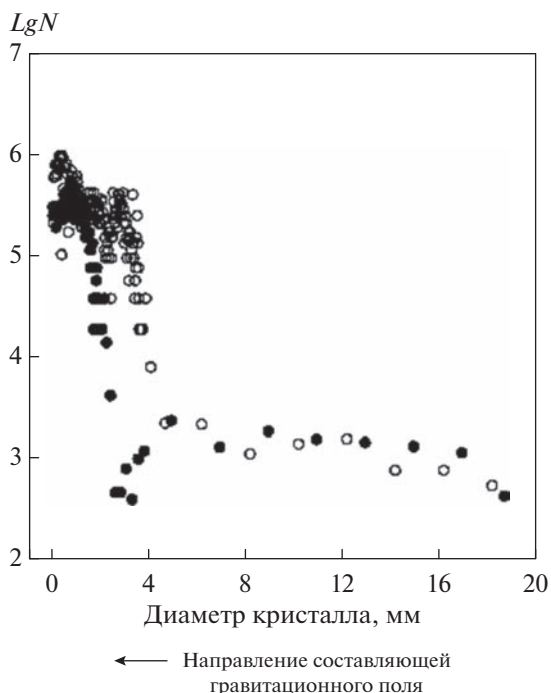


Рис. 6. Распределение плотности “ростовых” дислокаций на конечных участках продольных шлифов (фрагмент б) монокристаллов алюминия, выращенных при давлениях аргона 0.15 (○) и 0.25 МПа (●) с углом наклона установки $\varphi = 20^\circ$.

нием СГП [1, 2]. При этом нельзя полностью исключить и другую возможную причину данного явления. При наклоне ростовой установки возникают радиальные температурные градиенты, совпадающие по направлению с СГП. Однако увеличение эффективности поперечной седиментации примесей с увеличением величины СГП свидетельствует о том, что вероятнее всего происходит именно гравитационная седиментация примесей, а не перераспределение, связанное с асимметрией теплового поля.

Следует отметить, что при больших значениях СГП ($\varphi = 20^\circ$), более эффективное перераспределение примесей происходит также при давлении 0.15 МПа (рис. 5а). При этом давление области с низкой плотностью дислокаций (а значит и примесей) занимает существенно больший объем монокристалла. Об этом свидетельствует изменение кривых распределения плотности дислокаций в конечных участках кристаллов (фрагмент б).

Сильная неоднородность в распределении концентрации второго компонента в монокристаллах бинарного сплава фактически означает существование такой же сильной неоднородности в обменных атомных потоках на границе между кристаллом и расплавом, определяющих подвижность МФГ.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки (тема “Давление”, Г.р. № АААА-А18-118020190104-3).

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований обнаружено, что при направленной кристаллизации расплава в условиях плоского фронта кристаллизации происходит гравитационное разделение компонентов расплава. Установлено аномально неравномерное распределение концентрации меди и плотности дислокаций по диаметру кристалла с существенным увеличением этих параметров в направлении действия составляющей гравитационного поля.

Эффективность разделения различающихся по массе компонентов расплава зависит от величины давления инертного газа, при котором происходит процесс кристаллизации. При давлениях 0.25–0.30 МПа поперечная седиментация меди в направлении действия СГП наиболее ярко выражена. При давлении 0.15 МПа поперечная седиментация выражена слабо и преобладает свойственное методу выращивания оттеснение примеси с $k_0 < 1$ к концу кристалла. Степень эффективности “поперечной” седиментации увеличивается с увеличением СГП.

Основной причиной выявленного в работе разброса (большой дисперсии) значений концентрации меди в монокристаллах алюминия необходимо, по-видимому, считать развитие в области МФГ растягивающих напряжений, обусловленных выделением в процессе роста кристалла избыточного свободного объема фазового превращения. Возникающая при этом дилатация в области МФГ вызывает интенсификацию процесса “кавитационных флуктуаций плотности”, релаксация которых сопровождается появлением низкочастотных акустических волн в расплаве (явление акустической эмиссии или “акустический эффект кристаллизации”). При этом происходит акустическая трансляция избыточного свободного объема фазового превращения из области локальной дилатации на МФГ кристалла на внешние границы расплава. И этот механизм релаксации избыточного свободного объема фазового превращения, выделяющегося на МФГ при росте кристалла, становится преобладающим.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Есин В.О., Кривоносова А.С., Саттыбаев И.Ж., Федорова Т.Г., Елохина Л.В. Влияние давления на структуру монокристаллов алюминия и седиментацию растворенных компонентов при кристаллизации во внешнем потенциальном поле // ФММ. 2005. Т. 100. № 2. С. 63–69.

2. Есин В.О., Кривоносова А.С., Федорова Т.Г., Ревун С.А., Дякина В.П. Корреляция плотности дислокаций и относительного остаточного электропротивления в монокристаллах алюминия // ФММ. 1982. Т. 53. Вып. 4. С. 830–832.
3. Инденбаум Г.В., Розин К.М. Оценка распределения примесей в алюминии, очищенном зонной плавкой, с помощью металлографического наблюдения фигур травления // Заводская лаборатория. 1967. № 6. С. 724–727.
4. Wyon G., Lacombe P. On defects in crystalline solids / Bristol conference. London. Phys. Soc. 1955. P. 187–196.
5. Frank F.C. On defects in crystalline solids / Bristol conference. London. Phys. Soc. 1955. P. 159–170.
6. Esin V.O. Supermobility of Crystal – Melt Interface / ICCG-10. The Tenth International Conference on Crystal Growth 1992, San Diego, California, USA. P. A154.
7. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Изд. Ленингр. отд. “Наука”, 1975. 592 с.
8. Задумкин С.Н., Хоконов Х.Б., Шокаров Х.Б. Акустический эффект кристаллизации и плавления вещества // ЖЭТФ. 1975. Т. 68. Вып. 4. С. 1315–1320.
9. Жекамухов М.Х., Шокаров Х.Б. О природе высоко частотных акустических волн, возникающих при кристаллизации и плавлении веществ / 21_АЕ_2000.
10. Есин В.О. Релаксация избыточного свободного объема фазового превращения на межфазной границе кристалла с расплавом // ФММ. (в печати).
11. Vorontsov V.B., Katalnikov V.V. Analysis of acoustic emission effect accompanying metal crystallization / 13th International Conference on Liquid and Amorphous Metals. Journal of Physics: Conference Series. 2008. V. 98. P. 052005.
12. Воронцов В.Б., Журавлев Д.В. Связь структуры сигналов акустической эмиссии при кристаллизации Al с механизмом формирования твердой фазы из расплава // Вестник Новг. ГУ. 2012. № 67. С. 8–13.
13. Vorontsov V.B., Pershin V.K. Experimental research of phase transitions in a melt high-purity aluminum // Journal of Crystal Growth. 2017. V. 480. P. 170–174.

Effect of Pressure and Gravitational Field on the Distribution of Cu during the Directed Growth of a Single Crystal of the Alloy Al–0.005 wt % Cu

V. O. Esin^{1, *, **}, A. S. Krivonosova¹, I. Zh. Sattybaev¹, T. G. Fedorova¹, and L. V. Elokhina¹

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

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

**e-mail: yesinvo@yandex.ru

Abstract—Using quantitative X-ray spectral analysis and metallography, the distribution of copper concentration in the α -solid solution of Al and the dislocation density in single crystals of the Al alloy–0.005 wt % Cu, grown from the melt at different values of argon pressure (Ar) and the gravitational field component (gmg) directed along the surface of the crystallization front. A strong inhomogeneity in the copper concentration measured in adjacent areas of the cross-sectional surface of the crystal and its correlation with the inhomogeneity of the distribution of dislocations in single crystals of the alloy, which depends on pressure and the gravitational field component, were discovered. The mechanism of relaxation of the excess free volume of the phase transformation released in the region of the interphase boundary during crystal growth is considered.

Keywords: melt crystallization, pressure, alloy single crystals, gravitational field, sedimentation of components

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 669.721'296:532.785

ФОРМИРОВАНИЕ СЛОИСТОЙ ДИССИПАТИВНОЙ СТРУКТУРЫ В ПРОЦЕССЕ НАПРАВЛЕННОГО РОСТА КРИСТАЛЛА MgB_2 ИЗ РАСПЛАВА

© 2023 г. В. О. Есин*

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

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

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 07.09.2023 г.

Принята к публикации 29.09.2023 г.

Рассмотрено взаимодействие компонентов при высокотемпературном отжиге спрессованных порошков магния и бора при получении сверхпроводящего соединения MgB_2 в работах, использующих стандартную технологию синтеза и технологию горячего газостатического прессования. В компьютерной модели кристаллизации бинарного сплава исследовано влияние диффузии компонентов в области межфазной границы в процессе роста кристалла на морфологию диссипативных структур, образующихся при фазовом превращении. Проведен анализ условий и механизма формирования “слоистой” структуры, возникающей при кристаллизации MgB_2 из расплава магния в системе (Mg–B).

Ключевые слова: спрессованные порошки, высокотемпературный отжиг, реакционная диффузия, синтез MgB_2 , диссипативные структуры

DOI: 10.31857/S001532302360140X, EDN: SMYIPG

ВВЕДЕНИЕ

Возникновение элементов самоорганизации (так называемых диссипативных структур) в открытых неравновесных нелинейных системах обусловлено необходимостью достижения максимальной скорости понижения термодинамического потенциала системы — максимальной скорости процессов диссипации энергии и перехода системы в равновесное состояние. По мере изучения неравновесных нелинейных систем выдвигались различные принципы, определяющие поведение этих систем. Одним из таких принципов является, например, принцип максимальной скорости необратимых процессов, предложенный Шахпороновым, который может быть сформулирован так: “В макроскопической неравновесной системе самопроизвольно протекают лишь те процессы, которые при заданных внешних условиях приводят систему к термодинамическому равновесию наиболее быстро” [1].

Образование различных структур твердой фазы при кристаллизации, таких как ячеистая, дендритная, фрактальная или сферолитная, фактически также может быть отнесено к процессу самоорганизации в неравновесной системе. При этом морфология образующихся диссипативных структур (их форма и размеры) является достаточно информативной характеристикой, отража-

ющей условия процесса фазового превращения, при которых происходит их формирование.

Настоящая работа посвящена анализу условий и механизма формирования “слоистых” диссипативных структур, возникающих в процессе взаимодействия компонент при высокотемпературном отжиге спрессованных порошков магния и бора в технологиях получения сверхпроводящего соединения MgB_2 , реализованных в работах [2, 3].

Можно выделить два типа технологий синтеза, которые использовались в этих работах для получения соединения MgB_2 . Это так называемая стандартная технология синтеза и технология горячего газостатического прессования. Диссипативные структуры, образующиеся в процессе синтеза соединения MgB_2 в этих технологиях, имеют существенно различную морфологию. При использовании стандартной технологии синтеза соединения образуется “слоистая” структура, в то время как при технологии горячего газостатического прессования в процессе синтеза соединения формируется “дендритоподобная” структура. При этом масштабы этих структур различаются в ~ 7 –10 раз.

Образование и рост кристаллов MgB_2 в этих технологиях синтеза происходит в процессе диффузионного растворения бора в расплаве магния (при реакционной диффузии компонентов в про-

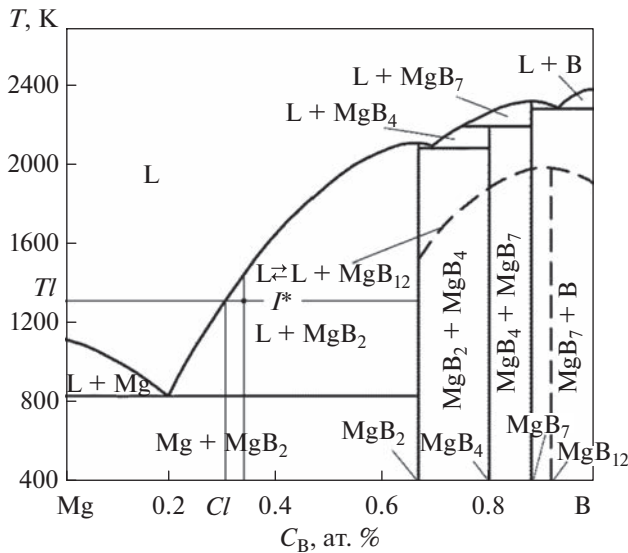


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Mg–B [4].

цессе отжига спрессованных порошков Mg и B при температурах 800–1000°C, существенно превышающих температуру плавления магния $T_m \sim 650^\circ\text{C}$ и последующей их кристаллизации при достижении расплавом состава C_l , соответствующего ликвидусу диаграммы состояния системы Mg–B при температуре синтеза T_l (рис. 1) [4, 5].

Для анализа условий и механизма формирования “дендритоподобных” и “слоистых” структур, возникающих при кристаллизации MgB_2 из расплава магния (раствора бора в магнии), можно использовать существующие в настоящее время представления об основных закономерностях образования и роста кристаллов в процессе затвердевания металлических расплавов [6, 7]. В ком-

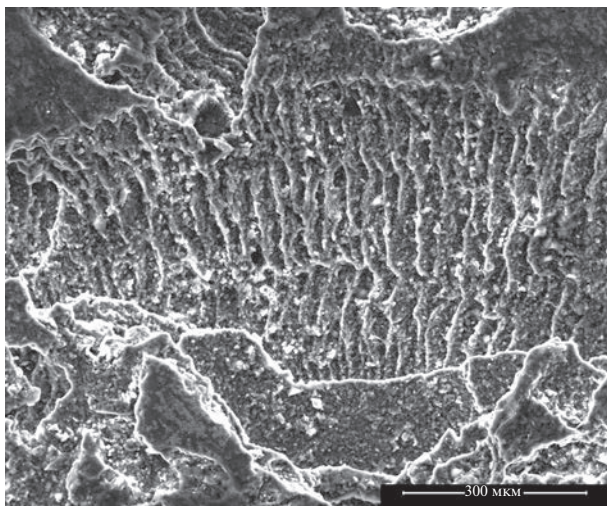


Рис. 2. Слоистая структура в системе Mg–B [2].

пьютерной модели (КМ) роста кристалла в бинарной системе можно подробно исследовать условия образования и морфологию диссипативных структур, возникающих в процессе кристаллизации соединения MgB_2 из расплава магния.

Целью настоящей работы было проведение методом КМ-анализа условий и механизма формирования “слоистых” диссипативных структур, выявленных в массивных кристаллах соединения MgB_2 синтезированных при высокотемпературном отжиге в системе Mg–B.

На рис. 2 приведено изображение, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа [2]. Протяженность области слоистой структуры в соединении MgB_2 , изображенной на рисунке, составляет ~ 0.78 мм, а среднее значение ее элемента равно ~ 0.03 мм.

Слоистая структура фактически является начальной стадией (начальной формой) развития ячеистой диссипативной структуры (рис. 3). Ее развитие обусловлено возникновением морфологической неустойчивости гладкой формы межфазной поверхности при концентрационном переохлаждении расплава.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ “СЛОИСТОЙ” СТРУКТУРЫ

При росте изотропной твердой фазы первоначально гладкая поверхность фронта кристаллизации при достижении определенных условий становится неустойчивой. На ней возникает волновое возмущение (образуются выступы) с периодом, соответствующим минимальной длине волны λ_r , вызывающей развитие морфологической неустойчивости гладкой поверхности фронта кристаллизации

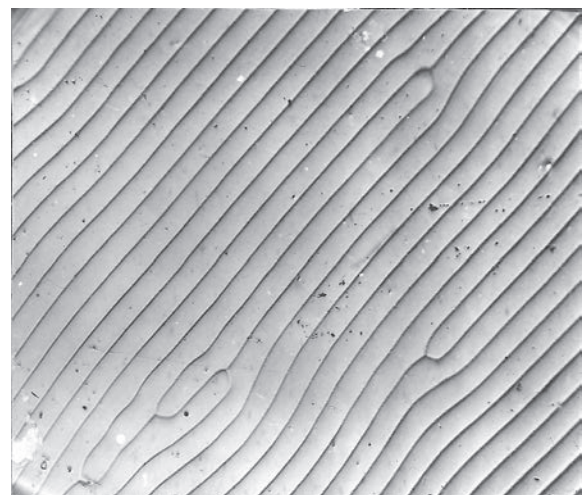


Рис. 3. Слоистая структура, выявленная на поверхности фронта кристаллизации $\beta\text{-Sn}$, при декантации расплава [8].

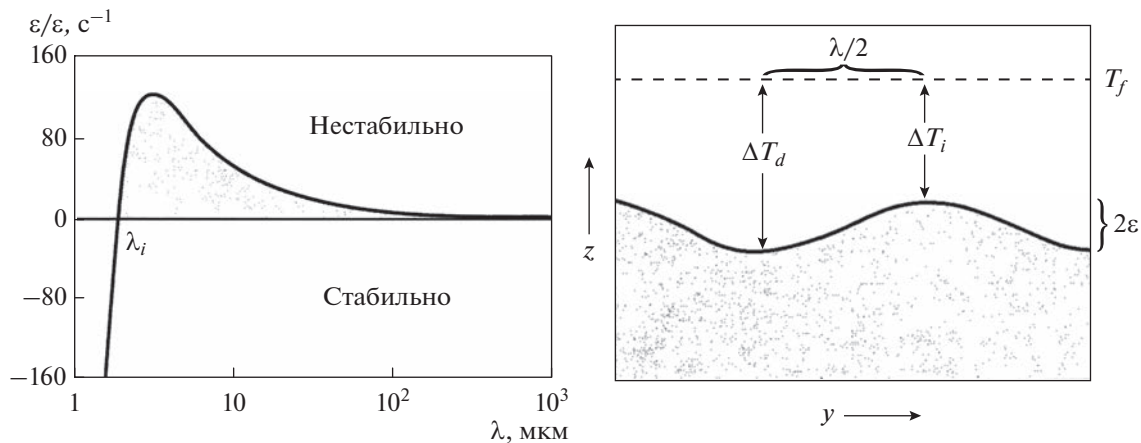


Рис. 4. Длина волны морфологической неустойчивости λ_i межфазной границы кристалла с расплавом: а – $\dot{\epsilon}/\epsilon$ (с^{-1}) – скорость развития амплитуды возмущения ϵ межфазной поверхности кристалла при концентрационном переохлаждении расплава; б – начальная форма возмущенной поверхности. T_f – температура плавления сплава; ΔT_d – переохлаждение в области дна и ΔT_i – вершины рельефа поверхности межфазной границы кристалла.

[6, 7] (рис. 4). Форма возмущенной поверхности может быть описана простой синусоидальной функцией: $z = \epsilon \sin(\omega y)$, где ϵ – амплитуда, $\omega = 2\pi/\lambda$ – волновое число.

Компьютерное моделирование образования диссипативных структур при кристаллизации бинарной системы проведено в КМ, основанной на методе конечных разностей. Двумерная конечно-разностная сетка делит систему на ячейки. Каждая ячейка характеризуется объемной долей твердой фазы $g_{s,ij}$ [9]: $g_{s,ij} = 1$ в ячейке (i, j) , занятой твердой фазой; $g_{s,ij} = 0$ в ячейке, занятой расплавом; $0 < g_{s,ij} < 1$ в двухфазной ячейке. На рис. 5 приведен пример двухфазной ячейки.

Размер системы, для которой приводятся результаты, полученные в работе в процессе вычислений в КМ, составляет 12.5 миллионов элементарных ячеек:

$$N = (X = 2500Y = 5000) = 2500 \times 5000 = 12.5 \times 10^6.$$

Рост твердой фазы идет от слоя $X = 1$ в направлении Y – наибольшего размера системы, и заканчивается на внешней границе системы $Y = 5000$, через которую осуществляется “слив” растворенного в расплаве компонента сплава с коэффици-

ентом распределения $k_0 = \left(\frac{C_s}{C_L}\right) < 1$.

В процессе роста кристалла, после осуществления одного акта роста твердой фазы в пределах одной ячейки, происходит пересчет концентрации растворенного элемента в соседних ячейках ($n = 1, 2, 3, 4$). Увеличение концентрации в этих ячейках элемента, коэффициент распределения которого $k_0 < 1$, происходит путем его диффузии в

эти ячейки. И далее в компьютерной программе, на этом же шаге, осуществляется соответствующий пересчет концентрации растворенного элемента сплава во всех остальных ячейках моделируемой системы (рис. 6).

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Сильное развитие поверхности межфазной границы кристалла с расплавом происходит при потере устойчивости гладкой поверхности фронта кристаллизации – при морфологическом фазовом переходе в системе, возникающем в условиях появления в ней слоистой диссипативной структуры (рис. 7).

Скорость движения межфазной границы при росте кристалла в моделируемой системе равна (см. расчет, приведенный в конце статьи):

$$V = 1 \times 10^3 (\text{см/с}),$$

а время общего затвердевания системы равно:

$$\sum \Delta t = \left(\frac{5000 \Delta h (\text{см})}{V (\text{см/с})} \right) = 5 (\text{с}).$$

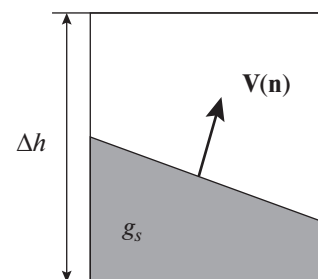


Рис. 5. Двухфазная ячейка.

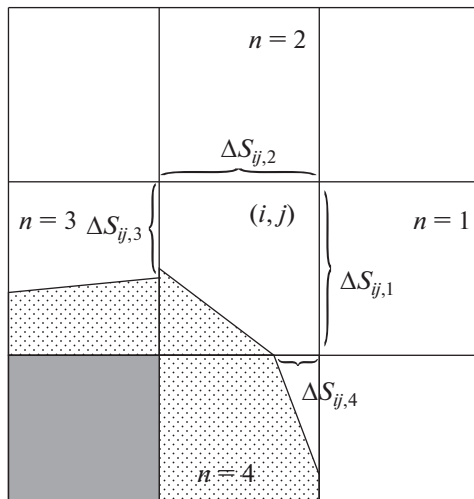


Рис. 6. Ячейка (i, j) и ее окружение. $\Delta S_{ij, n}$ – свободная поверхность ячейки (i, j) на границе с n -й ячейкой.

При этом величина “инкубационного периода” (рис. 7) составляет:

$$\sum \Delta t = \left(\frac{\approx 700 \Delta h (\text{см})}{V (\text{см/с})} \right) = 0.7 (\text{с}).$$

Проведенное в работе компьютерное моделирование роста кристалла позволило получить слоистую структуру, этапы развития которой в процессе затвердевания расплава показаны на рис. 8.

Степень ликвационной неоднородности (степень химической неоднородности, возникающей при кристаллизации в сплаве) составляет при этом ~ 50 крат (рис. 9), а средний размер элементов слоистой структуры равен $\langle \lambda \rangle = \sim 80$ -ти элементарным ячейкам (рис. 8в).

В общем случае, в условиях развития в системе слоистой диссипативной структуры, в расплаве образуется протяженная двухфазная зона (кристалл–расплав), так что фронт затвердевания в системе становится сильно растянут – от вершины элемента слоистой структуры до дна двухфазной зоны – в соответствии с градиентом температуры, движение которого в моделируемой системе и определяет процесс роста кристалла из расплава (процесс фазового превращения в системе).

Начиная с некоторого момента времени, достигается такое состояние, при котором протяженность двухфазной зоны перестает меняться и приобретает постоянное значение. Ее длина (L) может быть определена из наклона температурного градиента в системе и равна:

$$L = \left(\frac{\Delta T_L}{\text{tg} \varphi} \right) = 1493 (\text{ячейки}),$$

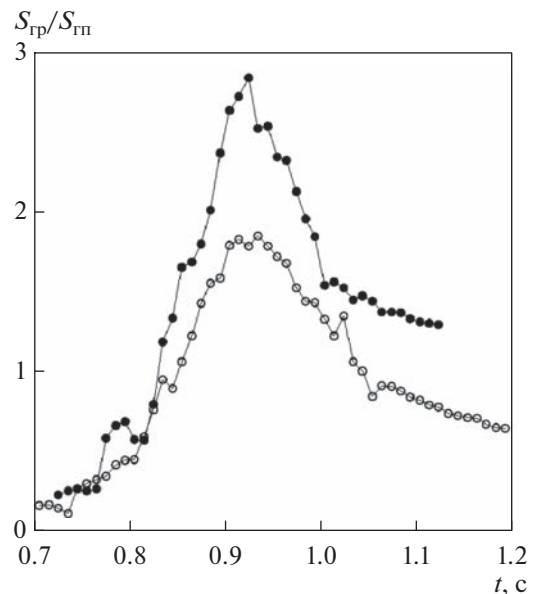


Рис. 7. Развитие поверхности межфазной границы кристалла с расплавом при возникновении и развитии слоистой диссипативной структуры. (●) и (○) – точки, значения которых соответствуют степени развития поверхности межфазной границы (МФГ) для двух скоростей роста кристалла: $V(\bullet) > V(\circ)$. Ось Y – отношение площади развитой поверхности МФГ ($S_{гр}$) к площади гладкой (плоской) поверхности границы ($S_{гп}$). Ось X – время затвердевания расплава (время роста кристалла в компьютерной модели t , с).

здесь (ΔT_L) – различие в температурах ликвидуса на вершине (на острие) элемента слоистой структуры и в области дна двухфазной зоны, которые определяют ее протяженность в поле температурного градиента; а φ – угол наклона, равный $\varphi \approx 4$ угловых градусов, определяющий изменение температуры в направлении роста твердой фазы от начала ($X = 1$), к концу системы $Y = 5000$.

При этом даже у дна двухфазной зоны процесс роста кристалла нельзя считать более равновесным, чем в области вершины элемента слоистой структуры, поскольку общая скорость движения в системе градиента температур достаточно большая ($\sim 1.0 \times 10^3$ [см/с]). Поэтому процесс фазового превращения в моделируемой системе фактически является неравновесным.

В этих условиях, разделение компонентов сплава на межфазной границе кристалла с расплавом также может происходить не равновесно, поскольку полнота разделения компонентов сплава в процессе кристаллизации расплава существенно зависит от скорости движения межфазной границы [10–12].

Влияние неравновесных условий на разделение растворенного вещества на межфазной гра-



Рис. 8. Развитие слоистой структуры в процессе затвердевания расплава: а – начало формирования “возмущений” гладкого рельефа поверхности межфазной границы кристалла с расплавом; б – развитые формы элементов слоистой структуры, образовавшиеся на поверхности фронта кристаллизации; в – общий вид слоистой структуры в системе на стадии роста твердой фазы, близкой к полному затвердеванию расплава. (Стороны прямоугольника X и Y – размеры моделируемой системы.)

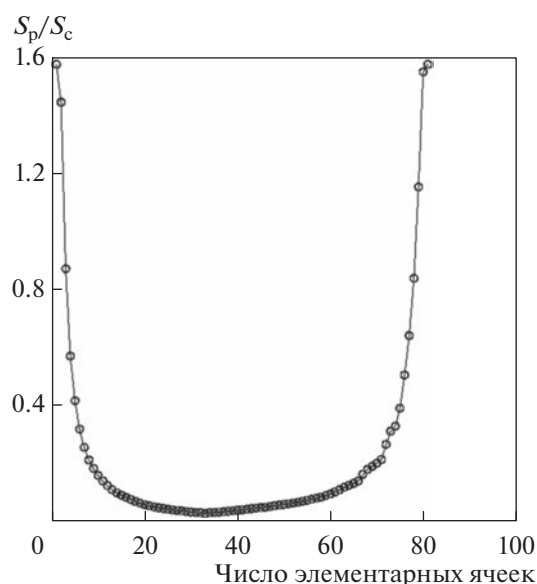


Рис. 9. Отношение рельефа поверхности поперечного сечения “слоистой” структуры к среднему размеру ее элементов $\langle \lambda \rangle$ (S_p/S_c) в компьютерной модели роста кристалла – Ось Y (рис. 8). Ось X – общий размер моделируемого элемента слоистой структуры.

нице описывается следующим выражением для коэффициента распределения k :

$$k(V) = \frac{C_S}{C_L} = \frac{V/V_D + k_e}{V/V_D + 1 - (1 - k_e)C_L},$$

где C_S и C_L – концентрации в твердой фазе и в жидкости на границе соответственно;

$$k_e = k_0/k_0^A,$$

где k_0 и k_0^A – равновесные коэффициенты распределения растворенного вещества и растворителя соответственно; V_D – скорость диффузии:

$$V_D = fva \exp(-E_a/RT) = D/a.$$

Здесь f – геометрический фактор, v – частота атомных колебаний, a – межатомное расстояние, E_a – активационный барьер для диффузии через межфазную границу, D – коэффициент диффузии на границе.

Коэффициент распределения в этом выражении зависит от отношения скорости кристаллизации (V) к скорости диффузии (V_D).

При этом скорость диффузии может быть представлена как отношение коэффициента диффузии через межфазную границу (характеризующее кинетику элементарных процессов перехода через межфазную границу) к межатомному расстоянию.

Для системы Mg–В коэффициент распределения бора (В) в расплаве магния (Mg) равен $k_0 = 0.149$; а из диаграммы состояния системы можно оценить значение равновесного коэффициента распределения растворителя (Mg), который приблизительно равен:

$$k_0^A = \left(\frac{C_S(A)}{C_L(A)} \right) = \frac{\approx 0.668}{\approx 0.333} = 2.006.$$

Отсюда, можно рассчитать величину k_e :

$$k_e = \left(\frac{k_0}{k_0^A} \right) = \left(\frac{0.149}{2.006} \right) = 0.074277.$$

Зная величину k_e , можно определить и значение отношения скорости движения поверхности фронта кристаллизации к скорости диффузионных процессов на ней; $k(V)$ – неравновесный коэффициент распределения растворенного вещества в системе, в условиях движения межфазной границы со скоростью V (в процессе роста кристалла из расплава).

Отношение скорости движения межфазной границы к скорости диффузионных процессов на ней равно:

$$\left(\frac{V}{V_D} \right) = \left(\frac{k(V)[1 - (1 - k_e)C_L] - k_e}{[1 - k(V)]} \right) = 0.617132,$$

$$V = \left(\frac{V_D}{k(V)} \right) = \left(\frac{D/a}{k(V)} \right),$$

$$V = V_D 0.617132.$$

В результате расчетов получаем, что скорость движения межфазной границы при росте кристалла в моделируемой системе равна:

$$\begin{aligned} V &= \left(\frac{D}{a} \right) \times 0.616132 = \left(\frac{\approx 5 \times 10^{-5} [\text{см}^2/\text{с}]}{3.2029 \times 10^{-8} [\text{см}]} \right) \times \\ &\times 0.616132 = 0.961835 \times 10^3 [\text{см}/\text{с}] = \\ &= 1 \times 10^3 [\text{см}/\text{с}]. \end{aligned}$$

В этих условиях отношение равновесных коэффициентов распределения растворенного вещества к коэффициенту распределения растворителя, выражающееся коэффициентом распределения k_e , оказывается достаточно малой величиной:

$$k_e = \left(\frac{k_0}{k_0^A} \right) = 0.074277.$$

Таким образом, положение (наклон) линий ликвидуса на диаграмме состояния сплава также будет зависеть от скорости осуществления фазового превращения в моделируемой системе (Mg–В).

Остался еще один интересный момент: анализируя результаты, полученные в работе [2] при

исследовании слоистой структуры, образующейся в соединении MgB_2 , можно определить средний размер элемента этой структуры (рис. 2) и рассчитать абсолютные размеры моделируемой системы.

Зная средний размер элемента слоистой структуры в КМ, который равен $\langle \lambda \rangle = \sim 80$ -ти ячейкам, на которые разбита система, можно вычислить Δh – абсолютные размеры этой ячейки:

$$\Delta h = 3.33(3) \text{ мкм} = 3.33(3) \times 10^{-4} \text{ см}$$

$$\Delta h \times \Delta h = 110^{-7} \text{ см}^2.$$

Откуда получаем, что размер моделируемой системы, содержащей 12.5 миллионов ячеек, равен:

$$X \Delta h = 2500 \Delta h = 0.833325 \text{ см};$$

$$Y \Delta h = 5000 \Delta h = 1.66665 \text{ см};$$

$$X \Delta h \times Y \Delta h = 1.388736 \text{ см}^2.$$

Таким образом, в работе проведено моделирование достаточно большого по размерам участка системы, позволившее достаточно корректно изучить процесс роста и механизм образования слоистой структуры, возникающей при кристаллизации соединения MgB_2 из расплава магния в системе Mg–В.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В компьютерной модели кристаллизации бинарного сплава исследовано влияние диффузии компонентов, выделяющихся на межфазной границе в процессе роста кристалла, на морфологию диссипативных структур, образующихся при фазовом превращении.

Проведен подробный анализ условий и механизма формирования “слоистой” диссипативной структуры, возникающей при кристаллизации MgB_2 из расплава магния в системе (Mg–В).

Использованная в работе компьютерная модель позволила получить и визуализировать слоистую структуру (приведенную на рис. 8) и исследовать механизм ее образования в соединении MgB_2 .

Результаты работы служат доказательством правильности предложенного в работе [3] “диффузионного” механизма образования MgB_2 .

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки (тема “Давление”, Г.р. № АААА-А18-118020190104-3).

В заключение хочу выразить признательность заведующему Отделом прецизионной металлургии и технологий обработки давлением, докт. техн. наук Михаилу Васильевичу Дегтяреву за внимательное прочтение статьи и сделанные ценные замечания, которые с благодарностью были учтены мною.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шахпаронов М.И. Введение в молекулярную теорию растворов. М.: Гос. Изд-во техн.-теорет. лит-ры, 1956. 508 с.
2. Кузнецова Е.И., Сударева С.В., Криницина Т.П., Блинова Ю.В., Романов Е.П., Акшенцев Ю.Н., Дегтярев М.В., Тихоновский М.А., Кисляк И.Ф. Механизм образования и особенности структуры массивных образцов соединения MgB_2 // ФММ. 2014. Т. 115. № 2. С. 186–197.
3. Кузнецова Е.И., Акшенцев Ю.Н., Есин В.О., Сударева С.В., Блинова Ю.В., Дегтярев М.В., Новожонов В.И., Романов Е.П. Механизмы образования массивной сверхпроводящей фазы MgB_2 при высоких температурах // ФТТ. 2015. Т. 57. Вып. 5. С. 859–866.
4. Туркевич В.З., Кулик О.Г., Иценко П.П., Соколов А.Н., Ващенко А.Н. Фазовая диаграмма системы Mg-B при высоких давлениях // Сверхтвердые материалы. 2003. Т. 25. Вып. 1. С. 9–14.
5. Turkevich V.Z., Prikhna T.A., Kozurev A.V. Phase diagram of the Mg-B system at 2 GPa and peculiarities of high-pressure manufacture of MgB_2 -based blocks with high critical currents // High Pressure Research. 2009. V. 29. № 1. P. 87–92.
6. Kurz W., Fisher D.J. Fundamentals of Solidification. Trans tech publications LTD. Witzerland. Germany. UK. USA. 1998. 248 p.
7. Курц У., Фишер Д. Фундаментальные основы затвердевания. Москва. Ижевск. 2013. 299 с.
8. Есин В.О. Субструктура и преимущественные направления роста металлических кристаллов из расплава / Дисс. канд. физ.-мат. наук. ИФМ АН СССР. Свердловск. 1963. 121 с.
9. Тарабаев Л.П., Машихин А.Ю., Вдовина И.А. Компьютерное моделирование роста дендритных кристаллов. М.: 1991. 29 с. Деп. в ВИНТИ. 03.07.91. № 2915–В91.
10. Aziz M.J., Kaplan T. Continues growth model for alloy solidification // Acta Metall. Mater. 1988. V. 36. P. 2335–2347.
11. Aziz M.J. Non-equilibrium kinetics during rapid solidification // Materials Science and Engineering. 1994. A 178 (1–2). P. 167–170.
12. Tarabaev L., Esin V. Formation of Dissipative Structures during Crystallization Supercooled Melts // Chapter in book “Supercooling”, edited by Peter Wilson. ISBN 978-953-51-0113-0, 134 p. InTech – Open Access Publisher Rijeka. Croatia. March, 2012. P. 105–122.

Formation a Layered Dissipative Structure in the Process of Directed Growth of an MgB_2 Crystal from a Melt

V. O. Esin*

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

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

Abstract—The interaction of components during high-temperature annealing of pressed magnesium and boron powders during the production of the superconducting compound MgB_2 is considered in works using standard synthesis technology and hot gas-static pressing technology. In a computer model of crystallization of a binary alloy, the influence of the diffusion of components in the region of the interphase boundary during crystal growth on the morphology of dissipative structures formed during phase transformation was studied. An analysis of the conditions and mechanism of the formation of a “layered” structure that appears during the crystallization of MgB_2 from a magnesium melt in the (Mg-B) system has been carried out.

Keywords: pressed powders, high-temperature annealing, reaction diffusion, MgB_2 synthesis, dissipative structures

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 620.186.5

МОДЕЛЬ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ РАЗМЕРА АУСТЕНИТНОГО ЗЕРНА ПРИ ГОРЯЧЕЙ ДЕФОРМАЦИИ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ С УЧЕТОМ ЭВОЛЮЦИИ ДИСЛОКАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ

© 2023 г. И. И. Горбачев^{а, *}, Е. И. Корзунова^а, В. В. Попов^а, Д. М. Хабибулин^б, Н. В. Урцев^б

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

^бИсследовательско-технологический центр “Аусферр”, ул. Ломоносова, д. 11/1, Магнитогорск, 455000 Россия

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

Поступила в редакцию 19.07.2023 г.

После доработки 28.08.2023 г.

Принята к публикации 29.08.2023 г.

Предложена модель для описания поведения среднего размера аустенитного зерна и дислокационной структуры низколегированных сталей в процессе и после горячей деформации. В модели учитывается протекание процессов возврата, динамической, первичной и собирательной рекристаллизации зерен, а также индуцированное деформацией выделение карбонитридных фаз и их эволюция. Проведено сравнение результатов расчетов с имеющимися в литературе экспериментальными данными и показано их удовлетворительное согласие.

Ключевые слова: моделирование, деформация, структура, размер зерна, рекристаллизация

DOI: 10.31857/S0015323023601344, **EDN:** CKRYNP

ВВЕДЕНИЕ

При промышленном производстве низколегированных сталей наиболее широко используемым методом горячей деформации является контролируемая прокатка. Процесс контролируемой прокатки включает две стадии. На первой — стадии черновой прокатки — деформация происходит в температурной области стабильного аустенита выше температуры рекристаллизации. На второй стадии — чистовой прокатки — деформация происходит в нижней части аустенитной области или в двухфазной ($\alpha + \gamma$)-области в отсутствие рекристаллизации.

Основные процессы, которые определяют структуру и свойства сталей, подвергаемых горячей прокатке, — наклеп и рекристаллизация. При этом зерна деформируются, происходит искажение кристаллической решетки, увеличение плотности дислокаций. В ходе рекристаллизации образуются и растут новые, бездефектные зерна. Динамика этих процессов зависит от множества факторов, как то: исходный размер зерна, скорость и температура деформации, степень деформации, наличие сдерживающих факторов роста зерна, например, выделений вторых фаз и др. [1–5].

Моделирование фазовых и структурных превращений на различных стадиях обработки сталей и сплавов традиционно привлекает исследователей. Это обусловлено высокой практической

значимостью данной области, в первую очередь, для упрощения оптимизации состава сталей и режимов их термомеханической обработки, а также создания цифровых двойников для технологических процессов [6].

Для создания моделей с максимально широкой областью применимости исследователи стараются учитывать так называемые внутренние переменные. Наиболее общие модели, использующие этот подход, учитывают такие параметры как плотность дислокаций, размер субзерен, угол разориентировки субграниц и т.п. Одна из первых подобных моделей для описания процессов, протекающих при горячей деформации и рекристаллизации, была предложена в работе [7]. Обзор имевшихся в конце 90-х гг. моделей эволюции структуры при горячей деформации выполнен в монографии [8]. На предложенные в работах [7, 8] идеи опираются и многие из более поздних работ, к примеру [2, 3, 9, 10]. Значительная часть модельных приближений и формул, которые можно встретить в указанных работах, используются и в наших недавних работах [11, 12] по моделированию горячей деформации сталей.

В подавляющем большинстве предложенных на сегодняшний день моделей для описания процессов, протекающих при горячей деформации, уделяется весьма слабое влияние строгому описанию эволюции выделений вторых фаз. Обычно

используют очень упрощенные модели. В то же время это довольно важный аспект, так как выделения вторых фаз могут оказать сильное влияние на динамику процессов, сдерживая рост зерен при термической обработке. В этом смысле выглядят предпочтительными предложенные в [11, 12] модели, так как опираются на развитые в [13–16] подходы для моделирования эволюции выделений, которые учитывают сразу несколько важных для данной задачи факторов: полидисперсность ансамбля выделений, зарождение новых частиц, конечную объемную долю выделений, взаимовлияние диффузионных потоков разных элементов, возможность эволюции выделений сложного состава.

Однако в наших работах [11, 12] было использовано одно существенное упрощение – предполагалось, что весь моделируемый материал условно делится только на две части: деформированную (с повышенной плотностью дислокаций) и рекристаллизованную часть, с плотностью дислокаций, соответствующей таковой для отожженного материала (далее условно будем называть ее “равновесной”). Очевидно, что данное упрощение плохо соотносится непосредственно с процессом деформации. Кроме того, такая модель имеет ограниченную применимость для многостадийной деформации в случае, когда к следующему проходу рекристаллизационные процессы после предыдущего завершились не полностью. В настоящей работе мы попытались улучшить данную модель и преодолеть указанный недостаток.

МОДЕЛЬ

В разработанной нами модели есть две относительно независимые (но все же влияющие друг на друга) части: ответственная за описание изменения размера аустенитного зерна и дислокационной структуры и модуль для описания поведения ансамбля карбонитридных выделений.

Динамика изменения размеров зерен определяется выражением:

$$\dot{D} = M(P_d - P_z) - \dot{X}D \ln(N)/3, \quad (1)$$

где D – средний диаметр зерна, M – подвижность границы зерна, X – доля рекристаллизованного материала, N – число рекристаллизованных зерен, приходящихся на одно старое. P_d и P_z – движущая сила роста зерен и тормозящая сила со стороны частиц вторых фаз. Здесь и далее точкой сверху обозначена производная по времени.

Нетрудно заметить, что в некоторых случаях, например, при интенсивном выделении частиц вторых фаз, может оказаться, что $P_d < P_z$. Поэтому, даже в отсутствие первичной рекристаллизации, согласно (1), размер зерна может уменьшаться, что, очевидно, некорректно. Поэтому в таких случаях первое слагаемое в (1) зануляется.

Подвижность границ зерен подчиняется аррениусовской зависимости:

$$M = M_0 \exp\left(-\frac{Q}{R_g T}\right), \quad (2)$$

где M_0 – предэкспоненциальный множитель, Q – энергия активации, R_g и T имеют свое обычное значение.

Выражение для описания динамики изменения среднего размера зерна (1) было взято нами в виде, подобном тому, как оно используется в ряде других работ, к примеру, [3, 7]. Первое слагаемое в (1) взято в виде, аналогичном [21]. Оно соответствует стремлению системы к росту зерна за счет уменьшения зернограницной энергии и энергии, запасенной в дислокациях. Второе слагаемое соответствует измельчению зерна при рекристаллизации.

Движущая сила роста зерен определяется выражением [17, 18]:

$$P_d = \alpha \frac{\gamma}{D} + \tau(\bar{\rho}_{\text{Def}} - \rho_0). \quad (3)$$

Здесь γ – энергия границы зерна, α – безразмерная геометрическая постоянная, ρ_0 – плотность дислокаций в рекристаллизованном объеме материала, $\bar{\rho}_{\text{Def}}$ – средняя плотность дислокаций в его деформированной части, $\tau = Gb^2/2$ – энергия дислокации, приходящаяся на единицу ее длины [19]:

$$\tau = Gb^2/2, \quad (4)$$

где G – модуль сдвига, b – модуль вектора Бюргерса.

Аналогично тому, как это сделано в наших предыдущих работах [20, 21], для силы, сдерживающей движение границы зерна и действующей со стороны частиц второй фазы, использовано выражение, основанное на подходе, предложенном Зинером [22]. В отличие от типовых выражений зинеровского типа учитывалось распределение частиц по размерам:

$$P_z = \beta \gamma \left[\sum_i \left(\frac{f_i}{r_i} \right) \right], \quad (5)$$

где β – безразмерная константа, f_i и r_i – объемная доля и размер частиц i -го размерного интервала.

В большинстве современных моделей, аналогичных представляемой в настоящей работе, к примеру, в [2, 3], в слагаемом, отвечающем за измельчение зерна при рекристаллизации, отсутствует тройка в знаменателе, в отличие от (1). Мы склонны считать это небольшой ошибкой, берущей начало из работы [7]. Более подробно см. в Приложении.

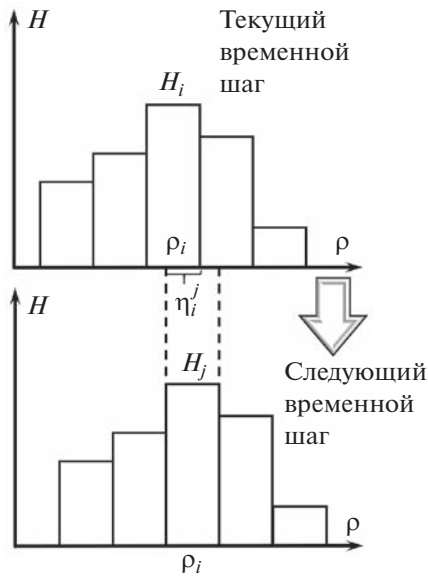


Рис. 1. Гистограмма для описания дислокационной структуры сплава и ее изменение на следующем временном шаге.

Для описания дислокационной структуры в настоящей модели вводится функция распределения по плотностям дислокаций $H(\rho, t)$, заданная в виде гистограммы (рис. 1). При построении $H(\rho, t)$ плотность дислокаций для каждого зерна учитывается в виде некоторого среднего значения для этого зерна. Предполагается, что есть некоторое количество зерен, в которых плотность дислокаций соответствует среднему значению плотности дислокаций определенного интервала гистограммы ρ_i , т.е. находится в пределах $[\rho_i - d\rho/2, \rho_i + d\rho/2]$, (где $d\rho$ – шаг гистограммы). Таких зерен столько, что их объемная доля равна доле данного интервала гистограммы H_i .

Дислокационная структура (и, соответственно, гистограмма) в процессе моделирования изменяется при протекании деформации и рекристаллизации. При деформации и возврате плотность дислокаций, соответствующая i -му интервалу, изменяется на некоторую величину $\Delta\rho_i$:

$$\rho'_i = \rho_i + \Delta\rho_i. \quad (6)$$

Затем гистограмма пересчитывается к исходной сетке плотностей дислокаций:

$$H_i = \sum_j H_j \omega_i^j, \quad (7)$$

где ω_i^j – отношение длины пересечения i -го и j -го интервалов η_i^j (рис. 1) к длине исходного отрезка гистограммы. При этом i соответствует номерам интервалов на исходной гистограмме, j –

номерам интервалов на новой гистограмме (после их смещения).

В предлагаемом здесь алгоритме обработка гистограммы плотностей дислокаций проходит в два этапа. На первом этапе для каждого i -го интервала гистограммы рассчитывается изменение плотности дислокаций при деформации и возврате. Для этого использовали выражение, аналогичное тому, что приводится в [3]:

$$\dot{\rho}_i = \frac{\dot{\epsilon}}{bl} - k_0 \dot{\epsilon}^{1-q} \rho_i - k_1 \rho_i^2. \quad (8)$$

Здесь $\dot{\epsilon}$ – скорость деформации, l – длина свободного пробега дислокации (обычно принимаемая равной размеру ячейки или субзерна), k_0 – коэффициент динамического возврата [23], k_1 – коэффициент статического возврата, q – параметр материала.

Согласно [7],

$$k_1 = 2\tau M_{LA}, \quad (9)$$

где M_{LA} – подвижность низкоугловых границ, которую можно оценить как [24]

$$M_{LA} = \frac{D_{Fe}^* b}{k_B T}. \quad (10)$$

Здесь D_{Fe}^* – коэффициент самодиффузии железа, k_B – постоянная Больцмана.

Для лучшего соответствия экспериментальным данным в [7] предлагается делить k_1 на 2.

В большинстве аналогичных исследований учитываются вклады, отвечающие за возврат. Однако возможно, для моделирования реальных технических процессов делать это необязательно, так как аустенит относится, скорее, к материалам с низкой или средней энергией дефекта упаковки, поэтому процессы возврата в нем затруднены [19].

На втором этапе происходит учет процессов рекристаллизации. Теоретически, при горячей деформации может протекать статическая, динамическая и метадинамическая рекристаллизация.

Вплоть до настоящего времени в качестве критерия наступления динамической рекристаллизации принято опираться на выражение, полученное в [1]. В настоящем алгоритме мы тоже использовали этот критерий:

$$\rho_{cr} = \frac{8\gamma}{\tau l}. \quad (11)$$

Данное выражение получено в предположении, что критический размер зародыша d_{cr} равен длине свободного пробега l , в свою очередь, l – размер ячейки или субзерна может зависеть как от материала, так и от параметров процесса, например, скорости деформации [1, 3].

При протекании динамической рекристаллизации размер субзерна рассчитывали на основе выражения [3]:

$$l = BZ^r, \quad (12)$$

где B и r – константы, Z – параметр Зинера–Холломоны, который определяется как [25]

$$Z = \epsilon \exp\left(\frac{Q_Z}{R_g T}\right). \quad (13)$$

Здесь Q_Z – энергия активации процесса.

Для статической рекристаллизации размер рекристаллизованного зерна принимали равным критическому размеру (15). В [4] предлагается следующее выражение для оценки размера рекристаллизованного зерна:

$$D_{\text{DRX}} = l = C D_0^p \epsilon^{q_1} \exp\left(-\frac{Q_{\text{DRX}}}{R_g T}\right), \quad (14)$$

где C , p , q_1 – подгоночные параметры, D_0 – исходный размер зерна, Q_{DRX} – энергия активации процесса. Однако использование этого выражения с подогнанными в [4] параметрами приводит к худшему согласию с экспериментальными данными, приведенными в [4], по сравнению с использованием (15). Кроме того, в разделе Обсуждение указана еще одна причина несколько усомниться в оптимизированных в [4] параметрах.

В качестве критерия для наступления статической рекристаллизации использован подход, описанный в [26]. Согласно [26], при отжиге растут субзерна (или ячейки), которые и являются зародышами рекристаллизации. В то же время могут идти процессы возврата, снижающие плотность дислокаций, увеличивая таким образом критический размер зародыша (15). Рекристаллизация начинается в том случае, если зародышам удастся дорасти до критического размера. Этот размер определяется хорошо известным выражением, соответствующим экстремуму функции свободной энергии системы, которая складывается из зернограничной энергии и энергии, “вкочанной” в виде дислокаций. Для i -го интервала плотностей дислокаций:

$$d_{\text{cr}}^i = \frac{4\gamma}{\tau \rho_i}. \quad (15)$$

В [26] предлагается учитывать тот факт, что размеры субзерен имеют лог-нормальное распределение или распределение Рэлея. Рекристаллизация может начаться, когда максимальный размер субзерен достигает критического размера. Принимается, что для лог-нормального распределения максимальный размер в три раза больше среднего, а для распределения Рэлея – в 2.5 раза:

$$3l > d_{\text{cr}}. \quad (16)$$

Движущая сила роста субзерен подобна таковой для зерен (1), поэтому скорость роста субзерен определяется выражением [10]:

$$\dot{l} = M_{LA} 3 \frac{\gamma_{LA}}{l}, \quad (17)$$

где γ_{LA} – энергия малоугловых границ зерен, принимаемая равной половине энергии высокоугловых границ, γ .

В объеме материала, соответствующем i -му интервалу плотностей дислокаций, где либо $\rho_i > \rho_{\text{cr}}$, либо выполняется условие (16), идет рекристаллизация. Для всех таких интервалов доля H_i уменьшается, а H_0 (доля материала с наименьшей плотностью дислокаций) – увеличивается на соответствующую величину. Для статической и метадинамической рекристаллизации:

$$H_0^{t+\Delta t} = H_0^t + H_i^t \left(1 - 2^{-\frac{\Delta t}{t_{0.5}}}\right); \quad (18)$$

$$H_i^{t+\Delta t} = H_i^t 2^{-\frac{\Delta t}{t_{0.5}}}, \quad (19)$$

где $t_{0.5}$ – время, необходимое для рекристаллизации половины объема.

При этом $\dot{X}$, необходимое для расчета $\dot{D}$ (1), оценивали численно:

$$\dot{X} = \frac{H_0^{t+\Delta t} - H_0^t}{\Delta t}. \quad (20)$$

Для динамической рекристаллизации в настоящей модели было использовано следующее выражение для расчета $\dot{X}$ [7, 3]:

$$\dot{X} = 6\phi M \tau \bar{\rho} / D. \quad (21)$$

Здесь $\bar{\rho}$ – средняя плотность дислокаций в материале, ϕ – доля подвижных границ зерен, которая рассчитывалась с помощью выражения [3]:

$$\phi = (0.1 + X)^{0.5} (1 - X) (\rho / \rho_{\text{cr}}). \quad (22)$$

Число рекристаллизованных зерен, приходящихся на одно старое, N , для статической рекристаллизации рассчитывали как

$$N = \left(D_0 / \overline{d_{\text{cr}}}\right)^3, \quad (23)$$

где $\overline{d_{\text{cr}}}$ – средний критический размер зародыша, рассчитанный на основе (15) с использованием $\bar{\rho}$.

Для динамической рекристаллизации:

$$N = 4\phi \left(\frac{D_0}{D_{RX}}\right)^2. \quad (24)$$

Для расчета фактора сдерживания роста зерна со стороны выделений вторых фаз (5) необходимо иметь информацию о характеристиках ансамбля выделений – их объемные доли и размеры. За них

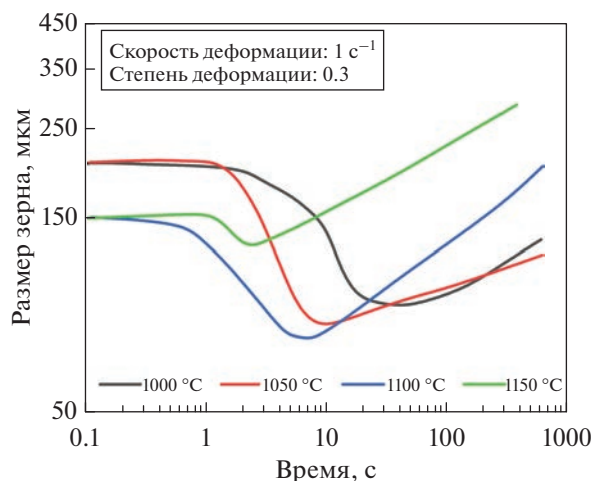


Рис. 2. Изменение среднего размера аустенитного зерна в процессе деформации (по экспериментальным данным, приведенным в [4]).

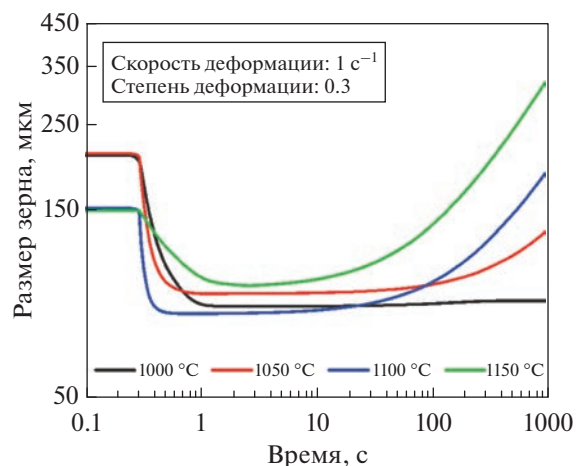


Рис. 3. Моделирование изменения среднего размера аустенитного зерна для условий, соответствующих данным [4].

ответственна другая часть алгоритма, которая основана на подходах, предложенных нами ранее [13, 14, 16]. Эта часть модели на основе данных об объемных долях и распределении частиц по размерам в текущий момент времени рассчитывает их на следующем временном шаге. В модели предполагается, что зарождение новых частиц происходит на дислокациях. Таким образом модуль, ответственный за дислокационную и зеренную структуру, через $\bar{\rho}$ влияет на часть модели, описывающую эволюцию выделений.

ПОРЯДОК РАСЧЕТОВ

При моделировании выполнялась пошаговая процедура, где на каждом временном шаге выполнялись следующие операции:

1. Рассчитывали объемные доли и распределение по размерам карбонитридных выделений [14].
2. Рассчитывали изменение гистограммы плотностей дислокаций. Эту процедуру выполняли в 2 этапа:
 - а) Сначала для каждого интервала гистограммы рассчитывали изменение плотности дислокаций при деформации и возврате (8).
 - б) Затем учитывали протекание рекристаллизации (18)–(19).
3. Вычисляли изменение среднего размера зерна (1).

Найденная функция распределения по плотностям дислокаций, размер зерен, объемная доля и распределение частиц по размерам служат исходными данными для расчетов на новом временном шаге и т.д.

Непосредственно в процессе деформации для каждого интервала плотностей дислокаций происходит проверка на достижение критической плотности дислокаций (11). При выполнении этого

условия функция плотности дислокаций обрабатывается в соответствии с (18)–(19).

После завершения деформации $\dot{\epsilon}$ принимается равной нулю. И далее цикл расчетов продолжается во многом аналогично тому, как и во время деформации, с той лишь разницей, что процессы, идущие непосредственно во время деформации, исключаются из рассмотрения. Размер субзерна после завершения деформации оценивается на основе (12), а затем увеличивается согласно (17). При достижении им критического размера (15) начинается статическая рекристаллизация.

ПАРАМЕТРЫ МОДЕЛИ

Термодинамические параметры и коэффициенты диффузии, необходимые для моделирования поведения карбонитридных выделений, приведены в работах [15, 16, 27].

Остальные параметры приведены в табл. 1.

ТЕСТИРОВАНИЕ МОДЕЛИ

Для оценки правильности работы предложенной модели было выполнено сравнение результатов расчетов с данными экспериментальных исследований. За основу для сравнения были взяты экспериментальные данные, полученные в [4]. Исследования были выполнены на малоуглеродистой низколегированной стали с ниобием, химический состав которой приведен в табл. 2.

Начальный размер зерна задавали исходя из предварительной термической обработки, подробно описанной в [4]. Экспериментальные зависимости, построенные по данным, приведенным в [4], и результаты моделирования приведены на рис. 2, 3.

Таблица 1. Базовые значения параметров, использованные при моделировании

Переменная	Значение	Источник
B	26×10^{-5}	[3]
D_{Fe}^*	$4.08 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{311100}{RT}\right) \frac{m^2}{c}$	[28]
G	$81 \left[1 - \frac{0.91(T - 300)}{1800}\right] \text{ ГПа}$	[29]
k_0	$1971 \exp\left(-\frac{60300}{RT}\right)$	[30]
M_0	$120 \text{ м}^4/(\text{Дж с})$	[31]
q	0.1	[30]
Q	350 кДж/моль	[32]
Q_Z	320 кДж/моль	[30]
r	-0.1	[3]
$t_{0.5}$	$0.14 \epsilon^{0.81} \dot{\epsilon}^{-0.87} \exp\left(\frac{23000}{R_g T}\right)$ для метадинамической рекристаллизации	[3]
	$1.11 \times 10^{-11} \epsilon^{-2.65} \dot{\epsilon}^{-0.33} \exp\left(\frac{218000}{R_g T}\right)$ для статической рекристаллизации	
α	4	[33]
β	12	[34]
γ	0.5 Дж/м ²	[19]
ρ_0	$1.68 \times 10^9 \exp\left(\frac{5020}{RT}\right) \text{ м}^{-2}$	[35]

Сравнение графиков на рис. 2, 3 показывает разумное согласие результатов моделирования с экспериментом, хотя и далеко не идеальное. Видно, что в соответствии с моделью уменьшение среднего размера зерна из-за рекристаллизации происходит заметно раньше, чем в реальности. Кроме того, из экспериментальных данных следует, что рост зерна начинается практически сразу после завершения измельчения зерна, в то время как на расчетных зависимостях есть выраженный период, когда размер зерна меняется слабо. Наилучшее соответствие модели и эксперимента наблюдается для стадии нормального роста зерна.

ОБСУЖДЕНИЕ

В аналогичных работах по деформации сталей и сплавов часто практикуется подход, когда на основе серии экспериментальных результатов оптимизируется некий набор параметров модели. Обычно оказывается, что итоговая модель неплохо описывает эксперимент. Но, проведение эксперимента — достаточно трудоемкая задача, поэтому экспериментальных данных, как правило, не так уж много. Поэтому в таких исследованиях не встречается подход, который является совер-

шенно обычным, например, для задач машинного обучения, когда весь набор данных разделяется на тренировочную и тестовую выборки, чтобы максимально объективно оценить качество обучаемой модели. К тому же оптимизация набора разнородных по природе физических параметров на относительно небольшом объеме данных может приводить к различным казусам. К примеру, в работе [4] оптимизация параметра M_0 для подвижности границы зерна привела к получению значения 1.9×10^9 , что на много порядков превышает значение 120, полученное в [31] (при том, что значения энергии активации близки).

К сожалению, обозначенная проблема не имеет очевидного и простого решения. Кроме того, такое положение вещей проистекает не только и не столько из-за того, что экспериментальных данных не так много. Но и из-за недостаточно глубокой теоретической проработки некоторых

Таблица 2. Химический состав стали, исследованной в работе [4], мас. %

C	Mn	Si	Nb	S	N	Mo	Al
0.05	1.88	0.04	0.048	0.007	0.004	0.49	0.05

важных для данной области аспектов. Так, можно услышать точку зрения, что статическая рекристаллизация может протекать только при нагреве после деформации, проведенной при более низкой температуре. А если при данной температуре и условиях деформации динамическая рекристаллизация не началась, то и статическая не пойдет. На практике при горячей деформации сталей измельчение зерна наблюдается уже при (или сразу после) деформации, как видно, к примеру, в результатах [4, 5]. Вероятно, поэтому некоторые исследователи прямо называют это именно динамической рекристаллизацией [36–38]. В то же время использование критерия (11) совместно с оптимизированными параметрами для длины свободного пробега (12) показывает, что для типовых условий горячей прокатки низколегированных сталей не достигается плотность дислокаций, необходимая для наступления динамической рекристаллизации. Таким образом, измельчение зерна, наблюдаемое согласно представленным выше расчетам, — результат протекания статической рекристаллизации. То, что статическая рекристаллизация действительно может протекать после деформации, если не было динамической, отмечается, например, в [5, 39, 40]. Отметим, что, по-видимому, к настоящему времени у исследователей не сложился вполне ясный консенсус в этой области. Так, в работе [40] в качестве критерия наступления динамической рекристаллизации приводится достижение не критической плотности дислокаций ρ_{cr} , а некой критической деформации, а для статической — наоборот, достижение ρ_{cr} .

Отметим, что в настоящей работе не использована подгонка параметров конкретно для данной модели, однако расчеты на ее основе дают вполне разумное согласие с экспериментом. Полагаем, что этого удалось достичь за счет того, что была сделана ставка на максимально возможное использование моделей и выражений, которые имеют хорошее физическое обоснование, а полуэмпирические выражения применяли только в тех случаях, когда этого было невозможно избежать.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлен метод для прогнозирования размера зерна низколегированных сталей, подвергаемых горячей деформации. Метод основан на использовании моделей для описания динамики изменения среднего размера зерна и функции распределения по плотностям дислокаций в материале при деформации, совместно с предложенной нами ранее моделью для описания эволюции карбонитридных выделений.

Для тестирования предложенной модели проведено сравнение с имеющимися в литературе

экспериментальными данными по эволюции размера зерна при деформации и последующей выдержке в температурном диапазоне стабильного аустенита. Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными показало их удовлетворительное согласие.

Исследования проведены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-29-01106 <https://rscf.ru/project/22-29-01106/>, ИФМ УрО РАН).

Нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Roberts W., Ahlblom B. A nucleation criterion for dynamic recrystallization during hot working // *Acta Metal.* 1978. V. 26. № 5. P. 801–813. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(78\)90030-5](https://doi.org/10.1016/0001-6160(78)90030-5)
2. Madej L., Sitko M., Pietrzyk M. Perceptive comparison of mean and full field dynamic recrystallization models // *Archives of Civil and Mechanical Engineering.* 2016. V. 16. № 4. P. 801–813. <https://doi.org/10.1016/j.acme.2016.03.010>
3. Roucoules C., Pietrzyk M., Hodgson P.D. Analysis of work hardening and recrystallization during the hot working of steel using a statistically based internal variable model // *Mater. Sci. Eng.: A.* 2003. V. 339. № 1–2. P. 1–9. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00120-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00120-X)
4. Sarkar S., Moreau A., Militzer M., Poole W.J. Evolution of austenite recrystallization and grain growth using laser ultrasonics // *Metall and Mat Trans. A.* 2008. V. 39. P. 897–907. <https://doi.org/10.1007/s11661-007-9461-6>
5. Liang Sh., Levesque D., Legrand N., Zurob H.S. Use of in-situ laser-ultrasonics measurements to develop robust models combining deformation, recovery, recrystallization and grain growth // *Materialia.* 2020. V. 12. 100812. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100812>
6. Рудской А.И., Колбасников Н.Г. Цифровые двойники технологий термомеханической обработки стали // *Металловедение и термич. обр. металлов.* 2020. № 1. С. 4–11. <https://doi.org/10.1007/s11041-020-00505-4>
7. Sandström R., Lagneborg R. A model for hot working occurring by recrystallization // *Acta Metall.* 1975. V. 23. P. 387–398. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(75\)90132-7](https://doi.org/10.1016/0001-6160(75)90132-7)
8. Lenart J.G., Pietrzyk M., Cserr L. Mathematical and physical simulation of the properties of hot rolled products. Amsterdam-Lausanne-New York-Oxford-Shannon-Singapore-Tokyo: Elsevier, 1999. 264 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-042701-0.X5000-1>
9. Timoshenkov A., Warczok P., Albu M., Klarner J., Kozeschnik E., Bureau R., Sommitsch C. Modelling the dynamic recrystallization in C–Mn micro-alloyed steel during thermo-mechanical treatment using cellular automata // *Comput. Mater. Sci.* 2014. V. 24. P. 85–94. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.02.017>

10. *Buken H., Kozeschnik E.* A model for static recrystallization with simultaneous precipitation and solute drag // *Metall. Mater. Trans. A*. 2017. V. 48. P. 2812–2818. <https://doi.org/10.1007/s11661-016-3524-5>
11. Горбачев И.И., Пасынков А.Ю., Попов В.В. Моделирование влияния горячей деформации на размер аустенитного зерна низколегированных сталей с карбонитридным упрочнением // *ФММ*. 2018. Т. 119. № 6. С. 582–589. <https://doi.org/10.1134/S0031918X18060078>
12. Горбачев И.И., Пасынков А.Ю., Попов В.В. Моделирование эволюции карбонитридных частиц сложного состава при горячей деформации низколегированной стали // *ФММ*. 2018. Т. 119. № 8. С. 817–826. <https://doi.org/10.1134/S0031918X18080021>
13. *Popov V.V.* Simulation of dissolution and coarsening of MnS precipitates in Fe-Si // *Philosophical Magazine A*. 2002. V. 82. № 1. P. 17–27. <https://doi.org/10.1080/01418610208239993>
14. *Popov V.V., Gorbachev I.I., Alyabieva J.A.* Simulation of precipitates evolution in multiphase multicomponent systems with consideration of nucleation // *Philosoph. Magazine*. 2005. V. 85. № 22. P. 2449–2467. <https://doi.org/10.1080/14786430500070750>
15. *Popov V.V., Gorbachev I.I., Pasyнков A.Yu.* Simulation of precipitates evolution in multiphase multicomponent systems with consideration of nucleation // *Philosoph. Magazine*. 2016. V. 96. № 35. P. 3632–3653. <https://doi.org/10.1080/14786435.2016.1232867>
16. Горбачев И.И., Попов В.В., Пасынков А.Ю. Моделирование эволюции выделений двух карбонитридных фаз в сталях с Nb и Ti при изотермическом отжиге // *ФММ*. 2013. Т. 114. № 9. С. 807–817.
17. *Ding R., Guo Z.X.* Coupled quantitative simulation of microstructural evolution and plastic flow during dynamic recrystallization // *Acta Mater*. 2001. V. 49. № 10. P. 3163–3175. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00233-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00233-6)
18. *Hellman P., Hillert M.* On the effect of second-phase particles on grain growth // *Scand. J. Metall*. 1975. V. 4. P. 211–219.
19. *Humphreys F.J., Hatherly M.* Recrystallization and related annealing phenomena / 2nd ed. Oxford, Elsevier, 2004. 574 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044164-1.X5000-2>
20. Горбачёв И.И., Пасынков А.Ю., Попов В.В. Прогнозирование размера аустенитного зерна микролегированных сталей на основе моделирования эволюции карбонитридных выделений // *ФММ*. 2015. Т. 116. № 11. С. 1184–1191. <https://doi.org/10.1134/S0031918X1511006X>
21. Горбачев И.И., Корзунова Е.И., Попов В.В., Хабибуллин Д.М., Урцев Н.В. Моделирование роста аустенитного зерна в низколегированных сталях при аустенитизации // *ФММ*. 2023. Т. 124. № 3. С. 303–309. <https://doi.org/10.1134/S0031918X23600100>
22. *Zener C.* цитируется по Gladman T. On the theory of the effect of precipitate particles on grain growth in metals // *Proc. R. Soc. Lond. A*. 1966. V. 294. P. 298–309. <https://doi.org/10.1098/rspa.1966.0208>
23. *Estrin Y., Mecking H.* A unified phenomenological description of work hardening and creep based on one-parameter models // *Acta metall*. 1984. V. 32. № 1. P. 57–70. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(84\)90202-5](https://doi.org/10.1016/0001-6160(84)90202-5)
24. *Sandström R.* Subgrain growth occurring by boundary migration // *Acta Metallurgica*. 1977. V. 25. № 8. P. 905–911. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(77\)90177-8](https://doi.org/10.1016/0001-6160(77)90177-8)
25. *Zener C., Hollomon J. H.* Effect of strain rate upon plastic flow of steel // *Journal of Applied Physics*. 1944. V. 15. № 12. P. 22–32. <https://doi.org/10.1063/1.1707363>
26. *Zurob H.S., Bréchet Y., Dunlop J.* Quantitative criterion for recrystallization nucleation in single-phase alloys: Prediction of critical strains and incubation times // *Acta Mater*. 2006. V. 54. № 15. P. 3983–3990. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.04.028>
27. Горбачев И.И., Попов В.В., Пасынков А.Ю. Термодинамическое моделирование карбонитридообразования в сталях с Nb и Ti // *ФММ*. 2012. Т. 113. № 7. С. 727–735. <https://doi.org/10.1134/S0031918X1207006X>
28. *Diffusion in Solid Metals and Alloys* // *In Defect and Diffusion Forum*. 1970. V. 4. P. 296–340. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ddf.4.296>
29. *Liu W.J., Jonas J.* Characterisation of critical nucleus/matrix interface: Application to Cu–Co alloys and microalloyed austenite // *Mater. Sci. Technol*. 1989. V. 5. P. 8–12. <https://doi.org/10.1179/mst.1989.5.1.8>
30. *Pietrzyk M.* Through-process modelling of microstructure evolution in hot forming of steels // *J. Mater. Proces. Techn*. 2002. V. 125–126. P. 53–62. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(02\)00285-6](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(02)00285-6)
31. *Banerjee K., Militzer M., Perez M., Wang X.* Nonisothermal austenite grain growth kinetics in a microalloyed X80 linepipe steel // *Metal. Mater. Trans. A*. 2010. V. 41A. № 12. P. 3161–3172. <https://doi.org/10.1007/s11661-010-0376-2>
32. *Uhm S., Moon J., Lee Ch., Yoon J., Lee B.* Prediction model for the austenite grain size in the coarse grained heat affected zone of Fe–C–Mn steels: Considering the effect of initial grain size on isothermal growth behavior // *ISIJ International*. 2004. V. 44. № 7. P. 1230–1237. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.44.1230>
33. *Hillert M.* On the theory of normal and abnormal grain growth // *Acta Met*. 1965. V. 13. P. 227–238. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(65\)90200-2](https://doi.org/10.1016/0001-6160(65)90200-2)
34. *Rios P.R.* Overview no. 62: A theory for grain boundary pinning by particles // *Acta Metallurgica*. 1987. V. 35. № 12. P. 2805–2814. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(87\)90280-X](https://doi.org/10.1016/0001-6160(87)90280-X)
35. *Liu W.J., Jonas J.* Nucleation kinetics of Ti carbonitride in microalloyed austenite // *Metall. Trans*. 1989. V. A 20. P. 689–697. <https://doi.org/10.1007/BF02667586>
36. *Serajzadeh S.* A mathematical model for evolution of flow stress during hot deformation // *Mater. Letters*. 2005. V. 59. P. 3319–3324. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.05.065>

37. *Serajzadeh S.* Modelling dynamic softening processes during hot working // *Mater. Sci. Eng.* 2005. A. 404. P. 130–137.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.05.040>
38. *Bäcke L.* Modeling the Microstructural Evolution during Hot Deformation of Microalloyed Steels // Doctoral thesis. 2009. <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:216454/FULLTEXT01.pdf>.
39. *Штремель М.А.* Прочность сплавов. Часть II. Деформация. М.: МИСиС, 1997. 527 с.
40. *Горелик С.С., Добаткин С.В., Капуткина Л.М.* Рекристаллизация металлов и сплавов. 3-е изд. М.: МИСиС, 2005. 432 с.

Model for Prediction of the Size of Austenite Grains Upon Hot Deformation of Low-Alloyed Steels Taking into Account the Evolution of the Dislocation Structure

I. I. Gorbachev^{1, *}, E. I. Korzunova¹, V. V. Popov¹, D. M. Khabibulin², and N. V. Urtsev²

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

²*Research and Technology Center “Ausferr”, Magnitogorsk, 455000 Russia*

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

Abstract—A model is proposed to describe the behavior of the average size of austenite grains and the dislocation structure of low-alloyed steels during and after hot deformation. The model takes into account the processes of recovery, dynamic recrystallization of grains and normal grain growth, as well as the strain-induced precipitation of carbonitride phases and their evolution. The calculation results are compared with the experimental data available in the literature and their satisfactory agreement is shown.

Keywords: simulation, deformation, structure, grain size, recrystallization

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 669.24'295'3:536.425:539.25

АТОМНАЯ СТРУКТУРА СПЛАВА Ti_2NiCu ПОСЛЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ И ТЕРМООБРАБОТКИ

© 2023 г. Н. Н. Куранова^а, *, В. В. Макаров^а, В. Г. Пушин^а

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

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

Поступила в редакцию 09.08.2023 г.

После доработки 04.10.2023 г.

Принята к публикации 16.10.2023 г.

Представлены результаты сравнительного анализа структуры сплава Ti_2NiCu , подвергнутого интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением (КВД) и последующим отжигом. Изучение структуры выполнено методами дифрактометрии электронов, рентгеновских лучей и нейтронов, просвечивающей электронной микроскопии. Установлено, что в сплаве образуется аморфно-кристаллическое состояние: в аморфной матрице присутствуют нанокристаллиты с $B2$ -решеткой. Анализ диффузных максимумов показал, что топологический и композиционный ближний атомный порядок в виде нанодоменов со сверхструктурой упорядоченной по типу $B2$ и $L2_1$ присутствует в сплаве Ti_2NiCu после КВД на 5 оборотов.

Ключевые слова: Ti_2NiCu , быстрая закалка из расплава, кручение под высоким давлением, аморфизированное состояние, ближний атомный порядок, нанокристаллы

DOI: 10.31857/S0015323023601502, EDN: CKJRON

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что сплавы, изготовленные быстрой закалкой из расплава (БЗР), отличаются по своим механическим и физическим свойствам от сплавов, полученных при обычных скоростях затвердевания 10^{-3} –1 град/с. БЗР реализуется при скоростях охлаждения 10^3 – 10^6 град/с и больше [1–3]. Например, известно использование метода БЗР спиннингованием для создания наноструктурного или аморфного состояния в металлических сплавах на основе никелида титана с эффектами памяти формы [4–9]. БЗР сплавы имеют широкое применение, поскольку характеризуются структурной и фазовой однородностью, а получаемые таким способом ленты или проволоки – большой протяженностью и приемлемым качеством поверхности [1–3].

Использование различных методов экстремальных деформационных воздействий также приводит к формированию высокопрочного нано- и субмикрорекристаллического состояния в сплавах никелида титана [10–13]. Установлено, что применение интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением (КВД) позволяет получить аморфно-кристаллическое состояние в таких сплавах, а последующая термообработка

приводит к расстекловыванию и формированию нанокристаллической структуры.

Современные представления об аморфных материалах позволяют определить такое аморфно-кристаллическое состояние как нанокластерное наноструктурное состояние, когда отсутствует дальний атомный порядок при сохранении ближнего порядка (в двух-трех ближайших координационных сферах) [2, 5, 6, 13–17]. Для описания подобных структур был предложен ряд структурных моделей аморфных сплавов: модели квазжидкостного поликластерного описания и модели дефектных или псевдокристаллических состояний [2].

Как известно, прямые дифракционные рентгеновские, нейтронно- и электронографические исследования структуры сплавов в аморфном состоянии демонстрируют картины диффузного рассеяния, на основании которых делается заключение об их полной или частичной аморфизации [18–20]. Отметим, что исследования особенностей диффузного рассеяния при использовании дифракции нейтронов в литературе практически не встречаются [14, 15, 21]. В наших работах было проведено изучение особенностей атомной структуры сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ в аморфном состоянии [22]. Целью настоящей работы был анализ атомной структуры и особенностей диффузного рассеяния БЗР-сплава

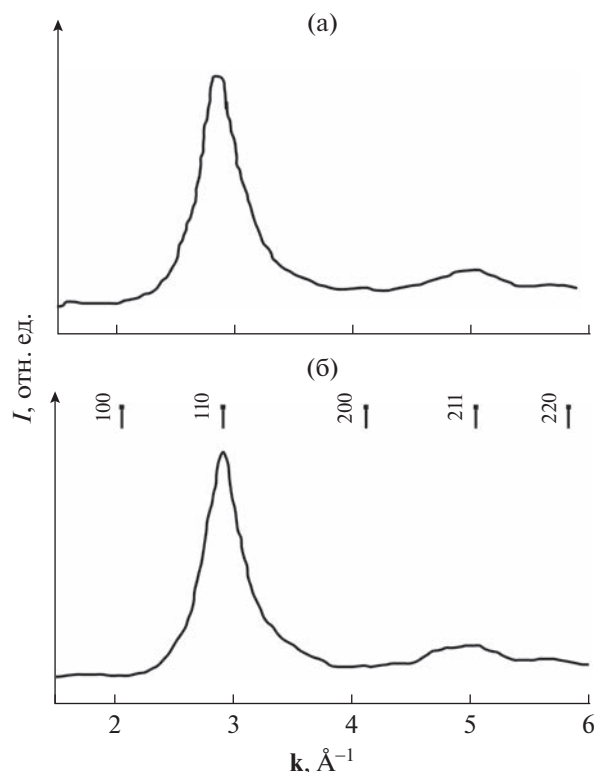


Рис. 1. Экспериментальные рентгенограммы сплава Ti_2NiCu (а) после БЗР и (б) КВД и расчетная штрих-диаграмма угловых положений брэгговских отражений $B2$ -фазы. Волновой вектор $k = 4\pi \sin \theta / \lambda$.

Ti_2NiCu после низкотемпературного отжига или литого сплава после КВД.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовали тройной квазибинарный сплав на основе никелида титана Ti_2NiCu ($\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$) прецизионного химического состава, полученный электродуговой плавкой из высокочистых Ti (чистотой 99.8%), Ni и Cu (99.99%) в атмосфере очищенного гелия. Отклонение от стехиометрии составило менее 0.1 ат. %. Слиток массой 20 г трижды подвергали переплавам с последующим длительным отжигом при температуре 800°C в атмосфере аргона для гомогенизации. Средний размер зерна в литом сплаве составил 40 мкм. БЗР выполняли методом спиннингования на быстровращающийся медный барабан со скоростью охлаждения $v_{\text{зак}} = 10^6$ /с. КВД литого сплава проводили при 6 ГПа на 5 оборотов в наковальнях Бриджмена. В последующем как БЗР, так и деформированный сплав подвергали отжигам при разных температурах.

Структурное состояние сплава изучали, используя методы нейтронографического структурного

анализа, рентгеновского фазового и структурного анализа (РФСА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Нейтронные исследования были выполнены на наборе дисков, полученных КВД, или БЗР лент суммарным объемом 0.5 cm^3 на дифрактометре монохроматических нейтронов с длиной волны $\lambda = 0.1805 \text{ nm}$, установленном на горизонтальном экспериментальном канале реактора ИВВ-2М (г. Заречный, Свердловской области). РФСА образцов – на рентгеновском дифрактометре в монохроматизированном излучении CuK_α ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$). Для ПЭМ исследований применяли микроскопы Tescan G² 30 (при ускоряющем напряжении 300 кВ) и JEM-200 CX (при ускоряющем напряжении 160 кВ), которыми оснащен ЦКП ИФМ УрО РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами исходное аморфное состояние БЗР-сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ было изучено в работах [13, 22]. На рис. 1а представлена рентгенограмма БЗР-сплава Ti_2NiCu . РФСА сплава после КВД (рис. 1б) показал, что на рентгеновской дифрактограмме присутствуют уширенные “рентгеноаморфные” максимумы на месте возможных отражений $B2$ -фазы, аналогичные наблюдаемым для БЗР-сплава (рис. 1а).

На светлопольных ПЭМ-изображениях микроструктуры сплава Ti_2NiCu при комнатной температуре наблюдался типичный для аморфного состояния слабо выраженный контраст типа “соль–перец” (рис. 2а, 2г). При этом на темнопольных изображениях в гало в большом количестве были видны высокодисперсные элементы размером 3–4 нм в аморфной матрице, что говорит о наличии нетривиального аморфного состояния (рис. 2б, 2д). На микроэлектронограммах сплава Ti_2NiCu (рис. 2в, е) присутствовали только диффузные кольца, при этом наиболее интенсивное располагалось вблизи структурного отражения 110_{B2} , а более слабые вблизи сверхструктурного отражения 100_{B2} , которое редко наблюдается, и структурных 211_{B2} и 220_{B2} . Анализ интенсивности диффузных колец на электронных микродифракциях сплава Ti_2NiCu в аморфном состоянии показал, что профили электронограмм, полученные по различным направлениям сканирования через центр, имеют симметричный вид, а сверхструктурные гало не разрешаются (см. вставки к рис. 2в и 2е).

Установлено, что отжиг, при температурах от 250°C и выше, формирует в аморфном КВД-сплаве Ti_2NiCu нанокристаллическую (НК) структуру. Пример НК-сплава в состоянии $B19$ -мартенсита после отжига 350°C , 10 мин представлен на рис. 2ж–2и. Анализ интенсивности и угловых по-

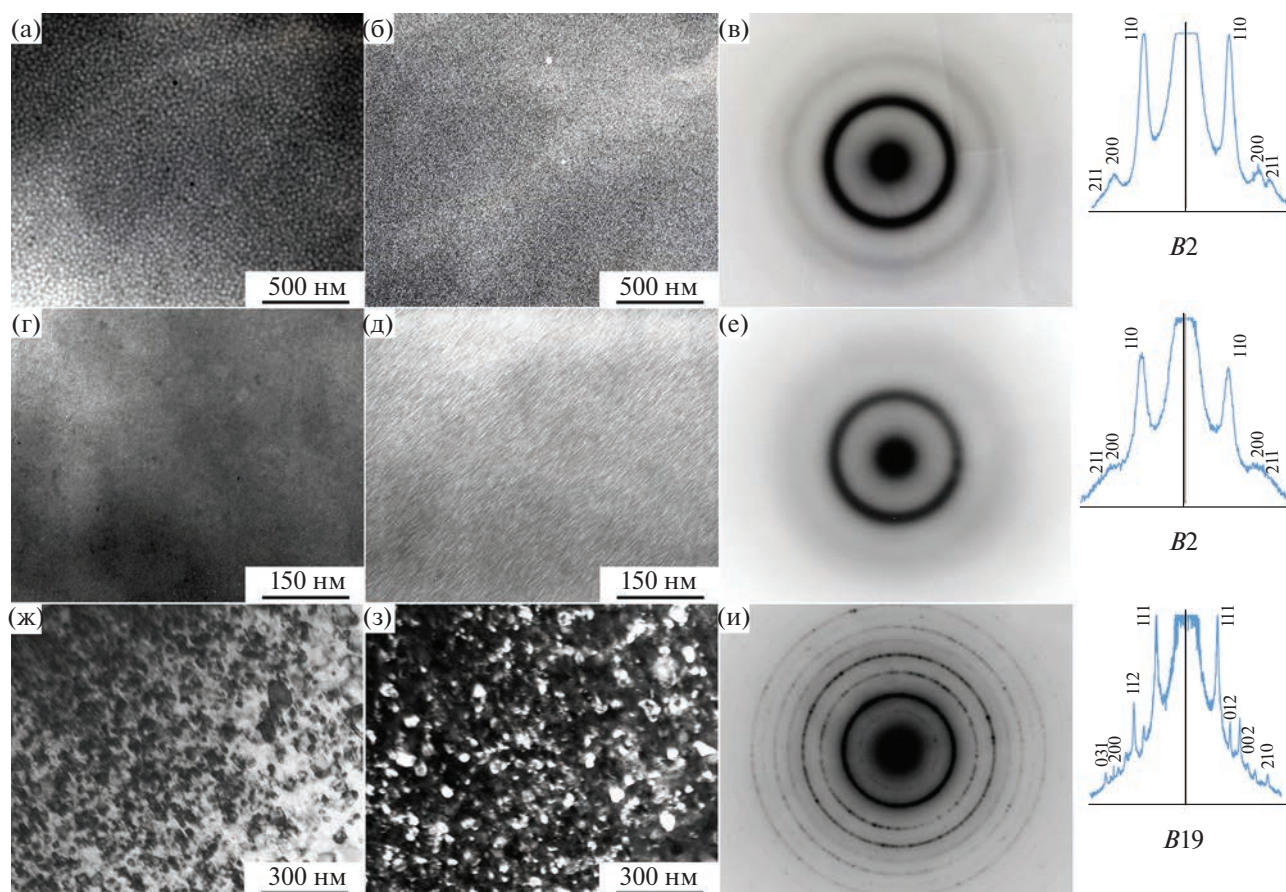


Рис. 2. Светло- (а, г, ж) и темнопольные (б, д, з) ПЭМ изображения и соответствующие микроэлектронogramмы сплава Ti_2NiCu в БЗР состоянии (а–в), после КВД на 5 оборотов (г–е) и после КВД на 5 оборотов и отжига 350°C , 10 мин (ж–и).

ложений брэгговских кольцевых отражений показан на вставке к рис. 2и.

Для сравнения отметим, что БЗР-сплав находился в аморфизированном состоянии после отжига при температурах вплоть до 400°C [7]. В этом случае дифракционные эффекты на микроэлектронogramмах представляли собой сильно уширенные диффузные кольца, аналогичные представленным на рис. 2в, 2е. На темнопольных ПЭМ-изображениях, полученных в первом сильном гало, также наблюдались особенности контраста типа “соль–перец”.

В наших работах, например, в [22], анализ атомной структуры аморфизированного быстрой закалкой из расплава сплава Ti_2NiCu выявил возможные дифракционные отражения атомноупорядоченных фаз $B2$, $L2_1$, $L1_2$, в согласии с данными прецизионных рентгено-дифрактометрических исследований (рис. 1) [23]. На рис. 3 наряду с ПЭМ-изображением структуры, полученным методом прямого разрешения, представлены картины прямого атомного разрешения $B2$ -нанокристаллов и аморфной матрицы, синтезированные

методом обратного преобразования Фурье по специальной компьютерной программе на ПЭМ Теснаи $G^2 30$. Можно также отметить видимые области с ближним порядком атомных плоскостей.

Нейтроннографические исследования позволяют получить информацию и выделить особенности ближнего атомного порядка в сплавах, в том числе с нетривиальным аморфным состоянием. Поскольку в сравнении с дифракцией рентгеновских лучей при рассеянии нейтронов имеет значение амплитуда когерентного рассеяния на ядрах конкретных элементов, то использование нейтронного облучения позволяет не только определять наличие, но и различать положение даже легких элементов.

Для атомов титана амплитуда когерентного рассеяния нейтронов отрицательна ($b_{\text{Ti}} = -0.344 \times 10^{-12}$ см) и сильно отличается от амплитуд рассеяния атомов никеля и меди ($b_{\text{Ni}} = 1.03 \times 10^{-12}$ см; $b_{\text{Cu}} = 0.7 \times 10^{-12}$ см) [15]. Поэтому, если в расположении атомов имеется заметный ближний порядок, то рентгенограммы и нейтронogramмы аморфного сплава Ti_2NiCu будут разными. Срав-

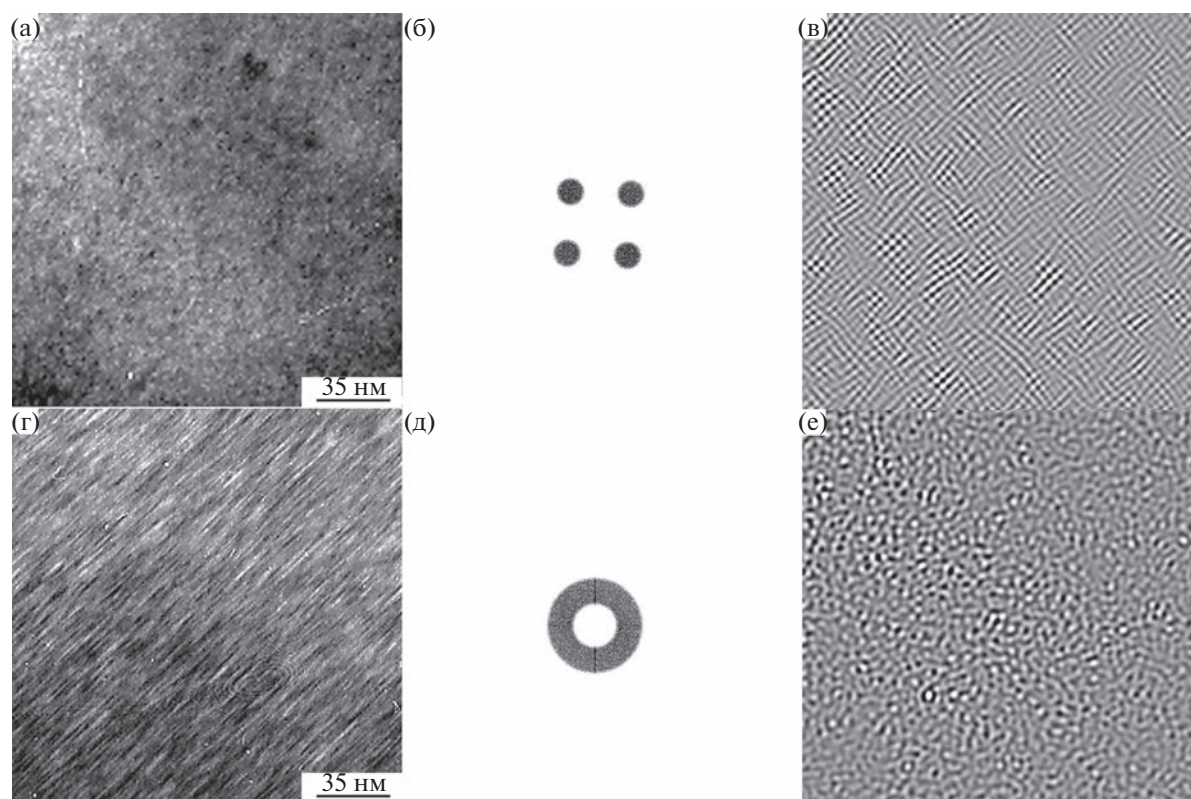


Рис. 3. ПЭМ-изображения сплава Ti_2NiCu после КВД на 5 оборотов (а, г), выделенные области фурье-образов (б, д) и картины атомного разрешения, полученные путем обратного фурье-преобразования (в, е).

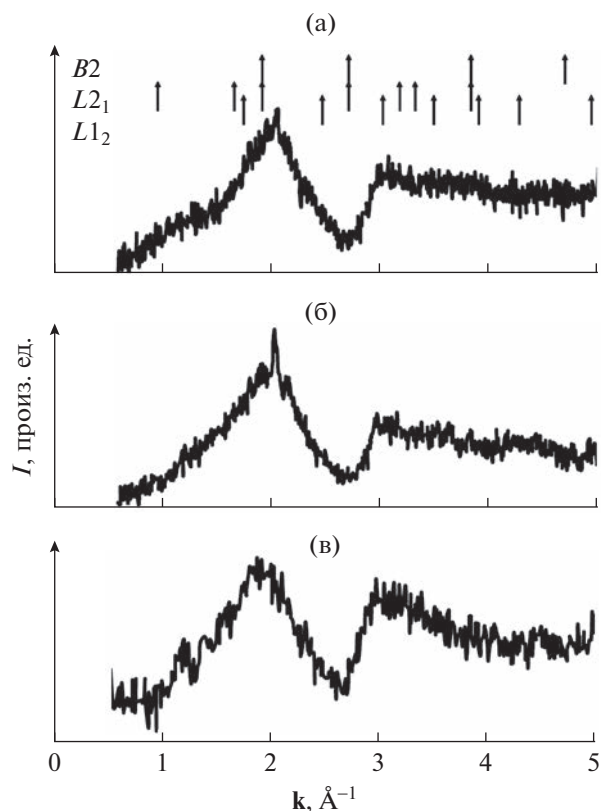


Рис. 4. Дифракционные нейтронограммы: БЗР-сплава (а), после БЗР и отжига 300°C , 10 мин (б), после КВД на 5 оборотов (в) [12].

нивая рис. 1 и 4, можно отметить, что положение максимумов интенсивности на рентгенограмме и нейтронограмме заметно отличаются.

На рис. 4 приведены нейтронограммы сплава Ti_2NiCu после БЗР, последующего отжига при 300°C и после КВД. Нейтронограмма на рис. 4б наряду с диффузными гало от аморфной фазы содержит ясно выраженный пик при $k = 2$ от кристаллической фазы. В остальном общий вид нейтронограмм различается незначительно. Ни полуширина, ни интенсивность, ни положение максимумов аморфного состояния практически не изменяются. Это свидетельствует о стабильности аморфного состояния БЗР-сплава в интервале температур от комнатной до 300°C .

Был выполнен сравнительный анализ сверхструктурных максимумов БЗР-сплава Ti_2NiCu после последующего отжига при 300°C (рис. 5) и после КВД на 5 оборотов (рис. 6).

Как уже отмечалось, на нейтронограммах на фоне широкого диффузного максимума выделяется узкий пик вблизи положения линии 100_{B2} аустенита (рис. 4б, 5). Этот пик соответствует кристаллической компоненте структуры с параметром кристаллической решетки $B2$ $a = 0.3088$ нм. Эффективный размер кристаллитов составил 3.94 нм. Он был вычислен по формуле $\beta_s = k\lambda / (D \cos\theta)$, где D – эффективный размер кри-

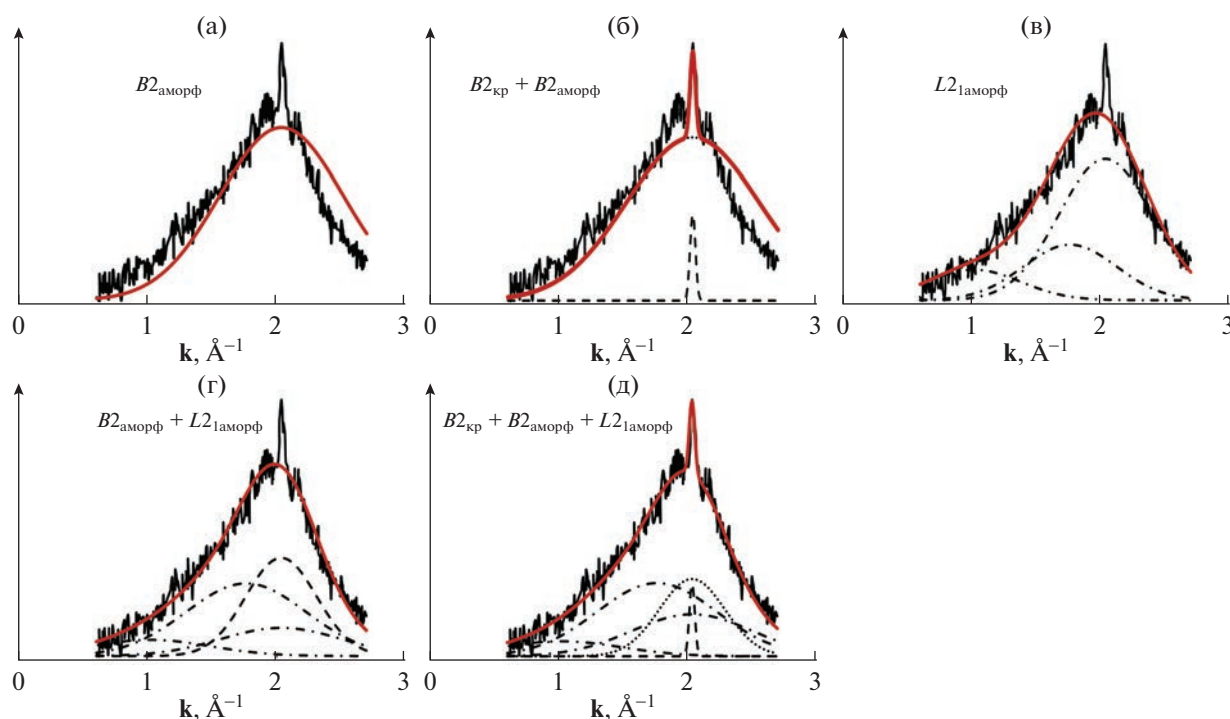


Рис. 5. Фрагмент экспериментальной нейтронограммы БЗР-сплава Ti_2NiCu после последующего отжига при 300°C , 10 мин, спектры рассеяния возможных сверхструктур и их суперпозиция: а – $B2_{\text{аморф}}$, б – $B2_{\text{кр}} + B2_{\text{аморф}}$, в – $L2_{1\text{аморф}}$, г – $B2_{\text{аморф}} + L2_{1\text{аморф}}$, д – $B2_{\text{кр}} + B2_{\text{аморф}} + L2_{1\text{аморф}}$ ($B2$ – пунктирная и штриховая линии для аморфного и кристаллического состояния соответственно, $L2_1$ – штрихпунктирная линия, их суперпозиция – жирная сплошная красная линия).

сталлита, λ – длина волны, θ – угол Вульфа–Брэгга, β_s – интегральная ширина линии, k – коэффициент, зависящий от формы кристаллита. Следует отметить, что параметр кристаллической решетки нанокристаллитов несколько больше, чем параметр кристаллической решетки литого ($a = 0.3025$ нм) или БЗР-сплава Ti_2NiCu ($a = 0.3040$ нм).

Важным источником формирования дефектов структуры аморфных сплавов является свободный объем, обусловленный высоким коэффициентом расширения жидкости. При быстрой закалке имеет место перераспределение свободного объема из-за того, что скорость охлаждения жидкости различна для различных частей сплава, и поэтому происходит частичное “замораживание” этого свободного объема [24–29].

Ввиду отличия атомных радиусов ионов различного сорта равновесная плотная упаковка не формируется и возникают нанопоры между атомами. При температуре несколько ниже температуры стеклования эти нанопоры достаточно подвижны. Свободные нанобъемы могут агрегировать и мигрировать к свободной поверхности образца. Часть свободного объема может быть заблокирована в аморфной матрице. Перераспре-

деление свободного объема ведет к структурной релаксации. В ходе такой структурной релаксации могут возникать локальные упругие напряжения, в результате чего образуются так называемые квазидислокационные диполи [26]. Некоторые исследователи отмечают, что в аморфных сплавах, полученных закалкой из жидкого состояния, имеются слегка эллипсообразные субмикронесплошности с размерами 20–100 нм неоднородно распределенные по сечению ленточных образцов [28].

Основной диффузный максимум (рис. 4, 5, 6), расположенный около вектора рассеяния $k \sim 2 \text{ \AA}^{-1}$, был проанализирован на возможность присутствия ближнего атомного порядка по одному из типов сверхструктуры $B2$ – 100, $L2_1$ – 111 и 200, $L1_2$ – 100 и 110. На рис. 5 представлены спектры рассеяния сверхструктуры $B2_{\text{аморф}}$, $L2_{1\text{аморф}}$ и суперпозиции максимумов диффузного рассеяния нейтронов путем моделирования функцией Гаусса комбинаций спектров рассеяния от указанных сверхструктур, наиболее близко описывающих спектр (б – $B2_{\text{кр}} + B2_{\text{аморф}}$, г – $B2_{\text{аморф}} + L2_{1\text{аморф}}$, д – $B2_{\text{кр}} + B2_{\text{аморф}} + L2_{1\text{аморф}}$).

Из сравнения экспериментальной и модельных огибающих интенсивности рассеяния можно

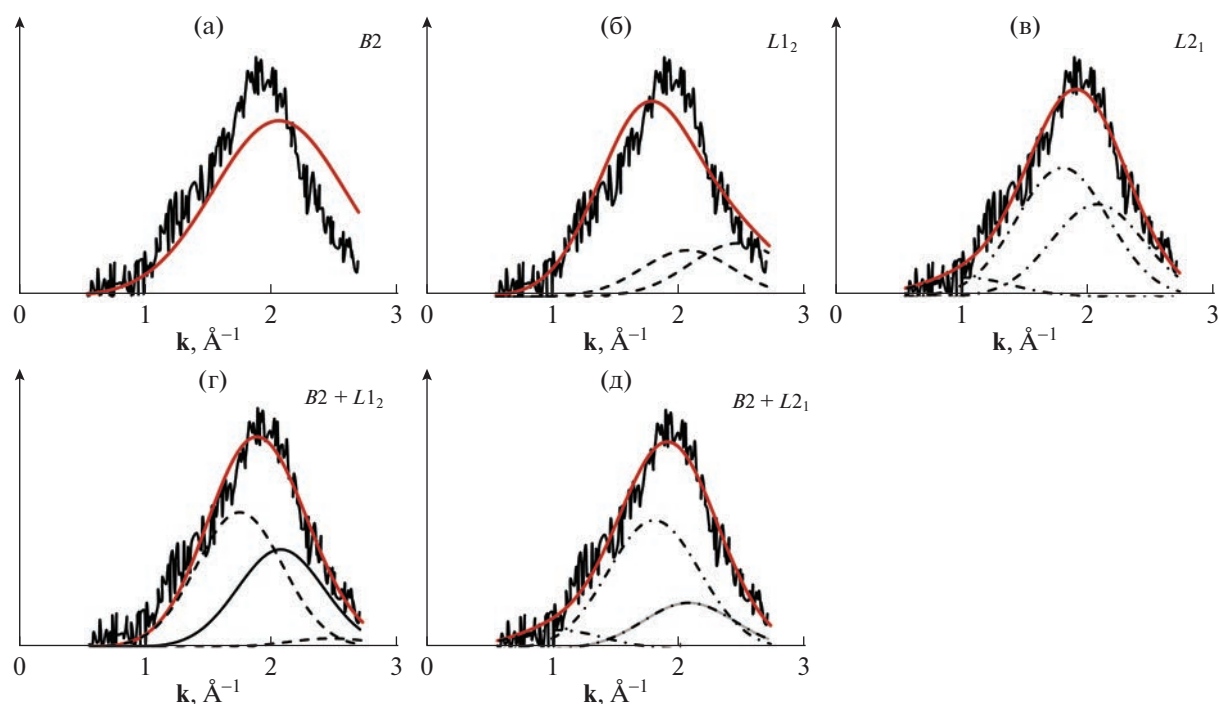


Рис. 6. Фрагмент экспериментальной нейтронограммы сплава Ti_2NiCu после КВД на 5 оборотов, спектры рассеяния возможных сверхструктур и их суперпозиция: а – $B2$, б – $L1_2$, в – $L2_1$, г – $B2 + L1_2$, д – $B2 + L2_1$ ($B2$ – сплошная черная линия, $L1_2$ – пунктирная линия, $L2_1$ – штрихпунктирная линия, их суперпозиция – жирная сплошная красная линия).

сделать вывод, что нейтронные диффузные максимумы наиболее корректно описываются суперпозицией сверхструктур $B2_{\text{кр}} + B2_{\text{аморф}} + L2_{1\text{аморф}}$ (рис. 5д). Оценка объемной доли кристаллической составляющей [30] по нейтронографическим данным составила 9–10%.

Как уже отмечалось, внешний вид нейтронограмм БЗР и КВД сплава Ti_2NiCu подобен. Поэтому анализ диффузного пика для сплава после КВД был выполнен с учетом данных для исходного БЗР-сплава Ti_2NiCu [22]. Для последующих расчетов был использован параметр кристаллической решетки $B2$ -фазы равный 0.3040 нм. Сравнение экспериментальной нейтронограммы и расчетных огибающих показало, что один тип сверхструктуры ближнего атомного порядка не может корректно интерпретировать нейтронные диффузные максимумы. Более точное и полное описание экспериментального максимума возможно суперпозицией сверхструктур по типу $B2$ и $L2_1$ (рис. 6д).

ВЫВОДЫ

Выполненный анализ атомной структуры БЗР сплава и КВД сплава Ti_2NiCu методами рентгеноструктурного, нейтроно- и электронографического анализа, просвечивающей электронной микроскопии позволил установить, что в сплавах образуется

специфическое аморфизированное состояние, когда в аморфной матрице присутствуют наноструктурные кристаллиты. Данное состояние характеризуется появлением свободного объема, локализованного в нанопорах.

Отжиг БЗР-сплава при 300°C , 10 мин приводит к образованию аморфно-нанокристаллического состояния уже с содержанием кристаллической компоненты около 10%.

Анализ диффузного рассеяния БЗР сплава Ti_2NiCu после отжига при 300°C показал, что в аморфной матрице формируются домены с топологическим ближним атомным порядком, который описывается суперпозицией сверхструктур $B2_{\text{кр}} + B2_{\text{аморф}} + L2_{1\text{аморф}}$. В сплаве, подвергнутом интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением на 5 оборотов, для описания такой аморфной структуры достаточно представления о суперпозиции сверхструктур по типу $B2$ и $L2_1$.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “Структура”, № 122021000033-2). Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН.

Авторы выражают благодарность В.Д. Пархоменко и С.Ф. Дубинину за получение нейтронограмм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Быстрозакаленные металлические сплавы / под ред. С. Штиба и Г. Варлимонта. М.: Металлургия, 1989. 373 с.
2. Глезер А.М., Пермякова И.Е., Громов В.В., Коваленко В.В. Механическое поведение аморфных сплавов. Новокузнецк: Изд. СибГИУ, 2006. 214 с.
3. Глезер А.М., Пермякова И.Е. Нанокристаллы, закаленные из расплава. М.: Физматлит, 2012. 360 с.
4. Пушин А.В., Коуров Н.И., Попов А.А., Пушин В.Г. Структура, фазовые превращения и свойства быстрозакаленных сплавов Ti_2NiCu // Материаловедение. 2012. Т. 187. № 10. С. 24–32.
5. Пушин В.Г., Волкова С.Б., Матвеева Н.М. Структурные и фазовые превращения в квазибинарных сплавах системы TiNi-TiCu , быстрозакаленных из расплава. I. Аморфное состояние высоколегированных сплавов // ФММ. 1997. Т. 83. № 3. С. 68–77.
6. Пушин В.Г., Волкова С.Б., Матвеева Н.М. Структурные и фазовые превращения в квазибинарных сплавах системы TiNi-TiCu , быстрозакаленных из расплава. II. Сплавы в аморфнокристаллическом состоянии // ФММ. 1997. Т. 83. № 3. С. 78–85.
7. Пушин В.Г., Волкова С.Б., Матвеева Н.М., Юрченко Л.И., Чистяков А.С. Структурные и фазовые превращения в квазибинарных сплавах системы TiNi-TiCu , быстрозакаленных из расплава. V. Влияние термообработки // ФММ. 1997. Т. 83. № 6. С. 157–162.
8. Cesari E., van Humbeek J., Kolomytsev V., Lobodyuk V., Matveeva N. Parameters of Martensite Transformation and Structural State in Rapidly Quenched $\text{Ti}_{35}\text{Ni}_{15}\text{Cu}$ Shape Memory Alloys // J. de Phys. IV. 1997. С. 5. P. 197–201.
9. Morgiel J., Cesari E., Pons J., Pasko A., Dutkiewicz J. Microstructure and martensite transformation in aged Ti-25Ni-25Cu shape memory melt spun ribbons // J. of Mater. Sci. 2002. V. 37. P. 5319–5325.
10. Pushin V.G. Alloys with a Thermomechanical Memory: structure, properties and application // PhMM. 2000. V. 90. Suppl. 1. P. 568–595.
11. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы. М.: Академкнига, 2007. 340 с.
12. Прокошкин С.Д., Брайловский В., Коротичкий А.В., Инаекян К.Э., Глезер А.М. Особенности формирования структуры никелида титана при ТМО, включающей холодную пластическую деформацию от умеренной до интенсивной // ФММ. 2010. Т. 110. № 3. С. 305–320.
13. Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Пушин А.В., Валиев Э.З., Коуров Н.И., Теплых А.Е., Уксусников А.Н. Формирование нанокристаллической структуры в аморфном сплаве $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ при интенсивном механотермическом воздействии и размерный эффект термоупругого мартенситного превращения $\text{B2} \leftrightarrow \text{B19}$ // ФММ. 2012. Т. 113. № 3. С. 286–298.
14. Дубинин С.Ф., Пархоменко В.Д., Пушин В.Г., Теплоухов С.Г. Исследования методами дифракции рентгеновских лучей, электронов и нейтронов структуры сплавов на основе TiNi в аморфном состоянии, полученных быстрой закалкой или облучением нейтронами // ФММ. 2000. Т. 89. № 1. С. 70–74.
15. Пархоменко В.Д., Дубинин С.Ф., Пушин В.Г., Теплоухов С.Г. Дифракционные исследования структуры сплавов никелида титана, аморфизированных закалкой и быстрыми нейтронами // Вопр. атомной науки и техники. 2001. № 4. С. 28–33.
16. Сундеев Р.В., Шалимова А.В., Глезер А.М., Велигжанин А.А. Различия в локальной атомной структуре аморфных сплавов Ti_2NiCu , полученных методом закалки из расплава и методом больших пластических деформаций // Вектор науки ТГУ. 2019. № 4 (50). С. 73–79.
17. Шеляков А.В., Ситников Н.Н., Хабибуллина И.А., Сундеев Р.В., Севрюков О.Н. Особенности кристаллизации аморфных сплавов TiNiCu с высоким содержанием меди // ФТТ. 2020. Т. 62. Вып. 6. С. 829–833.
18. Pushin V.G., Kourov N.I., Kuntsevich T.E., Kuranova N.N., Matveeva N.M., Yurchenko L.I. Nanocrystalline TiNi -based shape memory materials produced by ultrarapid quenching from melt // Phys. Met. Metal. 2002. V. 94. Suppl. 1. P. S107–S118.
19. Waitz T., Kazykhanov V., Karthaler H.P. Martensitic phase transformations in nanocrystalline NiTi studied by TEM // Acta Materialia. 2004. V. 52. P. 137–147.
20. Пушин А.В., Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Коуров Н.И., Кунцевич Т.Э., Макаров В.В., Уксусников А.Н. Особенности структуры и фазовых превращений в быстрозакаленных из расплава сплавах на основе $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$, легированных медью, с высокотемпературным эффектом памяти формы // ФММ. 2017. Т. 118. № 10. С. 1046–1054.
21. Пархоменко В.Д., Дубинин С.Ф., Теплоухов С.Г. Влияние химического состава на аморфизацию быстрыми нейтронами сплавов на основе никелида титана // ФТТ. 2008. Т. 50. № 10. С. 1737–1740.
22. Пушин В.Г., Пушин А.В., Куранова Н.Н. Особенности атомной структуры сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$, аморфизированного при быстрой закалке расплава // ФММ. 2019. Т. 120. № 2. С. 176–182.
23. Heusler Alloys: Properties, Growth, Applications / by ed. C. Felser. Switzerland. Springer International Publishing, 2016. 485 с.
24. Turnbull D., Cohen M.H. Free-volume model of the amorphous phase: Glass transition // J. Chem. Phys. 1961. V. 34. P. 120–125.
25. Mudryi S.I., Korolyshyn A.V., Kotur B.Ya., Bednars'ka L.M., Hertsyk O.M., Kovbuz M.O. Evaluation of the volume fraction of the crystalline phase in amorphous alloys // Mater. Sci. 2005. V. 41. № 3. P. 427–431.
26. Новые металлические материалы и способы их производства: учебное пособие / А.В. Рябов, К.Ю. Окишев. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2007. 64 с.
27. Launey M.E., Kruzic J.J., Li C., Busch R. Quantification of free volume differences in a $\text{Zr}_{44}\text{Ti}_{11}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Be}_{25}$ bulk amorphous alloy // Applied Phys. Lett. 2007. V. 91. P. 051913.
28. Бетехтин В.И., Глезер А.М., Кадомцев А.Г., Кипяткова А.Ю. Избыточный свободный объем и механические свойства аморфных сплавов // ФТТ. 1998. Т. 40. № 1. С. 85–89.

29. Бетехтин В.И., Гюлиханданов Е.Л., Кадомцев А.Г., Кипяткова А.Ю., Толочко О.В. Влияние отжига на избыточный свободный объем и прочность материалов // ФТТ. 2000. Т. 42. Вып. 8. С. 1420–1424.
30. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Холтинина Н.Н. Об определении доли кристаллической фазы в морфно-кристаллических сплавах // ФТТ. 2010. Т. 52. Вып. 3. С. 417–423.

Atomic Structure of Ti_2NiCu Alloy after Severe Plastic Deformation by High Pressure Torsion and Heat Treatment

N. N. Kuranova^{1, *}, V. V. Makarov¹, and V. G. Pushin¹

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

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

Abstract—The results of a comparative analysis of the structure of Ti_2NiCu alloy subjected to severe plastic deformation by high pressure torsion (HPT) and subsequent annealing are presented. The study of the structure was carried out by diffractometry of electron, X-rays and neutrons, transmission electron microscopy. It is established that an amorphous-crystalline state is formed in the alloy: nanocrystallites with a $B2$ lattice are present in the amorphous matrix. The analysis of diffuse maxima showed that the topological and compositional near atomic order of nanodomains with a superstructure ordered by type $B2$ and $L2_1$ is present in the Ti_2NiCu alloy after HTP on 5 rev.

Keywords: Ti_2NiCu , rapid quenching from melt, high-pressure torsion, amorphized state, near atomic order, nanocrystals

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 536.4

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ В КВАЗИДВУХФАЗНОЙ МОДЕЛИ

© 2023 г. С. В. Терехов*

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, ул. Р. Люксембург, 72, Донецк, 283048 Россия

*e-mail: svlter@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.08.2023 г.

После доработки 28.09.2023 г.

Принята к публикации 29.09.2023 г.

Продemonстрирована применимость модели двухфазной локально-равновесной области для расчета температурных зависимостей теплоемкости, коэффициентов линейного теплового расширения и температуропроводности различных металлов. Показано, что предложенные соотношения позволяют описывать возрастание термической характеристики при увеличении температуры и ее изменения, связанные с реализацией фазового перехода. Указано на возможность экстраполяции установленных зависимостей в экспериментально неисследованные области. Относительная простота установленных соотношений, определенный универсализм модели при описании различных твердых веществ и наглядность полученных теоретических результатов позволяют надеяться на использование модели в инженерно-технических расчетах.

Ключевые слова: потенциал Гиббса, фазовый состав, химический потенциал, теплоемкость, металл

DOI: 10.31857/S0015323023601666, **EDN:** ZHWYVT

ВВЕДЕНИЕ

Свойства металлов изменяются при уменьшении хотя бы одного из геометрических размеров до нанометрового уровня; легировании; применении механических, тепловых и других внешних воздействий [1–4]. Помимо этого, необходимость снижения материальных, энергетических и временных затрат при разработке оптимальных технологий термической обработки и эксплуатации готовых изделий в условиях смены температурных режимов требует теоретических знаний о теплофизических свойствах металлов. К ним относятся: теплоемкость C_p , коэффициент линейного (объемного) теплового расширения α , теплопроводность λ и температуропроводность a .

Достоверный теоретический расчет этих величин должен базироваться на использовании согласующихся между собой экспериментальных данных [5–13]. Это позволит в дальнейшем экстраполировать построенные кривые на интервалы температур, для которых измерения не проводили. Кроме того, используемая модель должна адекватно описывать металлы с различными физическими свойствами в диапазонах низких [5, 14] и высоких [6] температур.

Экспериментальные значения той или иной характеристики существенно зависят от используемого измерительного прибора, атмосферы в нем, чистоты образца, его предварительной обработки, наличия в нем летучих примесей, зарожде-

ния метастабильных фаз в подсистемах квазичастиц металла и т.д. Помимо этого в исследуемом металле могут протекать кинетические процессы [15], которые связаны с атомными перестройками, неоднородностями в распределении вакансий и дефектов, эффектами в диффузионной зоне, подвижностью межзеренных границ и т.п. Указанные явления и процессы могут сопровождаться тепловыми эффектами, которые суммируются измерительным прибором, что приводит к различиям в массивах данных, полученных разными авторами (см., напр., для вольфрама [12] или железа [16]). Теоретическое описание температурного поведения, в частности, теплоемкости с использованием фоновых моделей Эйнштейна и Дебая (см. для меди [17, с. 234 и с. 242]) приводит к существенным расхождениям между экспериментальными данными и теоретической кривой. Модели расчета тепловых характеристик с применением функций Эйнштейна и Дебая [18] используют на разных температурных интервалах отличающиеся друг от друга функциональные зависимости [19]. Аналогичные действия выполняют экспериментаторы: для сглаживания данных они применяют аппроксимационные полиномы по температуре [20, 21]. С физической точки зрения такие подходы к обозначенной проблеме нельзя считать удовлетворительными.

В этой связи была предложена модель двухфазной локально-равновесной области, которая впервые была применена к описанию темпера-

турной зависимости объемной доли кристаллической фазы аморфного сплава [22], а затем для расчета различных характеристик и тепловых свойств твердых веществ [23–25]. Универсальность полученных соотношений, адекватно описывающих поведение различных характеристик, позволяет определить цели данной работы:

- расчет теплофизических свойств металлов из разных групп Периодической системы;
- экстраполяция полученных зависимостей на экспериментально неисследованные температурные диапазоны.

Отметим, что все чистые металлы являются однофазными системами. Однако наличие в них помимо электронной и атомарной подсистем квазичастиц различного вида (вакансии, фононы, магноны и т.п.) может приводить к образованию в локальной области (кристаллите) сосуществующих квазифаз. Они отличаются друг от друга некоторым параметром порядка, например, разностью объемных долей квазифаз. Это позволяет использовать математический аппарат работы [22] для аппроксимации тепловых свойств металлов.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛА

В дальнейшем под локальными характеристиками будем понимать значения термодинамических величин в выбранной точке и ее малой окрестности. Субстанциональные свойства определяются совокупностью всех точек с учетом перехода от точки к точке. В первом случае величины вычисляются с использованием частных производных, а во втором – с применением полной производной от характеристической функции. Множество точек, в которых термодинамические величины имеют практически неразличимые значения, образуют локальные области.

В силу того, что ряд необратимых процессов в металлическом образце протекают с очень малой скоростью, то он в целом находится в термодинамически неравновесном состоянии. Однако это не препятствует установлению равновесия в локальных областях. Пусть измеряется характеристика b , которая переносится (квази-) частицей с объемом ω и изменяется на расстоянии $L \sim b/|\partial b/\partial r|$. Тогда характерный размер l_e локально-равновесной области удовлетворяет неравенству $\sqrt[3]{\omega} \ll l_e \ll L$. Обозначив через t_1 время протекания самого быстрого релаксационного процесса, через t_2 – время перехода образца к состоянию термодинамического равновесия, получим для времени установления локального равновесия t_e оценку: $t_1 \ll t_e \ll t_2$. Так как для твердых тел t_1 порядка 10^{-8} секунды, а время t_2 может исчисляться годами, то достижение локального равновесия малы-

ми областями происходит достаточно быстро. Поэтому к равновесным областям можно применить все соотношения классической термодинамики, при этом термодинамические величины и функции могут зависеть от времени и выбранной точки внутри системы.

Согласно модели [22], в локально-равновесной области сосуществуют две фазы, каждая из которых разбивается на N_i ($i = 1, 2$) ячеек с объемами ω_i ($i = 1, 2$). Ячейки (фазовые компоненты) между собой не взаимодействуют, что соответствует сосуществованию идеальных фаз. Если фаза 1 занимает объем V_1 , фаза 2 – V_2 , то объем системы V равен

$$\omega_1 N_1 + \omega_2 N_2 = V. \quad (1)$$

Разделив (1) на объем V , получим равенство

$$x_1 + x_2 = 1, \quad (2)$$

где $x_i = \omega_i N_i / V$ – объемная доля фазы $i = 1, 2$.

В работе [23] показано, что введение параметра порядка (равен разности между объемными долями фаз 1 и 2), минимизация по нему энергии Гиббса:

$$g = \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2, \quad (3)$$

а также введение ряда вспомогательных ограничений приводит к следующему выражению для объемной доли $x_1 = x$ ($x_2 = 1 - x$) фазы 1:

$$x = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{th} \left(a \frac{T - T_x}{T} \right) \right]. \quad (4)$$

В формулах (3) и (4) использованы обозначения: μ_i – химические потенциалы идеальных фаз, которые задаются формулами:

$$\mu_i = \mu_{i0} + \theta \ln x_i, \quad (5)$$

μ_{i0} – стандартные значения химических потенциалов для каждой из фаз, $\theta = k_B T$, k_B – постоянная Больцмана, T – температура по шкале Кельвина, a и T_x – параметры модели.

1. Локальная теплоемкость. Классическое определение энтропии [26] при постоянном фазовом составе x приводит к выражению:

$$\sigma_x = -(\partial g / \partial T)_x = \sigma_1 + \sigma_2 x + \sigma_3, \quad (6)$$

где энтропии: стандартного состояния фазы 2 $\sigma_1 = -\partial \mu_{20} / \partial T$, различия стандартных состояний фаз $\sigma_2 = -(\partial \Delta \mu_0) / \partial T$ ($\Delta \mu_0 = \mu_{01} - \mu_{02}$) и смешения фаз $\sigma_3 = -k_B [x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)]$.

Локальная теплоемкость системы:

$$C_b = T(\partial \sigma_x / \partial T)_x = k_1 T + k_2 x. \quad (7)$$

В дальнейшем коэффициенты $k_1 = (\partial \sigma_1 / \partial T)_x$ и $k_2 = T(\partial \sigma_2 / \partial T)_x$ будем считать постоянными величинами. Формула (7) в пределах экспериментальной погрешности описывает температурную зависимость локальной теплоемкости вещества при учете вкладов “электронной” подсистемы

Таблица 1. Параметры и коэффициенты модели для расчета температурных зависимостей теплоемкостей металлов

Параметр	Металл								
	Al(III)	Bi(V)	W(VI)	Mg(II)	Cu(I)	Mo(VI)	Sn(IV)	Pb(IV)	Zn(II)
Базисная линия									
a_0	0.56	0.73	0.85	0.68	0.74	0.83	0.45	0.79	0.56
T_x , К	148	43	98	112	99	112	64	29	88
$k_1 \times 10^4$	30	86	13	43	23	35	10	40	44
k_2	36.7	31.8	32.2	33.7	32.4	30.4	38.8	31.7	35.0
Фазовый переход									
a_{01}	5.3	9.9	3.2	3.7	3.4	2.8	5.8	6.6	3.8
T_{x1} , К	900	426	3800	1112	1482	2895	460	601	830
k_{31}	1.5	1.2	12.9	2.2	2.1	10.4	1.9	0.3	1.23

(первое слагаемое в (7)) и изменения фазового состава образца. График локальной теплоемкости C_b будем называть базисной линией теплоемкости. Отметим, что слагаемые второго вида описывают также структурные переходы в подсистемах, которые приводят к появлению конечных скачков на базисной линии.

2. Субстанциональная теплоемкость. Применение полной производной позволяет вычислить субстанциональную энтропию σ образца, т.е.

$$\sigma = -(dg/dT) = -[(\partial g/\partial T)_x - (\partial g/\partial x)_T(dx/dT)] = \sigma_x + \varepsilon_T u, \quad (8)$$

где энергия сосуществования фаз

$$\varepsilon_T = -\Delta\mu_0 - k_B T \ln[x/(1-x)], \quad (9)$$

$u = dx/dT$ – “скорость” изменения фазового состава x при тепловом переходе в новое состояние. Локальная энтропия (6) совпадает с ее субстанциональным аналогом (8) при выполнении равенства $\varepsilon_T = 0$, которое порождает формулу (4), т.е. при достижении локального равновесия с нулевым значением параметра порядка и равными составами фаз.

Таким образом, субстанциональная теплоемкость

$$C_p = Td\sigma/dT = T[(\partial\sigma/\partial T)_{x,u} + (\partial\sigma/\partial x)_{T,u}(dx/dT) + (\partial\sigma/\partial u)_{T,x}(du/dT)] = C_b + C_k + C_d. \quad (10)$$

Здесь C_b – локальная теплоемкость; “кинетическая” составляющая теплоемкости, отображающая перестройки подсистем,

$$C_k = \{2\xi_T - Tu/[x(1-x)]\}Tu = k_3 Tu, \quad (11)$$

$\xi_T = (\partial\varepsilon_T/\partial T)_{x,u}$, $k_3 = 2\xi_T - Tu/[x(1-x)]$ – “динамическая” компонента теплоемкости

$$C_d = T\varepsilon_T w, \quad (12)$$

где $w = du/dT$. При достижении локального равновесия ($\varepsilon_T = 0$) величина (12) обращается в нуль и расчетная формула приобретает вид:

$$C_p = C_b + C_k. \quad (13)$$

Отметим, что формула (11) при постоянном значении коэффициента k_3 описывает полиморфные превращения, агрегатные, магнитные и другие переходы. Они отображаются на температурной зависимости субстанциональной теплоемкости в виде пиков ($k_3 > 0$) или ям ($k_3 < 0$).

3. Коэффициент теплового расширения. Учитывая правило смешения [27, с. 325] и второе правило Грюнайзена [17, с. 14, формула (1.6)], которое устанавливает связь между теплоемкостью (13) и коэффициентом линейного теплового расширения (КЛТР) α_L двухфазной локально-равновесной области, получим при отсутствии фазовых переходов выражение:

$$\alpha_L \times 10^6 = q_1 T + q_2 x, \quad (14)$$

а при их наличии –

$$\alpha_L \times 10^6 = q_1 T + q_2 x + q_3 T_u, \quad (15)$$

где коэффициенты q_1 , q_2 и q_3 считаем постоянными величинами.

4. Температуропроводность. Температуропроводность твердых тел a (м²/с) вычисляется по формуле [28, формула (8.40)]:

$$a = \lambda/(c_p \rho), \quad (16)$$

где λ (Вт/(м К) = кг м/(с³ К)) – теплопроводность; $c_p = C_p/m_a$ (Дж/(кг К) = м²/(с² К)) – изобарная удельная теплоемкость; m_a (г/моль = 10⁻³ кг/моль) – атомная масса металла; ρ (кг/м³) – плотность.

СРАВНЕНИЕ ТЕОРИИ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Применим формулу (13) для расчета субстанциональных теплоемкостей металлов из разных групп (указаны в скобках ниже символа металла в табл. 1) Периодической системы. В табл. 1 приведены данные теоретической модели, а на рис. 1 и рис. 2 – графики теплоемкостей. Из рисунков видно, что предлагаемая модель адекватно описывает массивы экспериментальных данных по

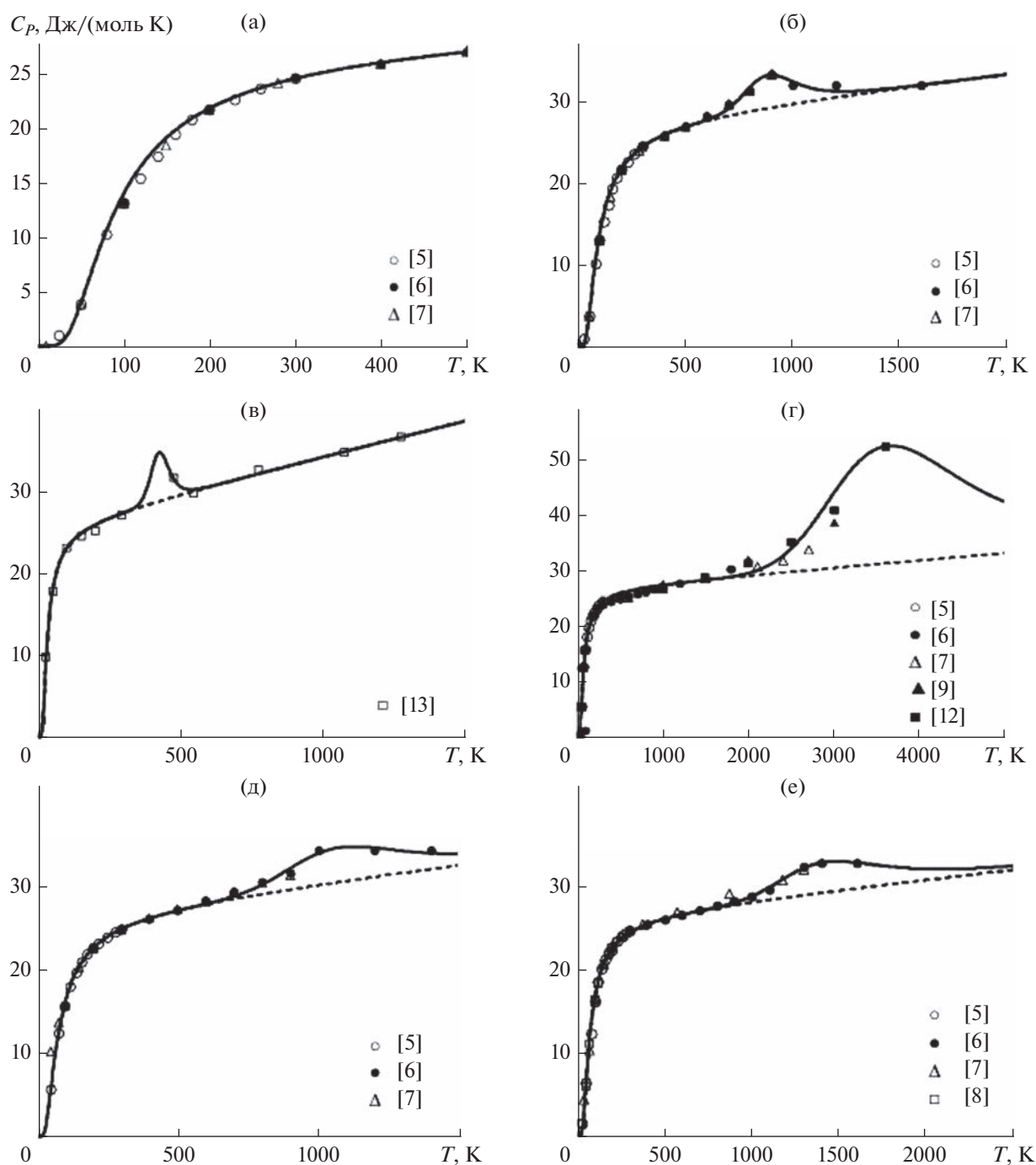


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости металлов: алюминий Al (а, б), висмут Bi (в), вольфрам W (г), магний Mg (д), медь Cu (е) (здесь и далее: штриховая — базисная линия, сплошная — кривая теплоемкости).

теплоемкостям различных металлов в диапазоне температур от 0 К до температуры плавления. Кроме того, с помощью модели проведена экстраполяция кривых на температурные интервалы, на которых экспериментальные исследования не проводили. Этот момент представляет интерес с целью проверки прогностических возможностей предлагаемой модели.

В табл. 2 приведены числовые значения величин, входящих в формулы (14) и (15), а на рис. 3 и рис. 4 — температурные зависимости коэффициентов линейного теплового расширения различных металлов Периодической системы.

Рисунки 1–4 демонстрируют достаточно хорошее совпадение теоретических и экспериментальных данных как в низко- (от 0 до 300 К,

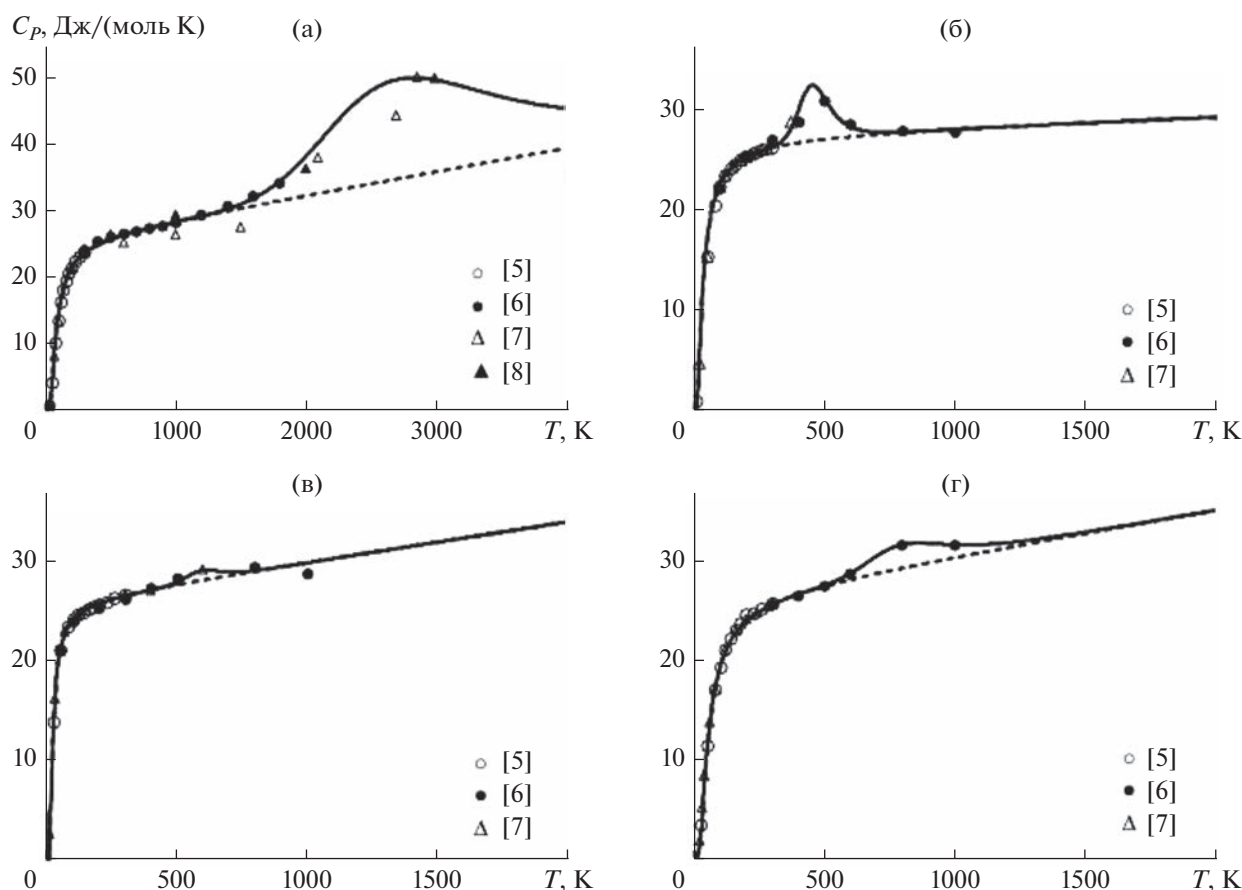


Рис. 2. Зависимости теплоемкости от температуры для металлов: молибден Mo (а), олово Sn (б), свинец Pb (в), цинк Zn (г).

рис. 1а), так и высокотемпературных (свыше 300 К) диапазонах (рис. 1б–1е, рис. 2–4). Они показывают возможность модели описывать температурные зависимости теплоемкостей и КЛТР металлов из различных групп Периодической системы как при наличии, так и при отсутствии фазовых переходов.

Таблица 3 (см. также [31, 32]) содержит в качестве примера сведения о теплофизических свойствах меди ($m_a = 63.55 \times 10^{-3}$ кг/моль; $\rho(293 \text{ К}) = 8960$ кг/м³ [29]) и ее температуропроводности, вычисленной по известным значениям теплопроводности меди при температурах от 100 до 1200 К. Три последних столбца в табл. 3 показывают сла-

Таблица 2. Теоретические параметры для расчета изобарических коэффициентов линейного теплового расширения металлов

Параметр	Металл								
	Al	Bi	W	Mg	Cu	Mo	Sn	Pb	Zn
Базисная линия									
a_0	0.6	0.78	0.78	0.73	0.76	1.03	0.81	0.85	0.85
$T_{x0}, \text{ К}$	154	44	114	115	105	108	110	26	47
$q_1 \times 10^4$	90	0.7	0.7	67	20	15.6	80	90	170
q_2	32.0	17.1	6.1	32.99	22	5.9	31.6	31.6	31.6
Фазовый переход									
a_{01}	5.1	—	1.0	—	2.1	2.2	—	5.1	—
$T_{x1}, \text{ К}$	900	—	4940	—	1463	2895	—	601	—
q_{31}	1.2	—	6.0	—	3.8	0.5	—	0.9	—

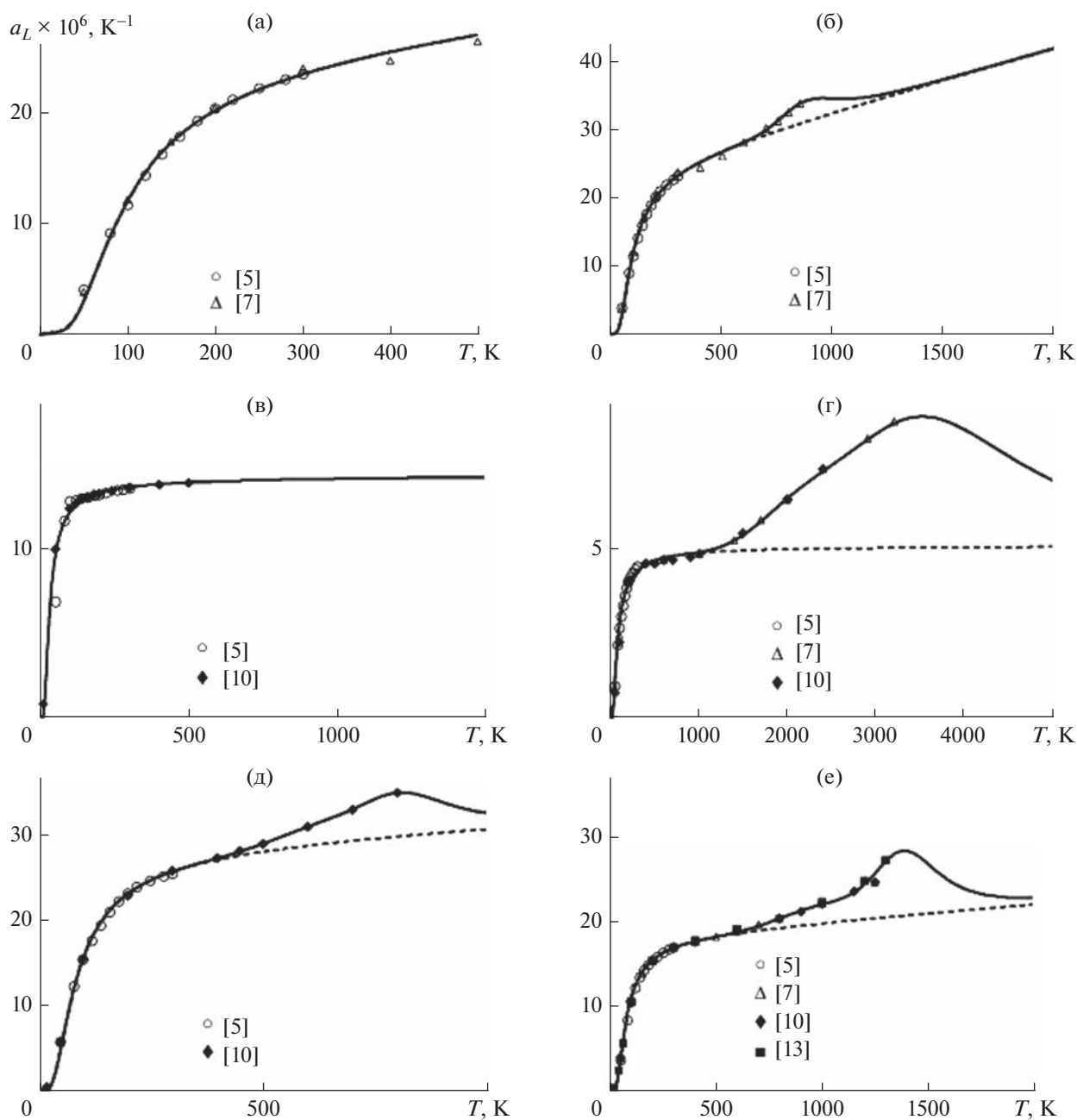


Рис. 3. Поведение коэффициентов линейного теплового расширения при изменении температуры металлов: алюминий Al (а, б), висмут Bi (в), вольфрам W (г), магний Mg (д), медь Cu (е).

бое отклонение вычисленных величин температуропроводности от приведенных в справочной литературе.

Несмотря на разброс экспериментальных данных для теплоемкости вольфрама (рис. 2г, табл. 4) и молибдена (рис. 3а, табл. 5), расчет их температуропроводности демонстрирует не только качественно верное поведение температурной зависимости, но и практически близкие значения теоретических и экспериментальных данных. Таким

образом, модель описывает температурное поведение теплоемкости, коэффициентов линейного теплового расширения и температуропроводности.

ВЫВОДЫ

1. Достаточно адекватное описание экспериментальных данных по температурной зависимости теплоемкости, коэффициентов линейного теплового расширения и температуропроводности металлов из различных групп Периодической

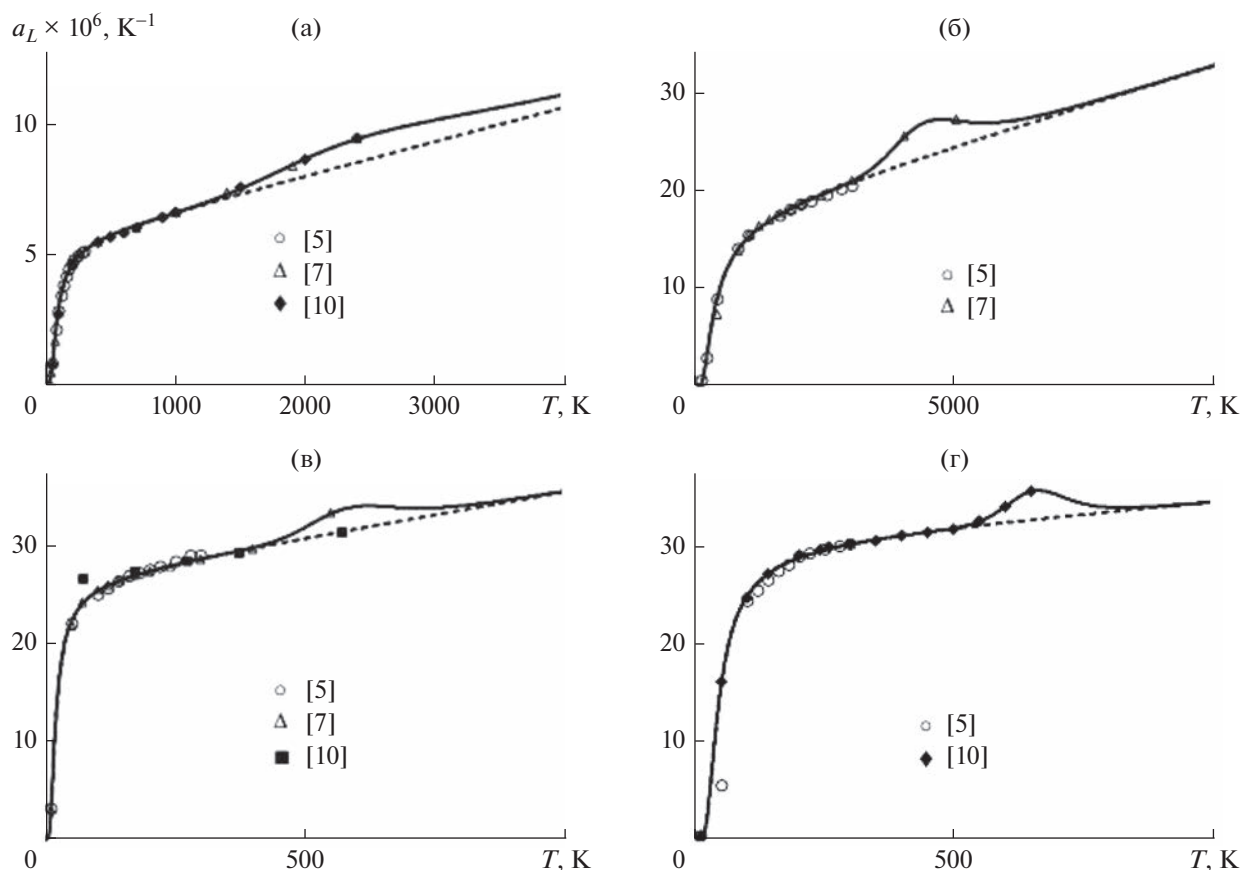


Рис. 4. Графики функциональной зависимости коэффициентов линейного теплового расширения от температуры для металлов: молибден Mo (а), олово Sn (б), свинец Pb (в), цинк Zn (г).

системы при наличии или отсутствии фазовых переходов показывает, что изменения в фоновой подсистеме не являются доминирующими. Эволюция внутреннего состояния образца определяется перестройками во всех подсистемах (ва-

кансионной, дефектной, магнонной и т.д.) металла и изменениями его фазового состава.

2. Реализация структурных, агрегатных и других переходов отображается с использованием не только частной, но и полной производной по

Таблица 3. Теплофизические свойства меди

T, K	λ [6]	c_p	$\alpha \times 10^6, K^{-1}$	ρ	$a \times 10^6$	$a \times 10^6$ [6]	$a \times 10^6$ [29]
100	482	261	10.78	9016	205.2	—	209
200	413	353	15.21	8998	129.9	130	129
300	401.9	383	16.63	8957	117.2	117	116
400	391.5	399	17.39	8910	110.3	111	112
500	385.4	409	17.94	8861	106.3	107	107
600	376.9	417	18.49	8810	102.6	103	103
700	369.7	424	19.21	8755	99.6	99.7	100
800	360.8	431	20.1	8694	96.3	96.3	97
900	355.3	439	21.02	8630	93.7	93.3	94
1000	349.2	452	21.76	8565	90.3	90.3	91
1200	327.5	488	24.13	8408	79.8	80.6	86

Таблица 4. Теплофизические свойства вольфрама $m_a = 183.85 \times 10^{-3}$ кг/моль; $\rho(293 \text{ K}) = 19350$ кг/м³ [30]

$T, \text{ K}$	λ [6]	c_p	$\alpha \times 10^6, \text{ K}^{-1}$	ρ	$a \times 10^6$	$a \times 10^6$ [6]	$a \times 10^6$ [29]
50	290 [10]	29	0.97	19364	516.44	—	—
100	208 [7]	90	2.74	19381	119.56	—	121
200	186 [7]	125	3.97	19371	76.98	—	77
300	162.8	135	4.38	19348	62.34	64	67
400	155.9	140	4.57	19322	57.64	59.6	61
500	145.9	143	4.69	19294	52.84	54.9	55
600	137.1	145	4.77	19265	48.96	51	51
700	130.2	147	4.82	19237	46	47.9	—
800	124.2	149	4.87	19208	43.5	45.2	45
900	120.2	150	4.9	19179	41.8	43.2	—
1000	116.6	151	4.94	19149	40.29	41.4	42
1200	113.5	153	5.06	19087	38.8	38.6	—
1400	111.2	155	5.29	19016	37.68	36.4	—
1600	110.1	157	5.64	18932	37.02	34.5	—

Таблица 5. Теплофизические свойства молибдена $m_a = 95.94 \times 10^{-3}$ кг/моль; $\rho(293 \text{ K}) = 10220$ кг/м³ [30]

$T, \text{ K}$	λ [6]	c_p	$\alpha \times 10^6, \text{ K}^{-1}$	ρ	$a \times 10^6$	$a \times 10^6$ [29]
50	—	38	0.71	10225	—	—
100	205 [10]	146	2.89	10237	136.83	—
200	169 [10]	221	4.55	10233	74.68	60
300	139.8	245	5.12	10219	55.82	54.8
400	136.1	258	5.46	10202	51.74	50.6
500	131.3	267	5.7	10184	48.36	47.6
600	126.1	274	5.9	10165	45.35	45
700	122.2	279	6.09	10145	43.11	43
800	118.2	285	6.25	10124	41	41
900	114.2	290	6.41	10102	39.03	38.8
1000	110.3	294	6.57	10079	37.18	37.2
1200	103.1	304	6.9	10032	33.85	33.6
1400	98.5	315	7.28	9979	31.38	30.8
1600	95.9	331	7.7	9920	29.2	28.5

температуре от фазовых составов подсистем. Отметим, что наличие на графиках асимметричных пиков может указывать на возникновение последовательности переходов в разных подсистемах.

3. Наличие в чистых металлах подсистем различных квазичастиц позволило ввести понятие сосуществующих квазифаз и реализовать удачную математическую аппроксимацию экспериментальных данных. Дальнейшее развитие предло-

женной модели должно установить связи указанных величин с такими справочными данными, как температуры и энтальпии переходов [31], температурой Дебая и т.п. Однако уже на данном этапе развития модели ее применимость для описания тепловых свойств металлов и неметаллов, оксидов и карбидов, кристаллических и аморфных сплавов [32] позволяет указать на некоторый универсализм модели.

4. В силу простоты полученных соотношений и возможности применения к расчету тепловых свойств широкого круга чистых компонентов и систем из них модель можно использовать при создании автоматизированных расчетных комплексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Памятных Е.А. Электронные квантовые волны в металлических нанопроволоках // ФММ. 2020. Т. 121. № 5. С. 451–453.
2. Ганиев И.Н., Норова М.Т., Эшов Б.Б., Иброхимов Н.Ф., Иброхимов С.Ж. Влияние добавок скандия на температурную зависимость теплоемкости и термодинамических функций алюминиево-магниевого сплава // ФММ. 2020. Т. 121. № 1. С. 25–31.
3. Порсев В.Е., Ульянов А.Л., Дорофеев Г.А. Эволюция ближнего порядка в нанокристаллических механически активированных сплавах Fe–Cr в процессе отжига // ФММ. 2020. Т. 121. № 8. С. 862–869.
4. Воскобойников Р.Е. Моделирование первичных радиационных повреждений в никеле // ФММ. 2020. Т. 121. № 1. С. 18–24.
5. Новицкий Л.А., Кожевников И.Г. Теплофизические свойства материалов при низких температурах. Справочник. М.: Машиностроение, 1975. 216 с.
6. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1989. 384 с.
7. Ларионов Л.Н., Юрченко Ю.Ф. Структура и свойства металлов и сплавов. Тепловые свойства металлов и сплавов. Киев: Наукова думка, 1985. 437 с.
8. Giaque W.F., Meads P.F. The heat capacities and entropies of aluminum and copper from 15 to 300 K // J. Amer. Chem. Soc. 1941. V. 63. № 7. P. 1897–1901.
9. Дорогокупец П.И., Соколова Т.С., Данилов Б.С., Литасов К.Д. Почти абсолютные уравнения состояния алмаза, Ag, Al, Au, Cu, Mo, Nb, Pt, Ta, W для квазигидростатических условий // Геодинамика и тектонофизика. 2012. Т. 3. № 2. С. 129–166.
10. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 292 с.
11. Казанцев Е.И. Промышленные печи. Справочное руководство для расчетов и проектирования. М.: Металлургия, 1975. 367 с.
12. Бодряков В.Ю. О корреляции температурных зависимостей теплового расширения и теплоемкости вплоть до точки плавления тугоплавкого металла: вольфрам // Теплофиз. высок. температур. 2015. Т. 53. № 5. С. 676.
13. Свойства элементов. Справочник. М.Е. Дриц (ред.). М.: Металлургия, 1985. 671 с.
14. Gopal E.S.R. Specific heats at low temperatures. New York: Plenum Press. 1966. 240 p.
15. Бубнова Р.С., Филатов С.К. Терморентгенография поликристаллов. Часть II. Определение количественных характеристик тензора термического расширения. Санкт-Петербург: С.-Пб. гос. ун-т, 2013. 142 с.
16. Desai P.D. Thermodynamic properties of iron and silicon // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1986. V. 15. № 3. P. 967–983.
17. Stølen S., Grande T. Chemical thermodynamics of materials: macroscopic and microscopic aspects. Chichester West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, The Atrium. 2004. 396 p.
18. Barron T.H.K., White G.K. Heat capacity and thermal expansion at low temperatures. New York: Springer Science + Business Media, LLC. 1999. 338 p.
19. Li Z., Mao H., Selleby M. Thermodynamic modeling of pure Co accounting two magnetic states for the fcc phase // J. Phase Equil. Diffusion. 2018. № 39. P. 502–509.
20. Ходаковский И.Л. О новых полуэмпирических уравнениях температурной зависимости теплоемкости и объемного коэффициента термического расширения минералов // Вестник ОНЗ РАН. 2012. Т. 4. NZ9001.
21. Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Иртюго Л.А., Белоусова Н.В., Белецкий В.В., Денисов В.М. Теплоемкость $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и YInGe_2O_7 в области температур 320–1000 K // Неорганич. материалы. 2018. Т. 54. № 12. С. 1315–1320.
22. Терехов С.В. Термодинамическая модель размытого фазового перехода в металлическом стекле $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ // Физ. и техн. высоких давлений. 2018. Т. 28. № 1. С. 54–61.
23. Терехов С.В. Моно- и мультстадийная кристаллизация аморфных сплавов // ФММ. 2020. Т. 121. № 7. С. 731–736.
24. Терехов С.В. Тепловые свойства вещества в рамках модели двухфазной системы // ФТТ. 2022. Т. 64. № 8. С. 1077–1083.
25. Терехов С.В. Размытый фазовый переход и теплоемкость твердого тела // Физ. и техн. высок. давлений. 2022. Т. 32. № 2. С. 36–51.
26. Кубо Р. Термодинамика. М.: Мир, 1970. 304 с.
27. Кингери У.Д. Введение в керамику. М.: Стройиздат, 1967. 499 с.
28. Чертов А.Г. Единицы физических величин. М.: Высш. школа, 1977. 287 с.
29. Шелудяк Ю.Е., Кашипов Л.Я., Малинин Л.А., Цалков В.Н. Теплофизические свойства компонентов горючих систем / Справочник под ред. Н.А. Силина. М.: НПО «Информация и технико-экономические исследования», 1992. 184 с.
30. Физические величины. Справочник / А.П. Бабищев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др. / Под. ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
31. Терехов С.В. Влияние фазовых переходов на температурные зависимости тепловых свойств вещества // Физ. и техн. высоких давлений. 2022. Т. 32. № 4. С. 41–50.
32. Терехов С.В. Теплоемкость и тепловое расширение вещества / Справочник. Донецк: ДонФТИ им. А.А. Галкина, 2022. 168 с.

Thermal Physical Properties of Metals in a Quasi-Two-Phase Model

S. V. Terekhov*

Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering, Donetsk, 283048 Russia

**e-mail: svlter@yandex.ru*

Abstract—The applicability of the model of a two-phase locally equilibrium region for calculating the temperature dependences of heat capacities, linear thermal expansion coefficients, and thermal diffusivities of various metals is demonstrated. It is shown that the proposed relations make it possible to describe the increase in the thermal characteristic with increasing temperature and its changes associated with the implementation of the phase transition. The possibility of extrapolating the established dependences to experimentally unexplored areas is indicated. The relative simplicity of the established relationships, a certain universality of the model in describing various solids, and the visibility of the theoretical results obtained give hope for the use of the model in engineering and technical calculations.

Keywords: Gibbs potential, phase composition, chemical potential, heat capacity, metal

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.15-194.56

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ С ПОМОЩЬЮ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СЛС

© 2023 г. И. В. Шакиров^а, *, А. В. Олисов^б, П. А. Кузнецов^а, А. С. Жуков^а

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

^бНациональный исследовательский Томский государственный университет, просп. Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

*e-mail: i.v.shakirov@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

После доработки 08.09.2023 г.

Принята к публикации 16.10.2023 г.

Изучена возможность управления структурой посредством варьирования параметров процесса селективного лазерного сплавления (СЛС) на примере аустенитных нержавеющей сталей. На основании изучения структуры экспериментальных образцов, показано влияние на процессы структурообразования совокупности различных технологических параметров процесса СЛС, представляющих собой алгоритм сканирования. Показана возможность формирования элементов с различной структурой в пределах одной детали при ее изготовлении методом СЛС путем изменения алгоритма сканирования. Отмечено, что использование идентичных по формируемой геометрии 3D-моделей, но различных по алгоритму сканирования лазерным лучом непосредственно в процессе лазерного сплавления, приводит к формированию принципиально разной структуры создаваемого образца, в силу различных условий кристаллизации металла.

Ключевые слова: аддитивное производство, аустенитная нержавеющая сталь, структурообразование, 3D-модель, селективное лазерное сплавление (СЛС)

DOI: 10.31857/S0015323022601830, **EDN:** HLXZAL

ВВЕДЕНИЕ

Аддитивные технологии позволяют изготавливать образцы и функциональные детали по цифровой модели, воспроизводимой по командам непосредственно файлов, разработанной с помощью систем автоматизированного проектирования (САПР) и подготовленной к печати специализированным программным обеспечением (ПО). Тем самым данная технология предоставляет уникальные возможности свободы проектирования и запуска в производство. 3D-модель детали или образца для испытаний, спроектированная в комплексе САПР при подготовке к процессу создания образца, обрабатывается специализированным ПО для преобразования в алгоритмы работы установки селективного лазерного сплавления (СЛС) в процессе печати.

Получение образца или детали, осуществляемое по технологии СЛС, связано с адаптацией компьютерной 3D-модели под процесс печати. При подготовке к печати 3D-модель разбивается на слои, в соответствии с которыми происходит сплавление металлического порошка. Более того, в каждом печатном слое определяется траектория прохождения лазерного луча, который осуществ-

ляет сплавление металлического порошка в соответствии с сечением детали в данном слое.

В зависимости от функционала конкретной установки СЛС могут быть доступны различные возможности по выбору алгоритма сканирования: шаг сканирования (расстояние между соседними дорожками), скорость прохождения лазерного луча, траектория его движения и последовательность сканирования, модуляция мощности лазерного излучения в процессе СЛС и другие параметры. Совокупность отмеченных выше параметров сканирования представляет собой интегральный инструмент – алгоритм сканирования. Таким образом, алгоритм сканирования способен оказать большое влияние на процесс печати в целом. В данном исследовании приведены идеи авторов по проверке концепции создания совокупной настройки параметров СЛС с целью управления процессами структурообразования.

В процессе СЛС деталь создается путем добавления металла из порошкового слоя вследствие наплавки лазерным лучом слой за слоем по выбранному алгоритму. Отсюда алгоритм сканирования непосредственно определяет ключевые факторы структурообразования – температуру

нагрева и скорость охлаждения, а также геометрические характеристики образуемой ванны расплава [1], что оказывает влияние на формируемую структуру металла.

Исходя из этого, применяя различные настройки процесса печати, можно реализовать управление процессом структурообразования, что, несомненно, представляет практический интерес для создания градиентных структур *in situ*, для улучшения качества деталей и формирования требуемого уровня механических свойств. Также управление структурообразованием посредством алгоритма сканирования перспективно для получения методом СЛС образцов приемлемого качества из некоторых труднообрабатываемых чистых металлов и сплавов, в том случае, когда получение методом СЛС со стандартными подходами к выбору режимов связано с проблемой трещинообразования [2, 3] в силу возникающих сильных напряжений.

Предполагается, что осознанный подход к выбору алгоритма сканирования, основанный на экспериментальном установлении взаимосвязи между параметрами СЛС и характеристиками структуры, позволит создать еще одно практическое преимущество аддитивных методов производства — возможность изготавливать образцы с заранее запрограммированной структурой.

На данный момент известны исследования [4–14], направленные на изучение формируемой при СЛС структуры нержавеющей стали. Уделяется внимание изучению анизотропии структуры и механических свойств [5]. В работе [4] представлены идеи по улучшению структуры и свойств стали 316L путем применения различных параметров процесса СЛС и пластической деформации, также оценена возможность рекристаллизации. Данный способ — необходимость приложения пластической деформации металла для осуществления рекристаллизации имеет низкую практическую значимость при производстве деталей методом СЛС. В исследовании [6] изучена зависимость микроструктуры от угла расположения образца. В исследовании [7] приведены данные о том, что микроструктура, напряжения и деформации являются прямым результатом термического воздействия, которое материал испытывает во время процесса СЛС. Применялась система оптического мониторинга в процессе СЛС для быстрого прогнозирования влияния тепловых характеристик непосредственно в процессе СЛС, оценивались тепловые поля с целью установления зависимости между геометрией детали и режимами ее получения в процессе СЛС, однако не приведены сведения по возможности осуществления управления процессом структурообразования.

Таким образом, в большинстве приведенных работ по изучению влияния различных парамет-

ров СЛС на структуру и свойства образцов не рассматриваются вопросы влияния как геометрических характеристик самого создаваемого образца, так и алгоритма сканирования лазерным лучом. Не затрагиваются вопросы взаимосвязи морфологии формируемой структуры и алгоритма сканирования лазерным лучом при СЛС.

В этом исследовании рассматривается развитие микроструктуры в материале с кубической градиентированной решеткой, которая является преимущественной фазой, образующейся при затвердевании аустенитных нержавеющих сталей.

Термические циклы, сопутствующие процессу СЛС, способствуют протеканию фазовых превращений в твердом состоянии в многофазных сплавах. Кристаллизация с превращениями и образованием различных фаз затруднили бы интерпретацию наблюдаемой микроструктуры. Чтобы избежать сложностей, связанных с интерпретацией процессов формирования структуры в результате фазовых превращений, рассматриваются только аустенитные стали. В качестве материала выбрана нержавеющая сталь 12X18H10T. Исследование процессов структурообразования на примере аустенитных нержавеющих сталей несет практический смысл, так как это наиболее распространенный и востребованный материал, применяемый в аддитивных технологиях [8]. Нержавеющая сталь аустенитного класса благодаря уникальному комплексу физико-механических свойств представляет собой технологически важный материал, который находит широкое применение в таких критических областях, как ядерная энергетика, морское судостроение, нефтегазовая промышленность и медицина [12, 13]. Механизмы повышения уровня прочностных свойств аустенитных нержавеющих сталей, обусловленные особенностями процесса кристаллизации при СЛС, и их взаимосвязь с параметрами СЛС, также представляют интерес для изучения.

Несмотря на большое количество исследований, направленных на изучение структуры нержавеющей сталей, получаемой при СЛС, представляет интерес практическим исследованием проверить влияние алгоритма сканирования на формируемую структуру.

Цель данной работы — изучение влияния алгоритма сканирования на процесс формирования структуры аустенитной нержавеющей стали и оценка возможности управления процессом структурообразования с помощью изменения технологических параметров СЛС.

МЕТОДИКА

В качестве материала выбрана нержавеющая аустенитная сталь марки 12X18H10T, имеющая широкое применение в аддитивных технологиях.

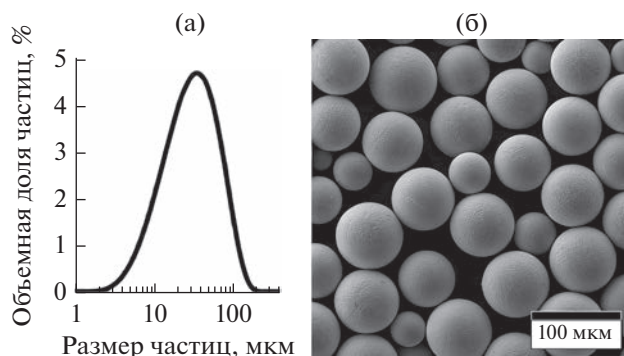


Рис. 1. Характеристики порошка стали 12X18H10T: (а) гранулометрический состав, (б) морфология частиц.

Экспериментальные образцы изготовлены из порошка нержавеющей аустенитной стали 12X18H10T производства АО “Полема”, полученного методом газового распыления расплава. Порошковый материал ПР-12X18H10T характеризуется фракционным составом 20–63 мкм. На рис. 1 представлен гранулометрический состав и морфология частиц исследуемого порошка.

С использованием установки “EOSint M270” производства “Electro Optical Systems” GmbH (Германия), оснащенной иттербиевым волоконным лазером с длиной волны 1024 нм и максимальной мощностью 200 Вт, были изготовлены цилиндрические образцы, при построении которых сочетались различные алгоритмы сканирования селективного лазерного сплавления. Процесс СЛС осуществлялся в атмосфере азота с остаточным содержанием кислорода не более 0.5%. Мощность лазерного излучения была установлена 195 Вт, скорость сканирования 800 мм/с, шаг сканирования 100 мкм, толщина порошкового слоя 40 мкм для всех видов сканирования.

Стоит отметить, что при подготовке к печати по технологии СЛС идентичных 3D-моделей, процесс может быть по-разному реализован с точки зрения параметров работы установки, иными словами, процесс сплавления слоев порошка по сечению создаваемой детали может происходить в совершенно отличающихся условиях. Так, сплавление порошка может происходить при различных вариациях параметров, составляющих алгоритм сканирования. При этом будут возникать совершенно разные температурные поля и скорости охлаждения металла, тем самым создавая различные условия для процессов структурообразования.

Метод СЛС создает деталь, формируя непосредственно ее геометрию, соответственно структура и механические свойства определяются условиями кристаллизации, возникает необходимость контролировать этот процесс. На основа-

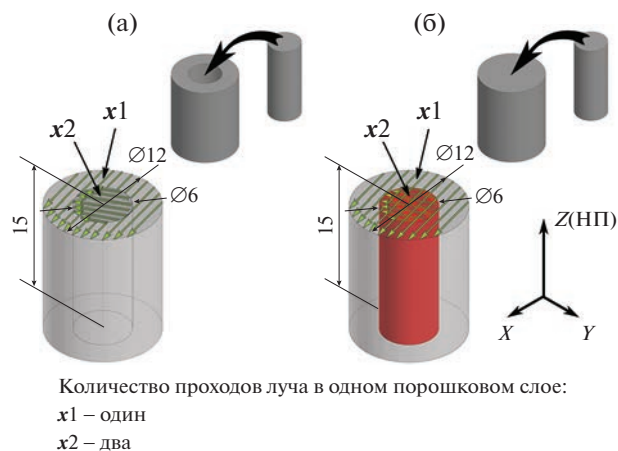


Рис. 2. Принципиальная схема подготовки 3D-моделей образцов: (а) образец № 1, (б) образец № 2.

ние имеющихся данных свойства аустенитных нержавеющей сталей могут изменяться под действием различных параметров процесса СЛС. Поэтому необходимо экспериментально проверить возможность формирования необходимой структуры в конкретном участке детали. Исходя из этого, спланирован эксперимент.

Первоначально были подготовлены 3D-модели двух образцов. Образец № 1 был получен путем концентрического совмещения модели кольца с внешним диаметром 12 мм и внутренним 6 мм с моделью цилиндра диаметром 6 мм, образуя единый цилиндр диаметром 12 мм (см. рис. 2а). Образец № 2 был создан путем объединения двух 3D-моделей — цилиндров диаметром 12 и 6 мм, совмещенных по своей оси (см. рис. 2б). Таким образом, были подготовлены два идентичных по внешней поверхности образца, каждый из которых состоял из двух 3D-моделей. Этот подход позволил назначать для каждой из частей образцов свои параметры СЛС и создать комплексный алгоритм сканирования для каждого образца.

Созданы три различных по траектории движения луча лазера вида сканирования, каждый образец имеет два участка сканирования (соответствующие им виды сканирования обозначены римскими цифрами, см. рис. 3 и табл. 1).

Для внешнего кольца обоих образцов сканирование (вид I) осуществляется с поворотом на 67° от слоя к слою. Центральные части образцов выполняются двойным сканированием на каждом слое: вид II — едионаправленное без поворота, вид III — сканирование с поворотом на 67°. Поворот в 67° является распространенным стандартным параметром [15–17] на многих установках СЛС и обусловлен наилучшей плотностью получаемого образца.

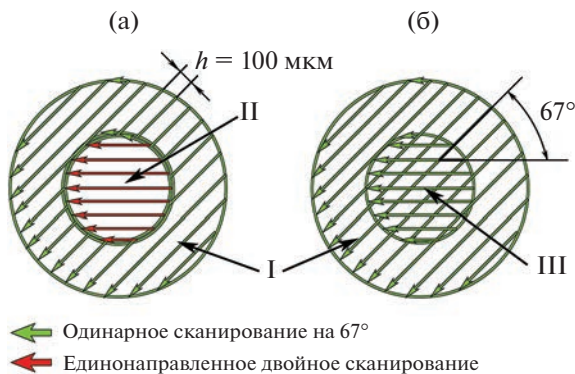


Рис. 3. Схема алгоритма сканирования одного порошкового слоя для образца № 1 (а) и образца № 2 (б).

С целью создания условий с одинаковым тепловложением и для оценки влияния алгоритма сканирования (его геометрической составляющей) на формирование структуры было установлено единообразное распределение тепловложения. Центральная часть экспериментальных образцов претерпевает двойное сканирование в каждом порошковом слое и получает одинаковое тепловложение, но при этом имеет отличие по траектории сканирования лазерным лучом (виды сканирования II и III).

Данный эксперимент показывает возможность создания двух идентичных по внешней поверхности образцов с принципиально различным алгоритмом сканирования лазерным лучом в процессе СЛС, что позволяет оценить влияние алгоритма сканирования на процессы структурообразования.

Металлографические исследования проводили на подготовленных шлифах в двух плоскостях (горизонтальной XY — перпендикулярной направлению построения (НП) образца, и вертикальной — плоскости ZX , совпадающей с направлением построения образца) с использованием светового инвертированного металлографического микроскопа Axio Observer, Zeiss (Германия).

Морфология кристаллической структуры полученных образцов также была исследована с использованием метода растровой электронной микроскопии (РЭМ) — дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ). Анализ поликри-

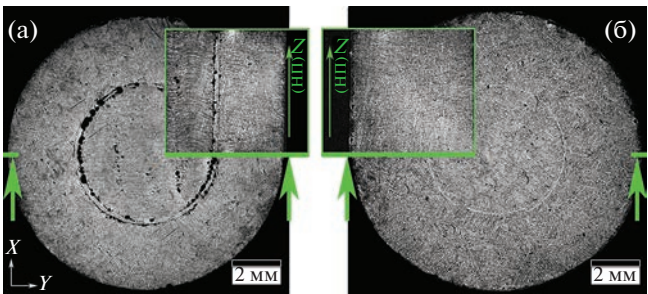


Рис. 4. Структура образцов (а) № 1, (б) № 2.

сталлической структуры осуществлялся путем построения карт кристаллографических ориентаций с шагом сканирования 0.1 мкм на микроскопе LYRA 3 XMH RL, Tescan (Чехия).

Для первоначальной оценки качества формирования образца удобно оценивать его плотность методом гидростатического взвешивания в соответствии с ГОСТ 20018-74. Использовались весы XS105 Excellence XS Analytical, Mettler Toledo (США).

Измерение твердости по Виккерсу производилось на твердомере 5030SKV Zwick/Roell (Германия) по методике в соответствии с ГОСТ 2999-75 с нагрузкой 10 кгс.

ПОЛУЧЕННЫЕ ДАННЫЕ

На рис. 4 представлено изображение структуры образцов после травления, показана горизонтальная плоскость XY , совмещенная с изображением структуры, полученным с соответствующей вертикальной плоскости.

Стоит отметить различие в качестве формируемого образца по наличию пор и характеру их распределения по объему (рис. 4): для образца № 1 характерно скопление пор и несплошностей по границе двух моделей (плотность — 7.4225 г/см³), образец № 2 обладает высокой плотностью близкой к теоретической для стали 12Х18Н10Т — 7.8102 г/см³.

На рис. 5 представлена микроструктура образцов № 1 и № 2 в месте стыка двух различных видов сканирования (как показано на рис. 2 и 3), где отчетливо виден двойной контур для образца № 1 и одинарный для образца № 2. Тем самым пока-

Таблица 1. Параметры алгоритма сканирования

Вид сканирования	Образец	Участок образца	Поворот от слоя к слою, град	Количество проходов луча
I	1 и 2	Внешнее кольцо	67	1
II	1	Центральная часть	0	2
III	2	Центральная часть	67	2

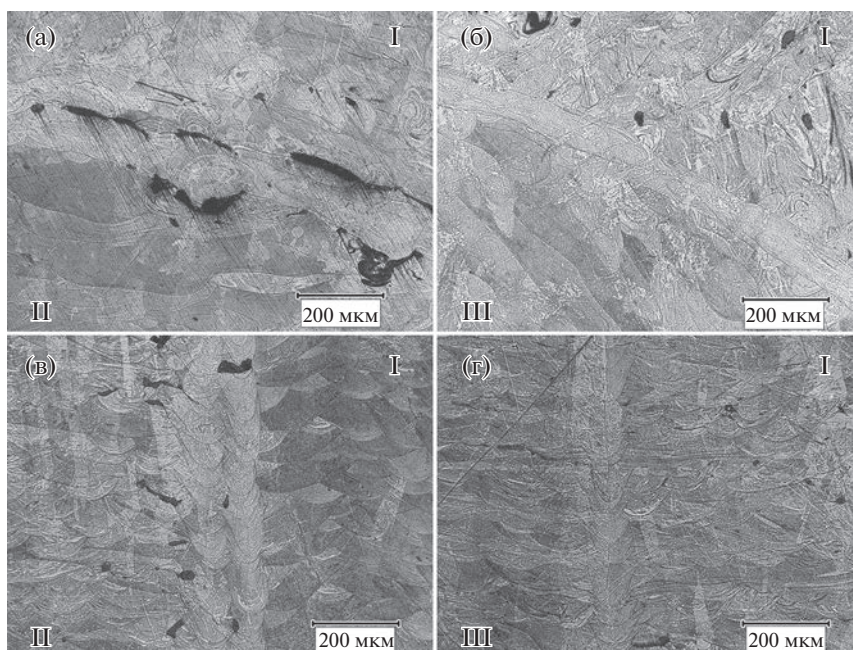


Рис. 5. Микроструктура (граница сопряжения видов сканирования): (а), (в) образец № 1; (б), (г) образец № 2; (а), (б) горизонтальная плоскость; (в), (г) вертикальная плоскость.

зано влияние алгоритма сканирования на образование пор и несплошностей в процессе печати. Травление проявило границы ванн расплава при формировании образца, морфология ванн указывает на различия в алгоритме сканирования: хорошо идентифицируются ванны расплава различной геометрии, сформированные контурными и заполняющими траекториями лазерного луча.

Алгоритм сканирования непосредственно влияет на качество формируемого образца, граница видов сканирования I и II способствует образованию пор и несплавов, тогда как на стыке видов сканирования I и III формируется монолитный металл.

На рис. 6 представлены изображения, совмещенные с картой ДОРЭ для соответствующего участка, иллюстрирующие морфологию зеренной структуры в зоне сопряжения двух участков сканирования.

Наблюдается принципиальное различие морфологии структуры внутреннего цилиндра и внешнего кольца образца № 1 (рис. 6а). В силу применения единоплавленного сканирования (вид II), способствующего направленной кристаллизации, противоположной направлению теплоотвода в сторону платформы и предыдущих слоев, в центральной части образца развивается процесс эпитаксиального роста кристаллитов вытянутых вдоль направления построения и имеющих размеры в этом направлении до 500 мкм и более.

Образец № 2 характеризуется однообразной формой кристаллитов во всех частях образца. На-

блюдается незначительное различие в морфологии и размерах кристаллитов центральной части образца № 2 и внешнего кольца, обусловленное двойным сканированием центральной части и одинарным сканированием внешней части. Таким образом, большее тепловложение способствовало увеличению размеров кристаллитов в центральной части.

Условия кристаллизации, реализуемые в центральной части образца № 1 и обусловленные

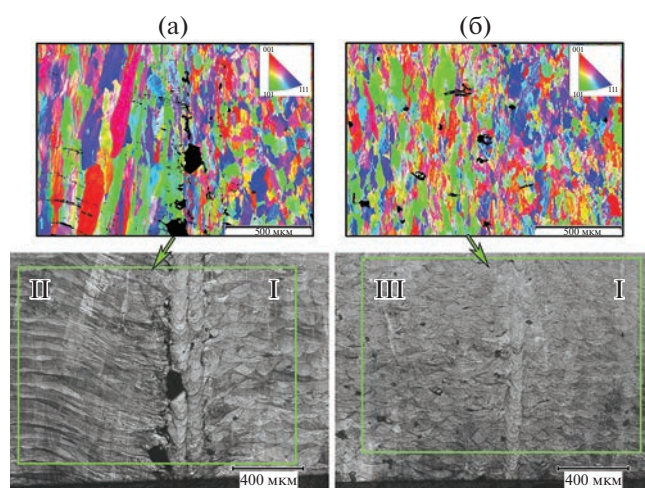


Рис. 6. Микроструктура (граница сопряжения моделей, центральная часть — слева и внешнего кольца — справа) совмещенная с соответствующей картой ДОРЭ: (а) образец № 1, (б) образец № 2.

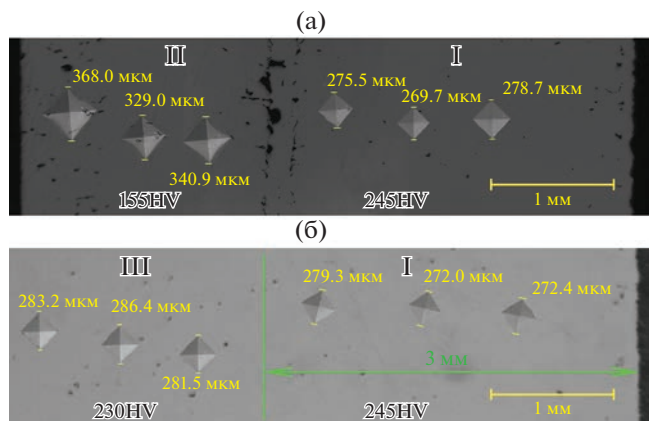


Рис. 7. Измерение микротвердости: (а) образец № 1, (б) образец № 2; центральная часть образца — слева, внешнее кольцо — справа.

сканированием вида II, наилучшим образом способствуют реализации эпитаксиального роста кристаллитов. Это подтверждается тем, что вытянутые кристаллиты в центральной части простираются на несколько порошковых слоев (учитывая, что толщина одного порошкового слоя 40 мкм). Для остальных участков рассматриваемых образцов, применение видов сканирования I и III способствует сдерживанию процессов эпитаксиального роста, приводя к формированию более мелких кристаллитов. Увеличенное тепловложение при двойном проходе лазерного луча (вид III) способствует небольшому увеличению размеров кристаллитов, по сравнению с одинарным (вид I) — от 100 до 200 мкм. Из этого можно заключить, что геометрическая составляющая алгоритма сканирования (траектория движения луча) имеет первостепенное влияние перед тепловложением на формирование морфологии структуры кристаллитов в аустенитных сталях при СЛС процессе.

На рис. 7 приведено изображение отпечатков индентера на различных участках образцов после измерения твердости по Виккерсу. Индентирование производили на вертикальных плоскостях образцов, соответствующих участкам образцов, представленным на рис. 6. Усредненные значения, полученные по трем измерениям на каждом участке с различным видом сканирования, показали анизотропию твердости. Образец № 1: центральная часть — 155 HV, внешнее кольцо — 245 HV. Образец № 2: центральная часть — 230 HV, внешнее кольцо — 245 HV. Локальное различие твердости соотносится с различием в морфологии структуры. Столбчатая структура, соответствующая виду сканирования II, имеет самое низкое значение твердости, а более мелкозернистая структура, получаемая видами сканирования I и III, имеет значения твердости на уровне 230–245 HV.

Показано, что использование идентичных по формируемой геометрии 3D-моделей, но различных по алгоритму сканирования лазерным лучом, приводит к формированию принципиально разной структуры образцов. На формирование микроструктуры сильное влияние оказывают условия кристаллизации металла, которые напрямую зависят от алгоритма сканирования.

ВЫВОДЫ

1. Различные алгоритмы сканирования в процессе СЛС способны влиять на локальное различие в микроструктуре и твердости образцов из аустенитной нержавеющей стали марки 12X18H10T:

— оценено влияние алгоритма сканирования на формирование пористости (плотность образца № 1 — 7.4225 г/см³, образца № 2 — 7.8102 г/см³), на границе видов сканирования I и II образуются поры и несплавления, тогда как на стыке видов сканирования I и III формируется монолитный металл;

— установлена зависимость морфологии структуры от алгоритма сканирования — единоподнаправленное двойное сканирование в каждом порошковом слое (вид II) способствует реализации процессов эпитаксиального роста кристаллитов (в длину до 500 мкм) и формированию столбчатой структуры, а стандартное одинарное сканирование с поворотом 67° (вид I) создает зерна с меньшим размером и различной ориентацией в структуре образца, удваивание количества сканирований (вид III) на одном порошковом слое приводит к укрупнению кристаллитов;

— установлена зависимость твердости от формируемой структуры и алгоритма сканирования, локальное различие твердости соотносится с различием в морфологии структуры (образец № 1: центральная часть — 155 HV, внешнее кольцо — 245 HV, образец № 2: центральная часть — 230 HV, внешнее кольцо — 245 HV).

2. На основании исследования структуры и твердости аустенитной нержавеющей стали марки 12X18H10T показана возможность формирования элементов с различной структурой в пределах одной детали путем изменения технологических параметров процесса СЛС, составляющих алгоритм сканирования. Геометрическая составляющая алгоритма сканирования (траектория движения луча) имеет первостепенное влияние перед тепловложением с точки зрения формирования морфологии кристаллитов в аустенитных сталях при СЛС процессе. Сканирования вида II и III идентичны по тепловложению, но в силу различной траектории движения лазерного луча формируется различная морфология кристаллитов.

Полученные результаты показали перспективу дальнейших исследований процессов управления структурированием в аддитивных технологиях. Поиск технологических подходов к осознанному управлению микроструктурой и свойствами в аддитивном производстве способствует расширению его возможностей и созданию новых функциональных материалов с улучшенными свойствами.

Экспериментальные исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования (ЦКП) научным оборудованием “Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов” НИЦ “Курчатовский институт” – ЦНИИ КМ “Прометей” при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования – соглашение № 13.ЦКП.21.0014(075-11-2021-068). Уникальный идентификатор: RF–2296.61321X0014.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Agrawal A.K., Bellefon G.M., Thoma D. High-throughput experimentation for microstructural design in additively manufactured 316L stainless steel // *Mater. Sci. Eng.: A*. 2020. V. 793. P. 139841. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139841>
2. Kuznetsov P.A., Shakirov I.V., Mozhayko A.A., Zhukov A.S., Bobyr V.V. Comparison of sequential and circular scanning thermal fields and their influence on microstructure of Alnico alloy produced by laser powder bed fusion // *J. Phys.: Conference Series*. 2021. V. 1967. № 1. P. 012064. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1967/1/012064>
3. Shakirov I.V., Zhukov A.S., Perevislov S.N., Olisov A.V. The Effect of Selective Laser Melting Conditions on the Structure of an Alnico Alloy // *Phys. Met. Metal.* 2022. V. 123. № 3. P. 227–237. <https://doi.org/10.1134/S0031918X22030103>
4. Shubo Gao, Zhiheng Hu, Martial Duchamp, Krishnan P.S.S.R., Tekumalla S., Song X., Seita M. Recrystallization-based grain boundary engineering of 316L stainless steel produced via selective laser melting // *Acta Mater.* 2020. V. 200. P. 366–377. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.09.015>
5. Xiaofeng L., Denghao Y., Xiaoyu W., Jinfang Zh., Xiaohui Y., Zixuan Zh., Jianhong W., Bin L., Peikang B. Study on Mechanism of Structure Angle on Microstructure and Properties of SLM-Fabricated 316L Stainless Steel // *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2021. V. 9. P. 778332. <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fbioe.2021.778332>. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.778332>
6. Pham M.S., Dovguy B., Hooper P.A., Gourlay C.M., Piglione A. The role of side-branching in microstructure development in laser powder-bed fusion // *Nat. Commun.* 2020. V. 11. P. 749. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14453-3>
7. Zhang S., Jahn A., Jauer L., Schleifenbaum J.H. Geometry-Based Radiation Prediction of Laser Exposure Area for Laser Powder Bed Fusion Using Deep Learning // *Appl. Sci.* 2022. V. 12. P. 8854. <https://doi.org/10.3390/app12178854>
8. Колмаков А.Г., Иванников А.Ю., Каплан М.А., Курсанкин А.А., Севостьянов М.А. Коррозионностойкие стали в аддитивном производстве // *Изв. вузов Черная Металлургия*. 2021. Т. 64. № 9. С. 619–650. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-9-619-650>
9. Bahl S., Mishra S., Yazar K.U., Kola I.R., Chatterjee K., Suwas S. Non-equilibrium microstructure, crystallographic texture and morphological texture synergistically result in unusual mechanical properties of 3D printed 316L stainless steel // *Additive Manufacturing*. 2019. V. 28. P. 65–77. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.04.016>
10. Molnar B., Heigel J., Whittenton E. In Situ Thermography During Laser Powder Bed Fusion of a Nickel Super Alloy 625 Artifact with Various Overhangs // *J. Res. Natl. Inst. Stan.* 2021. V. 126. P. 126005. <https://doi.org/10.6028/jres.126.005>
11. Chernyshikhin S.V., Pelevin I.A., Karimi F., Shishkovsky I.V. The Study on Resolution Factors of LPBF Technology for Manufacturing Superelastic NiTi Endodontic Files // *Mater.* 2022. V. 15. P. 6556. <https://doi.org/10.3390/ma15196556>
12. Vrána R., Koutecký T., Cervinek O., Zikmund T., Pantelejev L., Kaiser J., Koutný D. Deviations of the SLM Produced Lattice Structures and Their Influence on Mechanical Properties // *Mater.* 2022. V. 15. P. 3144. <https://doi.org/10.3390/ma15093144>
13. Scalzo F., Totis G., Sortino M. Influence of the Experimental Setup on the Damping Properties of SLM Lattice Structures // *Experimental Mechanics*. 2023. V. 63. № 1. P. 17–28. <https://doi.org/10.1007/s11340-022-00898-8>
14. Loginov Yu.N., Stepanov S.I., Ryskov N.M., Yudin A.V., Tretyakov E.V. Effect of SLM parameters on the structure and properties of CP-Ti // *AIP Conference Proceedings*. 2018. V. 2053. P. 040052. <https://doi.org/10.1063/1.5084490>
15. Peng K., Duan R., Liu Z., Lv X., Li Q., Zhao F., Wei B., Nong B., Wei S. Cracking Behavior of René 104 Nickel-Based Superalloy Prepared by Selective Laser Melting Using Different Scanning Strategies // *Mater.* 2020. V. 13. P. 2149. <https://doi.org/10.3390/ma13092149>
16. Cao Y., Bai P., Liu F., Hou X. Investigation on the Precipitates of IN718 Alloy Fabricated by Selective Laser Melting // *Metals*. 2019. V. 9. P. 1128. <https://doi.org/10.3390/met9101128>
17. Geiger F., Kunze K., Etter T. Tailoring the texture of IN-738LC processed by selective laser melting (SLM) by specific scanning strategies // *Mater. Sci. Eng.: A*. 2016. V. 661. P. 240–246. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.03.036>

Assessment Possibility of Controlling Structure Formation by Changing the Technological Parameters LPBF Process

I. V. Shakirov^{1, *}, A. V. Olisov², P. A. Kuznetsov¹, and A. S. Zhukov¹

¹*NRC “Kurchatov Institute” – CRISM “Prometey”, St. Petersburg, 191015 Russia*

²*Tomsk State University, Tomsk, 634050 Russia*

**e-mail: i.v.shakirov@yandex.ru*

Abstract—In this paper, the possibility of creating a controlled structure by varying the parameters of laser powder bed fusion (LPBF) process on the example of austenitic stainless steels is studied. Based on the study of the structure of experimental samples, the influence of a combination of various technological parameters that make up the scanning strategy when preparing a 3D-model for the LPBF process on the processes of structure formation is shown. The possibility of forming elements with different structures within one part during its manufacture by the LPBF method by changing the technological parameters of the process that make up the scanning strategy is shown. It is noted that the use of 3D-models identical in the geometry formed, but different in the strategy of scanning with a laser beam directly in the process of laser fusion, leads to the formation of a fundamentally different structure of the created sample, since the formation of the microstructure is strongly influenced by the conditions of metal crystallization, which directly depend on the scanning strategy.

Keywords: additive manufacturing, austenitic stainless steel, structure formation, 3D-model, laser powder bed fusion (LPBF)

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.3:539.89:539.25

ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ МЕДИ С СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ, ПОЛУЧЕННОЙ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ

© 2023 г. Д. Н. Абдуллина^а, *, И. В. Хомская^а, С. В. Разоренов^б, Е. В. Шорохов^с

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

^бФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
пр. Семенова, 1, Московская область, Черноголовка, 142432 Россия

^сРоссийский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт
имени академика Е.И. Забабахина, ул. Васильева, 13, Челябинская область, Снежинск, 456770 Россия

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

Поступила в редакцию 21.12.2022 г.

После доработки 18.08.2023 г.

Принята к публикации 03.09.2023 г.

Исследованы механические свойства сплавов Cu–0.03 мас. % Zr и Cu–0.10 мас. % Sg с субмикроструктурной структурой, сформированной при динамическом канально-угловом прессовании и последующих отжигах. Свойства сплавов изучены в условиях ударного сжатия с давлением 4.7–7.0 ГПа и скоростью деформации $(1.3–3.2) \times 10^5 \text{ с}^{-1}$. Показано, что измельчение зерна от 200–400 до 0.3–1.0 мкм увеличивает динамический предел упругости и динамический предел текучести сплава Cu–0.03% Zr в 1.9 и 1.8 раза соответственно, но уменьшает в 1.4 раза откольную прочность. Последующие отжики при 400 и 450°C позволяют увеличить характеристики упругопластического перехода соответственно в 3.0 и 3.7 раза и повысить откольную прочность до уровня крупнокристаллического аналога. Определено, что диспергирование структуры сплава Cu–0.10% Sg до 1.0–5.0 мкм увеличивает не только динамический предел упругости и динамический предел текучести в 3.7 и 2.6 раза соответственно, и откольную прочность в 1.5 раза, по сравнению с ее значением в крупнокристаллическом состоянии.

Ключевые слова: сплавы меди, субмикроструктурная структура, высокоскоростная деформация, ударное сжатие, динамический предел упругости, откольная прочность

DOI: 10.31857/S0015323022601969, EDN: GGIYHU

ВВЕДЕНИЕ

Современные инновационные технологии предусматривают совершенствование деформационных способов получения и обработки новых конструкционных материалов, в том числе субмикроструктурных (СМК) и нанокристаллических (НК) с высокими свойствами [1–5]. Для СМК- и НК-материалов большое значение имеет формирование неравновесной дефектной микроструктуры, содержащей малоугловые и большеугловые границы зерен в различном процентном соотношении, поскольку повышенный уровень физико-механических свойств данных материалов связывают именно с присутствием границ [1–3]. В последние годы становятся актуальными исследования механических свойств СМК- и НК-металлов и сплавов, полученных различными деформационными методами, при экстремальных воздействиях, в том числе субмикросекундной прочности в условиях ударного сжатия [6–9].

Изучение микроструктуры и свойств металлов и сплавов с СМК-структурой, полученной высокоскоростной (10^5 с^{-1}) деформацией методом динамического канально-углового прессования (ДКУП) [5, 10–16], а также выявление особенностей деформационного поведения таких структур в условиях динамических нагрузок [17–20] позволяет получить новые данные о процессе высокоскоростного деформирования и характере откольного разрушения СМК-материалов с учетом структурных факторов. В частности, в работах [17–19] было показано, что преобразование крупнокристаллической (КК) структуры алюминия и алюминиевых сплавов в СМК при ДКУП приводит к увеличению динамического предела упругости и динамического предела текучести в 1.5 раза. Значение откольной прочности СМК-алюминиевых сплавов практически такие же, как и в КК-аналоге. В [20] установлено, что медь с СМК + НК структурой, полученной при ДКУП, демонстри-

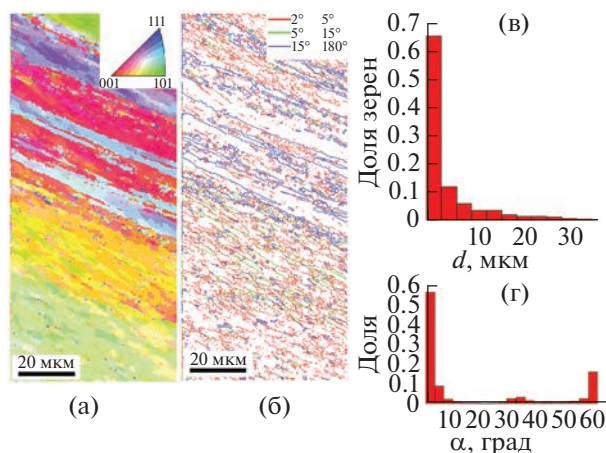


Рис. 1. EBSD-карты (а — ориентационная в цветах обратной полюсной фигуры, б — распределения границ) и гистограммы распределения зерен по размеру (в) и границ по углам разориентировки (г) в сплаве Cu—0.03% Zr, подвергнутом ДКУП, $n = 1$.

рует увеличение характеристик упруго-пластического перехода в 6 раз и откольной прочности в 1.4 раза, по сравнению с КК-состоянием.

Цель работы — исследование влияния легирования микродобавками хрома и циркония на характеристики динамической прочности меди с СМК-структурой, сформированной при ДКУП и последующих отжигах.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектами исследования служили дисперсионно-твердеющие сплавы, содержащие (мас. %): Cu—0.03% Zr и Cu—0.10% Cr. Сплавы выплавлены в вакуумной индукционной печи из чистых компонентов (Cu — 99.94%, Zr — 99.9%, Cr — 99.99%). Слитки весом 0.5–1 кг были прокованы на прутки диаметром 18 мм. Для получения исходной крупнокристаллической структуры и перевода легирующих элементов в твердый раствор прутки подвергали закалке от 1000°C в ледяной воде. Затем из части прутков изготавливали образцы диаметром 16 и длиной 65 мм для получения СМК-структуры высокоскоростным деформированием методом ДКУП. Образцы разгоняли с помощью пушки [10] до скорости 230 м/с и направляли в матрицу, содержащую два канала диаметром 16 и 14 мм, пересекающихся под углом 90°. Скорость деформации материала при ДКУП составляла 10^5 с^{-1} , длительность одного прохода $5 \times 10^{-4} \text{ с}$, давление в области угла поворота 1.5–2.0 ГПа, число проходов (n) 1 и 3. После прессования образцы разрезали поперек направления вытяжки для изучения структуры и свойств. Исследования проводили на образцах в закаленном, деформированном состоя-

нии и после отжигов при 300–700°C в течение 1 ч. Анализ структуры методом дифракции обратно-рассеянных электронов (EBSD) выполняли на сканирующем электронном микроскопе QUAN-TA-200. Микротвердость измеряли на приборе PMT-3 при нагрузке 0.49 Н.

Для определения динамических характеристик сплавов проводили ударное сжатие. Образцы диаметром 12 и толщиной ~2 мм нагружали путем прямого соударения алюминиевого ударника толщиной ~0.4 мм, разогнанного до скорости $620 \pm 30 \text{ м/с}$. Схема эксперимента и описание взрывного устройства приведены в [6–9]. Давление ударно-волнового сжатия составляло 4.7–7.0 ГПа, скорость деформирования в разгрузочной части волны сжатия перед откольным разрушением варьировалась в пределах $(1.3\text{--}3.2) \times 10^5 \text{ с}^{-1}$. Регистрацию профилей скорости свободной поверхности осуществляли при помощи лазерного доплеровского измерителя скорости VISAR, имеющего временное разрешение ~1 нс [6–9]. Точность измерения скорости свободной поверхности образцов составляла $\pm 3 \text{ м/с}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изменение структуры и микротвердости сплавов при ДКУП и последующих отжигах.

В исходном закаленном КК-состоянии размер зерна сплавов Cu—0.03% Zr и Cu—0.10% Cr составлял 200–400 мкм. ДКУП приводит к существенному на два-три порядка уменьшению размера зерна, как это ранее наблюдали в меди и Cu—Cr—Zr-сплавах [12, 14–16]. На рис. 1 и 2 представлены результаты EBSD-анализа образцов сплава Cu—0.03% Zr, подвергнутых ДКУП. Видно, что после одного прохода ($n = 1$) ДКУП в структуре преобладают вытянутые зерна (рис. 1а, 1б) средний поперечный размер которых равен 5 мкм, (рис. 1в), доля малоугловых границ (МУГ) составляет ~70%, большеугловых (БУГ) — ~30% (рис. 1г).

Таким образом, при ДКУП, $n = 1$ происходит измельчение зерна до микрокристаллического (МК) состояния. Увеличение степени деформации при увеличении числа проходов ДКУП до $n = 3$ приводит к дальнейшему диспергированию структуры до СМК-состояния (рис. 2). Формируется структура, состоящая преимущественно из равноосных зерен со средним размером 0.5 мкм (рис. 2в) и долей МУГ и БУГ 40 и 60% соответственно (рис. 2г). Кроме того, согласно работам [14–16], при ДКУП, $n = 3$, в Cu—Cr—Zr и Cu—Zr-сплавах происходит частичный распад α -твердого раствора меди с выделением наноразмерных частиц фазы Cu_5Zr на границах и внутри отдельных зерен.

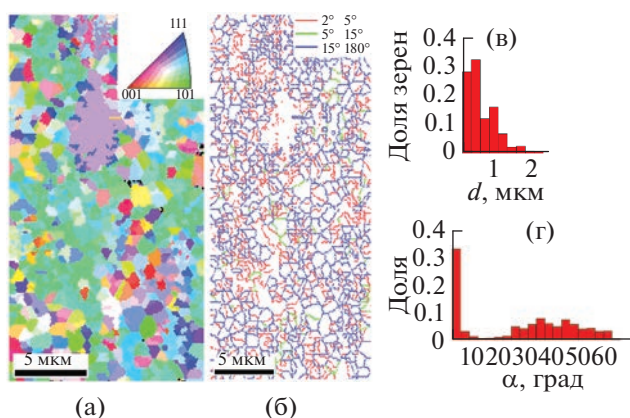


Рис. 2. EBSD-карты (а – ориентационная в цветах обратной полюсной фигуры, б – распределения границ) и гистограммы распределения зерен по размеру (в) и границ по углам разориентировки (г) в сплаве Cu–0.03% Zr, подвергнутом ДКУП, $n = 3$.

Отжиг (старение) при 450°C сплава с МК-структурой не приводит к изменению размера зерна и долей МУГ и БУГ (см. рис. 1 и 3а–3в). Отжиг сплава с СМК-структурой также не приводит к существенному изменению размера зерна, но значительно увеличивает долю БУГ от 60 до 85–90% (см. рис. 2 и 3г–3е). Необходимо отметить, что отжиг (старение) при 400–450°C Cu–Zr и Cu–Cr–Zr-сплавов, деформированных методом ДКУП, сопровождается распадом пересыщенного α -твердого раствора на основе меди с выделением наноразмерных частиц Cu_5Zr , которые, выделяясь на дислокациях, задерживают начало рекристаллизации, как было показано в [5, 14–16]. Процесс распада дополнительно увеличивает микротвердость и динамические характеристики МК- и СМК-сплава Cu–0.03% Zr, как будет показано ниже.

При повышении температуры отжига до 500°C в сплаве с МК- и СМК-структурами начинается рекристаллизация – средний размер зерна увеличивается с 5 до 10 мкм и от 0.5 до 3–5 мкм соответственно, а микротвердость сплавов снижается, как будет показано ниже. Заметим, что даже при температуре отжига 700°C средний размер зерна сплава, подвергнутого ДКУП, $n = 1$, составляет 20 мкм, а средний размер зерна сплава, подвергнутого ДКУП, $n = 3$, не превышает 10 мкм (рис. 3ж–3и).

В сплаве Cu–0.10% Cr при ДКУП, $n = 1$ также, как и в сплаве Cu–0.03% Zr, формируется МК структура, состоящая из вытянутых зерен, средний поперечный размер которых равен 8 мкм, доля МУГ и БУГ – 60 и 40% соответственно. При ДКУП, $n = 3$ в сплаве образуется преимущественно равноосная СМК-структура со средним размером зерна 1.5 мкм (рис. 4а, 4б) и долей МУГ и БУГ 50 и 50% (рис. 4в).

Отжиг при 400°C сплава с МК-структурой не вызывает существенный рост зерна, (средний поперечный размер увеличивается от 8 до 10 мкм) доля БУГ при этом возрастает от 40 до 80%. Тогда как отжиг при 400°C сплава с СМК-структурой приводит к значительному росту зерна (средний размер зерна увеличивается от 1.5 до 7–10 мкм) и увеличению доли БУГ от 50 до 85–90% (рис. 4г–4е). Это обусловлено тем, что при отжиге в сплаве Cu–0.10% Cr с СМК-структурой, полученной ДКУП, как показано в [5, 14], одновременно протекают два конкурирующих процесса: распад пересыщенного твердого раствора с выделением наноразмерных частиц Cr и рекристаллизация. Поэтому снижается микротвердость и динамические характеристики СМК-сплава, как будет показано ниже. При повышении температуры отжига до 700°C средний размер зерна сплава, подвергнутого ДКУП, $n = 1$, увеличивается от 10 до 20 мкм, а средний размер зерна сплава, подверг-

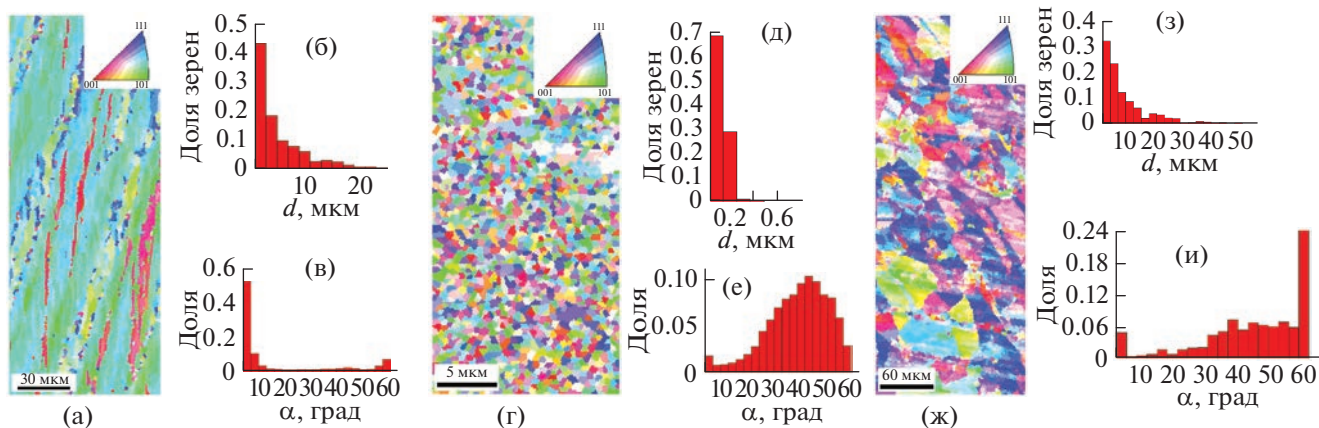


Рис. 3. Ориентационные EBSD-карты (а, г, ж) и гистограммы распределения зерен по размеру (б, д, з) и границ по углам разориентировки (в, е, и) в образцах сплава Cu–0.03% Zr, подвергнутых ДКУП, $n = 1$ (а–в) и ДКУП, $n = 3$ (г–и) и последующим отжигам при 450°C (а–е) и 700°C (ж–и).

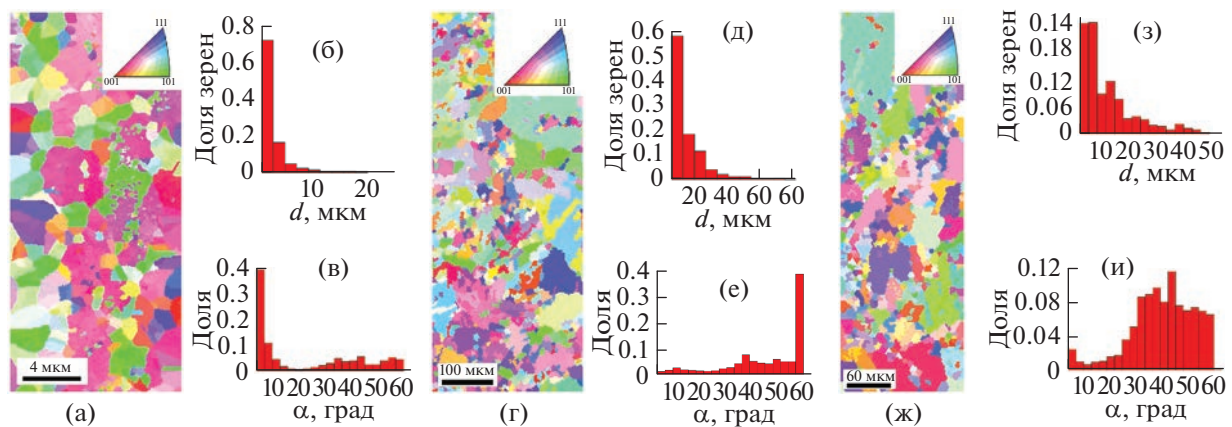


Рис. 4. Ориентационные EBSD-карты (а, г, ж) и гистограммы распределения зерен по размеру (б, д, з) и границ по углам разориентировки (в, е, и) в образцах сплава Cu–0.10% Cr, подвергнутых ДКУП, $n = 3$ (а–в) и последующим отжигам при 400°C (г–е) и 700°C (ж–и).

нутого ДКУП, $n = 3$, увеличивается от 7–10 до 15 мкм (рис. 4ж, 4з).

Микротвердость сплавов Cu–0.03% Zr и Cu–0.10% Cr в исходном КК состоянии составляла 630 и 680 МПа, соответственно. ДКУП, $n = 1$ и $n = 3$, приводит к увеличению микротвердости сплавов до 1240 и 1380 МПа в Cu–0.03% Zr (рис. 5а) и до 1400 и 1670 МПа в Cu–0.10% Cr, соответственно (рис. 5б). Существенное в 2.2–2.5 раз

повышение микротвердости сплавов, подвергнутых ДКУП, обусловлено уменьшением размера зерна на два-три порядка, как обсуждалось выше.

Последующие отжики при температурах 300–700°C по-разному влияют на изменение микротвердости сплавов. Так, отжиг при 400–450°C увеличивает микротвердость сплава Cu–0.03% Zr, подвергнутого ДКУП, $n = 1$ и $n = 3$, от 1240 до 1330 МПа и от 1380 до 1480 МПа, соответственно (кривые 1 и 2, рис. 5а), что обусловлено процессом распада α -твердого раствора с выделением наноразмерных частиц Cu_5Zr [5, 14–16]. Повышение температуры отжига до 500–700°C понижает микротвердость сплава до 1250 и 650 МПа (рис. 5а), что связано с развитием процесса рекристаллизации.

Иную картину изменения микротвердости в зависимости от температуры отжига наблюдали в сплаве Cu–0.10% Cr. Отжики при 300–500°C плавно понижают микротвердость сплава, подвергнутого ДКУП, $n = 1$ и $n = 3$, от 1400 до 1330 МПа и от 1670 до 1430 МПа соответственно числу проходов, (кривые 1 и 2, рис. 5б), что обусловлено одновременным протеканием двух конкурирующих процессов: распада пересыщенного твердого раствора с выделением наночастиц Cr и рекристаллизации [5, 14]. Увеличение температуры отжига от 500 до 700°C приводит к завершению процесса рекристаллизации и существенному снижению микротвердости до 670–720 МПа (рис. 5б).

Таким образом, максимальное значение микротвердости СМК-сплава Cu–0.03% Zr, достигнутое в результате комбинированной обработки: ДКУП, $n = 3$, и отжига при 450°C, 1 ч, составляет 1480 МПа, что в 2.4 раза превышает микротвердость КК-сплава.

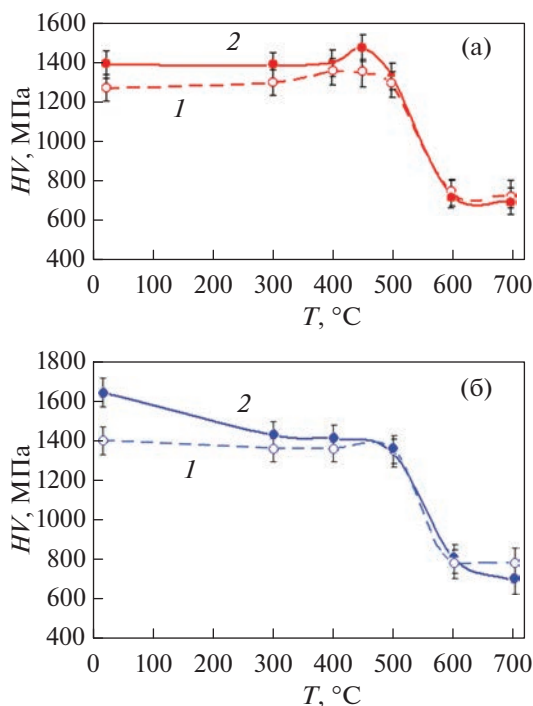


Рис. 5. Влияние температуры (отжига) старения на микротвердость сплавов Cu–0.03% Zr (а) и Cu–0.10% Cr (б), подвергнутых ДКУП: 1 – $n = 1$; 2 – $n = 3$.

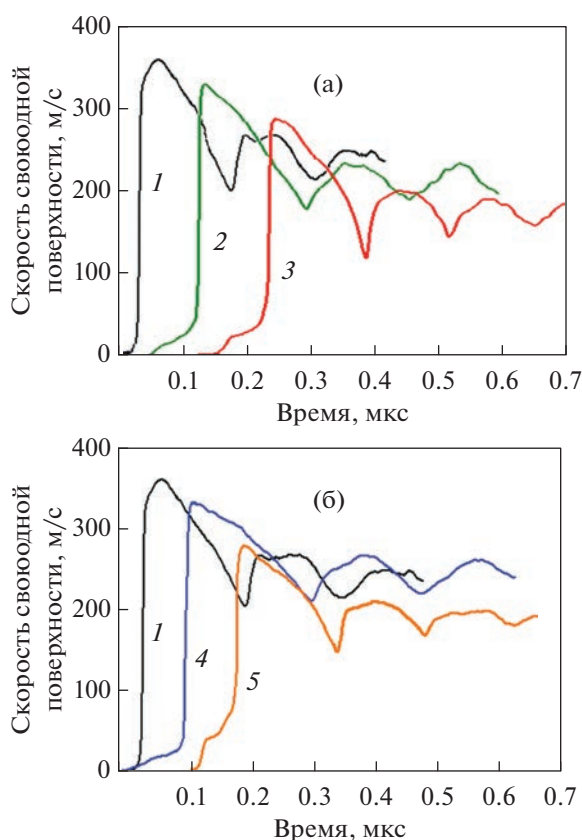


Рис. 6. Профили скорости свободной поверхности образцов сплава Cu–0.03% Zr после различных обработок: 1 – закалка 1000°C; а: 2 – ДКУП, $n = 1$; 3 – ДКУП, $n = 1$ и отжиг 450°C, 1 ч; б: 4 – ДКУП, $n = 3$; 5 – ДКУП, $n = 3$ и отжиг 450°C, 1 ч.

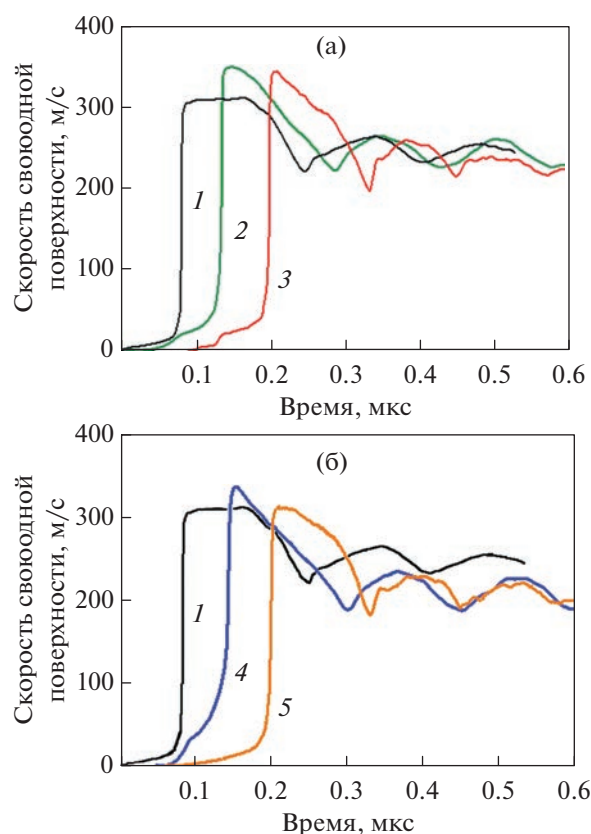


Рис. 7. Профили скорости свободной поверхности образцов сплава Cu–0.10% Cr после различных обработок: 1 – закалка 1000°C; а: 2 – ДКУП, $n = 1$; 3 – ДКУП, $n = 1$ и отжиг 400°C, 1 ч; б: 4 – ДКУП, $n = 3$; 5 – ДКУП, $n = 3$ и отжиг 400°C, 1 ч.

В сплаве Cu–0.10% Cr максимальное значение микротвердости достигнуто после ДКУП, $n = 3$, и составляет 1670 МПа, что в 2.5 раз выше микротвердости КК-сплава. Представляло интерес исследовать свойства сплавов после обработок, обеспечивших наименьший размер зерна и высокую микротвердость.

Динамические свойства сплавов после ДКУП и отжига. Динамические характеристики сплавов определяли методом ударно-волнового сжатия с непрерывной регистрацией профилей скорости свободной поверхности $u_{fs}(t)$ образцов [6–9]. Измерения основываются на том факте, что структура волн сжатия и разряжения и динамика волновых взаимодействий определяются процессами упруго-пластического деформирования и разрушения в материале [6, 7]. Динамическая (откольная) прочность оценивается путем регистрации так называемых “откольных явлений” при отражении импульсов одномерного ударного сжатия от свободной поверхности [6–9].

На рис. 6 и 7 приведены волновые профили образцов сплавов с различными структурами: ис-

ходной КК (кривые 1), МК- и СМК-структурами, полученными при ДКУП, $n = 1$ и $n = 3$ (кривые 2 и 4 соответственно), и после ДКУП и отжига при 400–450°C (кривые 3 и 5 соответственно числу проходов). На волновых профилях регистрируется выход на поверхность образца упругого предвестника, пластической ударной волны сжатия и следующей за ней волны разряжения [6–9, 17–20]. После отражения импульса сжатия от свободной поверхности внутри образца генерируются растягивающие напряжения, в результате чего инициируется его разрушение – откол. При этом происходит релаксация растягивающих напряжений и формируется волна сжатия (откольный импульс), выход которой на поверхность образца вызывает второй подъем скорости. Последующие затухающие колебания скорости вызваны многократными отражениями волн между поверхностью образца и откольной пластиной [7–9]. На основании анализа профилей скорости свободной поверхности были рассчитаны по формулам, приведенным в [7–9, 17, 20], параметры ударно-волнового нагружения: давление ударного сжатия – P_{max} ; скорость свободной поверхности на фронте упруго-

Таблица 1. Параметры нагружения и характеристики динамической прочности сплавов

Сплав	Режимы обработки и структура образцов	$P_{\max}$, ГПа	$u_{f\max}$ М/с	σ_{HEL} , ГПа	Y , ГПа	σ_{sp} , ГПа	V/V_0 , 10^5 с^{-1}
Cu–0.03% Zr	Закалка 1000°C, КК-структура	6.98	373	0.22	0.11	3.22	2.09
	ДКУП, $n = 1$, МК	6.18	333	0.41	0.18	2.90	1.33
	ДКУП, $n = 1 +$ отжиг 400°C, 1 ч	4.70	258	0.42	0.18	3.05	1.60
	ДКУП, $n = 1 +$ отжиг 450°C, 1 ч	5.30	289	0.46	0.20	3.31	3.20
	ДКУП, $n = 3$, СМК	6.20	334	0.42	0.20	2.31	1.30
	ДКУП, $n = 3 +$ отжиг 400°C, 1 ч	5.50	298	0.67	0.32	3.16	2.50
	ДКУП, $n = 3 +$ отжиг 450°C, 1 ч	5.20	281	0.81	0.39	2.54	2.20
	Закалка 1000°C, КК-структура	5.73	310	0.19	0.12	1.90	1.87
Cu–0.10% Cr	ДКУП, $n = 1$, МК	6.52	350	0.54	0.21	2.40	1.26
	ДКУП, $n = 1 +$ отжиг 400°C, 1 ч	6.40	346	0.44	0.17	2.82	2.30
	ДКУП, $n = 3$, СМК	6.20	334	0.70	0.31	2.76	1.60
	ДКУП, $n = 3 +$ отжиг 400°C, 1 ч	5.80	315	0.10	0.04	2.57	3.10

го предвестника — $u_{f\text{HEL}}$; максимальная скорость свободной поверхности — $u_{f\max}$; скорость деформации перед откольным разрушением — V/V_0 и характеристики прочности сплавов: динамический предел упругости (σ_{HEL}), динамический предел текучести (Y) и откольная прочность (σ_{sp}). Значения основных параметров и характеристик представлены в табл. 1.

Из сравнения волновых профилей (рис. 6 и 7) и данных, приведенных в табл. 1, видно, что преобразование КК-структуры сплавов в МК и СМК при ДКУП приводит к существенному изменению динамических свойств. Так, динамический предел упругости (σ_{HEL}) сплавов Cu–0.03% Zr и Cu–0.10% Cr увеличивается от 0.22 и 0.19 ГПа в КК-состоянии до 0.41 и 0.54 ГПа в МК- и до 0.42 и 0.70 ГПа в СМК-состоянии, соответственно (табл. 1), поскольку специфическая неравновесная структура, сформированная при ДКУП, характеризуется наличием большого числа микродефектов, которые препятствуют движению дислокаций [5, 11–16]. Динамический предел текучести (Y) сплавов Cu–0.03% Zr и Cu–0.10% Cr возрастает от 0.11 и 0.12 ГПа в КК-состоянии до 0.18 и 0.21 ГПа в МК и до 0.20 и 0.31 в СМК-состоянии, соответственно (табл.1). Увеличение Y сплавов меди с МК- и СМК-структурами свидетельствует о том, что упрочняющий эффект ДКУП сохраняется при скорости деформирования, соответствующей условиям ударного сжатия, как это было показано ранее для СМК + НК-меди [20] и СМК-алюминиевых сплавов [17–19], полученных ДКУП. Это связано с повышенным начальным уровнем запасенной при ДКУП упругой энергии деформации, вследствие комбинированного действия на материалы в процессе

ДКУП высокоскоростной деформации сдвига и ударно- волновой деформации сжатия [5, 11–15].

Таким образом, формирование СМК (0.5–1.0 мкм) структуры в сплаве Cu–0.03% Zr при ДКУП, $n = 3$, увеличивает σ_{HEL} и Y в 1.9 и 1.8 раза, по сравнению с КК-состоянием. Последующий отжиг (старение) сплава Cu–0.03% Zr при 400 и 450°C, сопровождающийся распадом пересыщенного твердого раствора с выделением упрочняющих наноразмерных частиц Cu_5Zr , приводит к еще большему, в 3.0 и 3.7 раза, увеличению этих характеристик. Т.е. в результате комбинированной обработки: ДКУП, $n = 3$, и отжиг при 450°C, 1 ч, сплав Cu–0.03% Zr имеет не только наилучшую микротвердость, как обсуждалось выше, но и высокие значения характеристик упругопластического перехода.

В сплаве Cu–0.10% Cr преобразование исходной КК-структуры в СМК значительно, в 2.5 и 2.6–3.7 раза, увеличивает микротвердость и характеристики упруго-пластического перехода.

Однако последующий отжиг при 400°C приводит к существенному уменьшению этих характеристик (табл. 1), что связано, как показано ранее [5, 14], с протеканием рекристаллизации, происходящей путем перестройки неравновесных зеренно-субзеренных границ в равновесные и роста новых рекристаллизованных зерен из имеющихся центров. Средний размер зерна СМК-сплава Cu–0.10% Cr в результате отжига при 400°C увеличивается от 1.5 до 7–10 мкм (см. рис. 4а, 4б, 4г, 4д).

Еще одной важной, но неоднозначной, характеристикой, определяемой из анализа профилей скорости свободной поверхности образцов, является их откольная прочность (σ_{sp}). Откольная прочность зависит как от внешних условий нагружения —

скорости деформации, давления, температуры, так и от однородности структуры и ее дефектности, особенно в области откольной плоскости. Считается, что чем больше формируется наведенных деформационных дефектов (и чем они крупнее), тем меньшее растягивающее напряжение нужно приложить, чтобы образовалась откольная трещина, т.е. тем меньше откольная прочность [5–9].

Имеющиеся в литературе сведения о влиянии дисперсности и дефектности структуры металлов и сплавов на сопротивление откольному разрушению немногочисленны и противоречивы [6–9, 17–20]. В частности, в меди М1, тантале и алюминевом сплаве АМг диспергирование структуры до СМК-состояния методами РКУП и всесторонней изотермическойковки приводит к увеличению σ_{sp} в 1.1–1.2 раза, а в сплаве Д16 к ее уменьшению в 1.2 раза [7–9].

Подобные неоднозначные данные были получены для алюминиевых сплавов и меди с СМК- и СМК + НК-структурами, сформированными методом ДКУП [17–20]. Так, откольная прочность СМК-сплава В95 и алюминия А7 уменьшается в 1.1 и 1.3 раза, а СМК-сплава АМц увеличивается в 1.1 раза по сравнению с σ_{sp} КК-аналога [17–19]. Измельчение КК структуры меди до СМК-состояния уменьшает σ_{sp} в 1.1 раза, тогда как дальнейшее диспергирование структуры до СМК + НК-состояния при ДКУП увеличивает σ_{sp} меди в 1.4 раза.

Полученные в данной работе результаты влияния размера зерна и степени дефектности структуры на критические разрушающие напряжения при отколе исследованных сплавов также неоднозначны. Так, переход микролегированного сплава Cu–0.03% Zr в МК- и СМК-состояние сопровождается уменьшением откольной прочности в 1.1 и 1.4 раза, соответственно. Диспергирование структуры низколегированного сплава Cu–0.10% Cr до МК- и СМК-состояния напротив увеличивает σ_{sp} в 1.3 и 1.5 раза соответственно, по сравнению с ее значениями в КК-состоянии.

Уменьшение откольной прочности сплава Cu–0.03% Zr с МК- и СМК-структурами, по сравнению с КК-аналогом, вполне закономерно, поскольку при ДКУП формируется неравновесная структура с большим количеством микродефектов. Дефекты концентрируются на границах СМК-зерен, имеющих большую протяженность, и на поверхности чрезвычайно дисперсных частиц Cu_5Zr , выделившихся в процессе ДКУП [14–16], и могут служить потенциальными очагами высокоскоростного разрушения при отколе, представляющем собой кинетический процесс зарождения и роста дефектов [5–9].

Увеличение σ_{sp} сплава Cu–0.10% Cr при переходе от КК- до МК- и СМК-состояния не столь очевидно. По-видимому, такое поведение σ_{sp} можно объяснить формированием при ДКУП менее дисперсной структуры (средний размер СМК-зерна 1.5 мкм), чем в сплаве Cu–0.03% Zr (0.5 мкм), и отсутствием наноразмерных выделений в Cu–0.10% Cr в процессе ДКУП, как было показано ранее [5, 14].

Последующий отжиг (старение) при 400–450°C приводит к увеличению откольной прочности сплава Cu–0.03% Zr с МК- и СМК-структурами практически до уровня КК-аналога, что обусловлено развитием процессов возврата и распада α -твердого раствора с выделением упрочняющих наноразмерных частиц Cu_5Zr , которые, выделяясь на дислокациях, на границах и в объеме зерен, задерживают начало рекристаллизации, как было показано в [14–16].

Отжиг при 400°C увеличивает σ_{sp} МК-сплава Cu–0.10% Cr в 1.2 раза, что, по-видимому, связано с преобладанием процесса распада твердого раствора над процессом рекристаллизации, и уменьшает σ_{sp} СМК-сплава Cu–0.10% Cr в 1.1 раза, что обусловлено, преимущественным протеканием процесса рекристаллизации (средний размер зерна увеличивается от 1.5 до 7 мкм).

Т.е. изменение динамических свойств также, как и микротвердости исследованных сплавов, деформированных ДКУП, после отжигов характеризует степень протекания релаксационных процессов.

О характере откольного разрушения нагружаемых образцов можно судить на основании анализа профилей скорости свободной поверхности рис. 6 и 7. Так, вид профилей КК-образцов (кривые 1) свидетельствуют о замедлении откольного разрушения КК-сплавов, как это ранее наблюдали и в меди [20], — откалывающийся поверхностный слой еще в течение длительного времени остается связанным с образцом [7–9]. Из сопоставления волновых профилей образцов с различными структурами видно, что диспергирование структуры до МК- и СМК-состояния при ДКУП и последующий отжиг способствуют более медленному затуханию колебаний скорости свободной поверхности образцов после начала разрушения (см. кривые 2–5). Затруднению роста микротрещин и замедлению процесса откольного разрушения исследованных сплавов, по-видимому, способствует формирование при ДКУП и последующем отжиге (старении) при 400 и 450°C специфических неравновесных МК- и СМК-структур, состоящих из дисперсных зерен со значительной долей большеугловых границ, упрочненных наночастицами Cr и Cu_5Zr .

ВЫВОДЫ

1. Определено, что исследованные дисперсионно-старееющие сплавы с МК- и СМК-структурами, полученными ДКУП, в условиях ударного сжатия с давлением 4.7–7.0 ГПа и скоростью деформации $(1.3–3.2) \times 10^5 \text{ с}^{-1}$ демонстрируют увеличение динамического предела упругости и динамического предела текучести в 1.8–2.8 и 1.8–3.7 раза, по сравнению с исходным КК-состоянием. Это связано с образованием при ДКУП специфической неравновесной и дефектной структуры в результате высокоскоростных процессов фрагментации. Таким образом, упрочняющий эффект ДКУП сохраняется в экстремальных условиях ударно-волнового нагружения при субмикросекундных длительностях нагрузки.

2. Показано, что измельчение зерна от 200–400 до 0.5–1.0 мкм увеличивает динамический предел упругости и динамический предел текучести сплава Cu–0.03% Zr в 1.9 и 1.8 раза, но уменьшает его откольную прочность в 1.4 раза. Последующие отжиги при 400 и 450°C, сопровождающиеся распадом пересыщенного твердого раствора с выделением наноразмерных частиц Cu_5Zr , позволяют увеличить характеристики упруго-пластического перехода в 3.0 и 3.7 раза и повысить откольную прочность практически до уровня КК-аналога. Определен режим комбинированной обработки: ДКУП, $n = 3$, и отжиг при 450°C, 1 ч, позволяющий получить СМК-сплав Cu–0.03% Zr с высокими динамическими характеристиками и микротвердостью.

3. Установлено, что диспергирование структуры в сплаве Cu–0.10% Сг до СМК-состояния не только значительно увеличивает динамический предел упругости и динамический предел текучести в 3.7 и 2.6 раза, но и приводит к увеличению откольной прочности в 1.5 раза, по сравнению с их значениями в КК-состоянии. Увеличение откольной прочности связано с формированием при ДКУП структуры, состоящей из сильно разориентированных дисперсных зерен с преимущественно неравновесными большеугловыми границами, что способствует затруднению роста микротрещин и замедлению процесса откольного разрушения, по сравнению с КК-состоянием.

EBSD-анализ выполнен на оборудовании ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН.

Эксперименты по ударному сжатию проведены на оборудовании Московского регионального взрывного ЦКП РАН в рамках госзадания по теме № АААА-А19-119071190040-5.

Д.Н. Абдуллина благодарит ИФМ им. М.Н. Михеева УрО РАН за поддержку работы, выполненной по молодежному проекту № м 24-21, в рамках госзадания Минобрнауки России по теме “Структура” № 122021000033-2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура, свойства. М.: ИКЦ Академкнига, 2007. 398 с.
2. Глезер А.М., Громов В.Е. Наноматериалы, созданные путем экстремальных воздействий. Новокузнецк: Интер–Кузбасс, 2010. 171 с.
3. Dobatkin S.V., Shangina D.V., Bochvar N.R., Janeček M. Effect of deformation schedules and initial states on structure and properties of Cu–0.18% Zr alloy after high-pressure torsion and heating // Mater. Sci. Eng. A. 2014. V. 598. P. 288–292.
4. Десярев М.В., Чашухина Т.И., Романова М.Ю., Воронова Л.М. О связи структуры меди с температурно-скоростными параметрами деформации сдвигом под давлением // ДАН. 2004. Т. 397. № 2. С. 193–197.
5. Бродова И.Г., Зельдович В.И., Хомская И.В. Фазово-структурные превращения и свойства цветных сплавов при экстремальных воздействиях // ФММ. 2020. Т. 121. № 7. С. 696–730.
6. Канель Г.И., Разоренов С.В., Фортков В.Е. Субмикросекундная прочность материалов. // Изв. РАН. МТТ. 2005. № 4. С. 86–111.
7. Гаркушин Г.В., Игнатова О.Н., Канель Г.И., Мейер Л., Разоренов С.В. Субмикросекундная прочность ультрамелкозернистых материалов. Изв. РАН. МТТ. 2010. № 4. С. 155–163.
8. Гаркушин Г.В., Иванчихина Г.Е., Игнатова О.Н., Каганова И.И., Малышев А.Н., Подурец А.М., Раевский В.А., Разоренов С.В., Скоков В.И., Тюпанова О.А. Механические свойства меди М1 до и после ударного сжатия в широком диапазоне длительности нагрузки // ФММ. 2011. Т. 111. № 2. С. 203–212.
9. Разоренов С.В., Гаркушин Г.Н. Упрочнение металлов и сплавов при ударном сжатии // ЖТФ. 2015. Т. 85. № 7. С. 77–82.
10. Шорохов Е.В., Жгилев И.Н., Валиев Р.З. Способ динамической обработки материалов. Пат. 2283717 Российская Федерация, МПК51 В 21 J 5/04, В 21 С 23/18, С 21 D 7/02. Оpubл. 27.04.06. Бюл. № 26. 64 с.
11. Brodova I.G., Shorokhov E.V., Petrova A.N., Shirinkina I.G., Minaev I.V., Zhgilev I.N., Abramov A.V. Fragmentation of the structure in Al-based alloys upon high speed effect // Rev. on Adv. Mater. Sci. 2010. V. 25. P. 128–135.
12. Хомская И.В., Шорохов Е.В., Зельдович В.И., Хейфец А.Э., Фролова Н.Ю. Структура и свойства субмикроструктурной и нанокристаллической меди, полученной методом канально-углового прессования // Металлы. 2012. № 6. С. 56–62.
13. Попов В.В., Столбовский А.В., Попова Е.Н., Фаллахудинов Р.М., Шорохов Е.В. Эволюция структуры оловянистой бронзы при динамическом канально-угловом прессовании // ФММ. 2017. Т. 118. № 9. С. 909–916.
14. Хомская И.В., Зельдович В.И., Шорохов Е.В., Фролова Н.Ю., Хейфец А.Э., Дякина В.П. Влияние высокоскоростной деформации на структуру, свойства и термическую стабильность меди, легированной

- хромом и цирконием // Деформация и разрушение материалов. 2017. № 4. С. 22–29.
15. *Khomskaia I.V., Zel'dovich V.I., Frolova N.Yu., Kheifets A.E., Shorokhov E.V., Abdullina D.N.* Effect of high-speed dynamic channel angular pressing and aging on the microstructure and properties of Cu–Cr–Zr alloys // IOP Conference Series: Mater. Sci. Eng. 2018. V. 447. P. 12007–12012.
 16. *Khomskaia I.V., Zel'dovich V.I., Frolova N.Yu., Abdullina D.N., Kheifets A.E.* Investigation of Cu₃Zr particles precipitation in Cu–Zr and Cu–Cr–Zr alloys subjected to quenching and high strain rate deformation // Letters Mater. 2019. V. 9. № 4. P. 400–404.
 17. *Бродова И.Г., Петрова А.Н., Разоренов С.В., Шорохов Е.В.* Сопротивление высоко-скоростному деформированию и разрушению субмикроструктурных сплавов меди после динамического канально-углового прессования // ФММ. 2015. Т. 116. № 5. С. 548–556.
 18. *Brodova I.G., Petrova A.N.* Dynamic properties of submicrocrystalline aluminum alloys // Phys. Met. Metallogr. 2018. V. 119. P. 1342–1345.
 19. *Петрова А.Н., Бродова И.Г., Разоренов С.В., Шорохов Е.В., Акопян Т.К.* Механические свойства Al–Zn–Mg–Fe–Ni сплава эвтектического типа при разных скоростях деформации // ФММ. 2019. Т. 120. № 12. С. 1322–1328.
 20. *Хомская И.В., Разоренов С.В., Гаркушин Г.В., Шорохов Е.В., Абдулина Д.Н.* Динамическая прочность субмикроструктурной и нанокристаллической меди, полученной высокоскоростной деформацией // ФММ. 2020. Т. 121. № 4. С. 435–442.

The Dynamic Properties of Low-Alloyed Copper Alloys with a Submicrocrystalline Structure Obtained by High-Strain-Rate Deformation

D. N. Abdullina^{1, *}, I. V. Khomskaia¹, S. V. Razorenov², and E. V. Shorokhov³

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

²*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of RAS, Chernogolovka, 142432 Russia*

³*Russian Federal Nuclear Center—Zababakhin All-Russian Research Institute of Technical Physics, Snezhinsk, 456770 Russia*

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

Abstract—The mechanical properties of alloys Cu–0.03 wt % Zr and Cu–0.10 wt % Cr with a submicrocrystalline structure formed during dynamic channel-angular pressing and subsequent annealing. The properties of the alloys were studied under shock compression conditions with a pressure of 4.7–7.0 GPa and a deformation rate of $(1.3–3.2) \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. It is shown that grain grinding from 200–400 to 0.3–1.0 microns increases the dynamic elastic limit and the dynamic yield strength of the Cu–0.03% Zr alloy by 1.9 and 1.8 times, respectively, but reduces the shear strength by 1.4 times. Subsequent annealing at 400 and 450°C can increase the characteristics of the elastic-plastic transition by 3.0 and 3.7 times, respectively, and increase the shear strength to the level of a large-crystal analog. It is determined that the dispersion of the Cu–0.10% Cr alloy structure to 1.0–5.0 microns increases not only the dynamic elastic limit and dynamic yield strength by 3.7 and 2.6 times, respectively, and the shear strength by 1.5 times, compared with its value in the coarse-grained state.

Keywords: copper alloys, submicrocrystalline structure, high-speed deformation, shock compression, dynamic elastic limit, spall strength

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 539.4:539.214

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОЧНОЙ СТАЛИ С ПРОМЕЖУТОЧНЫМ КАРБИДОМ η -Fe₂C

© 2023 г. Ю. И. Борисова^{a, b, *}, Р. В. Мишнев^{a, b}, Е. С. Ткачёв^{a, b}, Т. В. Князюк^{b, c},
С. М. Гайдар^a, Р. О. Кайбышев^a

^aРоссийский государственный аграрный университет — МСХА имени К.А. Тимирязева,
ул. Тимирязевская, 49, Москва, 127434 Россия

^bБелгородский государственный национальный исследовательский университет,
ул. Победы, 85, Белгород, 308015 Россия

^cНИИ “Курчатовский институт” — ЦНИИКИ “Прометей”,
ул. Шпалерная, 49, Санкт-Петербург, 191015 Россия

*e-mail: borisova_yu@bsu.edu.ru

Поступила в редакцию 07.05.2023 г.

После доработки 19.08.2023 г.

Принята к публикации 25.08.2023 г.

Рассмотрено влияние закалки и отпуска на структуру, фазовый состав и механические свойства высокопрочной стали Fe–0.34 C с 1.77 вес. % Si. Отпуск при температурах до 500°C практически не влияет на структурные характеристики пакетного мартенсита, образующегося при закалке. При температурах отпуска в интервале 200–400°C происходит выделение промежуточного η -карбида, что приводит к повышению предела текучести до 1490 МПа и ударной вязкости до 35 Дж/см². После отпуска при 200°C температура хрупко-вязкого перехода составляет ~ –50°C. Уменьшение ударной вязкости и снижение доли вязкого разрушения при понижении температуры испытаний сопровождается переходом от внутризеренного к межзеренному разрушению. Выделение цепочек цементита по границам реек и блоков наблюдается после отпуска при 500°C. Это приводит к уменьшению предела текучести, при этом величина ударной вязкости не увеличивается.

Ключевые слова: Высокопрочная сталь, отпуск, микроструктура, карбиды, механические свойства, ударная вязкость, хрупко-вязкий переход

DOI: 10.31857/S0015323023600764, EDN: GYNYHO

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время производители сельскохозяйственной и землеройной техники предъявляют спрос на высокопрочные стали с пределом текучести $\sigma_{0.2} \geq 1400$ МПа, из которых планируется изготавливать рабочие элементы землеройных машин. К данным сталям предъявляются требования по сочетанию высокой твердости, прочности, износостойкости, хорошей пластичности и удовлетворительной ударной вязкости [1–5]. Высокопрочные стали используются в авиастроении, ракетостроении и космической технике [4, 5]. Их применение в производстве автомашин, транспортной и землеройной техники сдерживается высокой стоимостью [1, 2]. Из всех типов высокопрочных сталей для применения в гражданских отраслях машиностроения по ценовым ограничениям подходят только низколегированные стали с промежуточными карбидами типа ϵ/η -Fe₂C [4]. К данному типу сталей относится среднеуглеродистая сталь 300М, которая являет-

ся улучшенной версией стали AISI4340 с высоким содержанием Si (1.6 вес. %) (табл. 1) [4–6]. Эта сталь имеет высокий предел текучести, хорошую пластичность и удовлетворительную ударную вязкость после закалки и отпуска при 300°C (табл. 1) [7]. Для получения данного комплекса свойств сталь 300М подвергается вакуумно-дуговому переплаву (ВДП). Для высокопрочных сталей, предназначенных для сельскохозяйственной техники и транспортных средств, целесообразна замена вакуумно-дугового переплава на электрошлаковый переплав (ЭШП), который обеспечивает снижение содержания серы, что приводит к повышению ударной вязкости в сталях с промежуточными карбидами [4, 7].

Уникальное сочетание прочности, пластичности и ударной вязкости в стали 300М обусловлено влиянием Si на процессы, происходящие при закалке и отпуске [8–12]. При закалке в стали 300М остается до 10% остаточного аустенита, который насыщается углеродом до 1.5 вес. % при низко-

Таблица 1. Химический состав и механические свойства сталей 300М и AISI4340 и температура хрупко-вязкого перехода (ХВП) [3, 6] после закалки и низкотемпературного отпуска (240–310°C)

Сталь	300М	AISI4340
Химический состав, вес. %	Fe–(0.4–0.45)C–(1.45–1.80)Si–(0.7–0.95)Cr–(1.65–2.0)Ni–(0.3–0.5)Mo–(0.05–0.1)V–0.01P–0.01S	Fe–(0.37–0.43)C–(0.15–0.3)Si–(0.7–0.9)Cr–(1.65–2.0)Ni–(0.2–0.3)Mo–(0.6–0.8)Mn–0.04P–0.04S
Предел текучести, МПа	1590	1407
Временное сопротивление разрушению, МПа	1923	1873
Относительное удлинение, %	10	6
Ударная вязкость, Дж/см ²	20	18
Температура ХВП, °С	–17	–

Таблица 2. Химический состав исследуемой стали Fe–0.34 C, вес. % (Fe осн.)

Элементы	C	Si	Mn	Cr	Mo	Nb	Ti	B	Al	Σ(S + P)
Fe–0.34 C	0.34	1.77	1.35	0.56	0.20	0.04	0.031	0.002	≤0.01	≤0.012

температурном отпуске за счет перераспределения углерода из мартенсита [12–15]. Известно [2, 8–11, 15, 16], что введение в низколегированную сталь более 1.5 вес. % Si подавляет образование цементита вплоть до температуры ~470°C, что обеспечивает присутствие только промежуточных карбидов в структуре стали, отпущенной при температурах ≤400°C. Распад остаточного аустенита при низкотемпературном отпуске приводит к образованию промежуточных карбидов в бейнитном феррите [9, 17]. Т.е., фазовые превращения в низколегированных сталях с содержанием Si ≥ 1.5 вес. % при отпуске отличаются от превращений в сталях с меньшим содержанием Si [6, 9, 16–18]. Подавление образования цементита пластинчатой формы по границам элементов пакетного мартенсита устраняет, либо ослабевает обратимую отпускную хрупкость [8, 9]. Микролегирование Nb и Ti направлено как на выделение карбонитридных фаз типа MX в высокотемпературной области и предотвращение рекристаллизационных процессов в аустените при горячей деформации, так и на получение дополнительного дисперсионного упрочнения [19]. Российские стали аналогичного класса, разработанные на основе стали 30ХГСА, содержат повышенное содержание Cr и ~1 вес. % Si [19]. Они не относятся к классу высокопрочных, поскольку их предел текучести ≤1300 МПа [20].

В данной работе изучено влияние закалки и последующего отпуска (Q&T) на структуру и механические свойства высокопрочной стали Fe–0.34 C, которая (табл. 2) отличается от стали 300М отсутствием Ni, повышенным содержанием Mn, уменьшенным содержанием углерода, наличием

Nb, а также использованием ЭШП для очистки от примесей вместо ВДП.

Сканирующая растровая и просвечивающая электронная микроскопия была использована для установления влияния повышенного содержания кремния на фазовые превращения при низкотемпературном отпуске в низколегированных среднеуглеродистых сталях и выявления связи между формирующейся при низкотемпературном отпуске структурой и механическими свойствами. На основе полученных результатов проведена оценка возможности использования стали Fe–0.34 C как высокопрочной с экономным легированием и с применением упрощенной металлургической технологии [4, 5].

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Химический состав исследуемой стали Fe–0.34 C, полученной методом ЭШП, представлен в табл. 2. Слиток был гомогенизирован при 1150°C в течение 4 ч с последующей ковкой при температуре от 1150 до 950°C в заготовку размером 60 × 150 × 450 мм с последующим охлаждением до комнатной температуры на воздухе. Термическая обработка образцов включала аустенитизацию при температуре 900°C в течение 5 мин, закалку в горячую воду и последующий отпуск при температурах 200, 280, 400 и 500°C в течение 1 ч и финальное охлаждение на воздухе.

Равновесные объемные доли фаз были рассчитаны с использованием программы Thermo-Calc с использованием термодинамической базой TCFe7.

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили с использованием калориметра SDT Q600 (TA Instruments New Castle, DE, USA). Масса образцов составляла ~142 мг, использовали защитную атмосферу чистого аргона. Образцы были закалены в горячую воду с температуры аустенизации 900°C и затем нагревались со скоростью 10°C/мин в калориметре. Дилатометрия была выполнена с использованием закалочного дилатометра DIL 805 той же фирмы. Дилатометрическая кривая была получена при охлаждении с температуры 900°C при скорости охлаждения 200°C/с до температуры 330°C и 53°C/с от этой температуры до комнатной температуры. Цилиндрические образцы длиной 10 мм и диаметром 3 мм были использованы для дилатометрических исследований.

Микроструктурные исследования проводили с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием микроскопа Quanta 600FEG (FEI, Hillsboro, Орегон), оборудованного анализатором картин дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ) и системой построения карт разориентировок (OIM), и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа Jeol "JEM-2100" (JEOL Ltd., Токио, Япония) с приставкой INCA для энергодисперсионного (ЭДС) анализа (Oxford Instruments, Oxfordshire, Великобритания). Образцы для РЭМ и тонкие фольги для ПЭМ были изготовлены методом электролитической полировки и двусторонней струйной электрохимической полировки с использованием 10%-го раствора HClO_4 и 90%-го раствора CH_3COOH . Для фазового анализа с образцов были получены углеродные реплики, которые затем исследовали методом ПЭМ. Идентификацию фаз проводили, сопоставляя данные химического состава, определенные методом ЭДС, и результаты расшифровки электронограмм (ПЭМ). Были проанализированы по 2 ДОРЭ карты в каждом состоянии. Полученные карты ДОРЭ имеют площадь $100 \times 100 \text{ мкм}^2$ при шаге сканирования 0.1 мкм. Средняя величина коэффициента, характеризующего достоверность индицирования Кикучи-картин (англ. Confidence Index, CI) полученных ДОРЭ картин, варьировалась от 0.29 до 0.41. Для ДОРЭ картин с коэффициентом CI более 0.1 доля корректно индицированных Кикучи-картин составляет 95%, что указывает на высокую достоверность полученных результатов [21]. Для корректной интерпретации картин ДОРЭ были исключены точки с коэффициентом CI менее 0.1. Идентификация границ исходных аустенитных зерен и мартенситных пакетов была выполнена с помощью алгоритмов реконструкции исходной аустенитной структуры с использованием набора инструментов MTEX, имплементированных в программу MATLAB [10, 22]. Плотность дислокаций рассчитывали методом определения

средней разориентировки между соседними точками внутри отдельных зерен с использованием функции Kernel для карт ДОРЭ [10, 23]:

$$\rho = \frac{2\theta}{bh}, \quad (1)$$

где θ — средняя разориентировка между соседними точками, $b = 0.25 \text{ нм}$ — вектор Бюргерса для α -Fe и h — шаг сканирования.

Объемную долю остаточного аустенита определяли двумя методами. Во-первых, путем расчета количественного отношения точек с ГЦК- и ОЦК-решеткой, идентифицированных на поверхности образцов при ДОРЭ анализе. Во-вторых, методом определения магнитного насыщения образца с использованием ферритометра Fischer Feritscope FMP30 (Helmut Fischer GmbH, Sindelfingen, Germany). Погрешность полученных результатов разными методами исследования не превышала 0.2%.

Испытания на статическое растяжение плоских образцов с расчетной длиной 35 мм и поперечным сечением $7 \times 3 \text{ мм}$, проводили — на испытательной машине Instron 5882 (Illinois ToolWorks Inc., Norwood, MA, USA) при комнатной температуре. Динамические испытания на ударную вязкость в соответствии со стандартом ASTM E-23 проводили на образцах Шарпи длиной 55 мм, сечением $10 \times 10 \text{ мм}$, с концентратором V-типа глубиной 2 мм с использованием копра Instron SI-1M (Instron corporation, Grove City, PA, USA), оборудованного системой для записи диаграммы Instron Dynatup Impulse. Было испытано по два стандартных образца на растяжение и ударную вязкость. Разброс в полученных значениях механических характеристик составлял не более 10% для каждого состояния. Исследование поверхности излома испытанных образцов Шарпи проводили с использованием РЭМ Quanta 600 FEG. Остальные детали структурных исследований, ДСК, дилатометрии и механических испытаний описаны в предыдущих работах [8–11, 24].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Фазовые превращения. Согласно термодинамическим расчетам (рис. 1а) температуры начала (A_{C1}) и завершения (A_{C3}) аустенитного превращения составили 733 и 827°C, а по анализу ДСК кривой (рис. 1б) они были определены как 761 и 886°C, соответственно. Видно, что разность расчета температур A_{C1} и A_{C3} составляет 28 и 50°C соответственно. Таким образом, выбранная температура нагрева под закалку обеспечивает получение полностью аустенитной структуры.

Согласно термодинамическим расчетам, выполненным в программе Thermo-Calc, в структуре исследуемой стали присутствуют следующие

термодинамически равновесные карбиды: M_3C , M_7C_3 , M_6C , MC при температуре $<A_{C1}$ и $M_{23}C_6$ и MC при температуре $>A_{C3}$. Вертикальными пунктирными линиями обозначены температуры, соответствующие температурам аустенитизации и отпуска исследуемой стали. Следует отметить, что база данных TCFE7 не содержит переходных карбидов типа ϵ/η -карбид, которые могут выделяться при отпуске при температурах до $420^\circ C$ [4, 6, 8–11, 17, 18, 25–27], и позволяет провести расчет только для указанных на рис. 1а фаз. Максимальная доля карбидов $M_{23}C_6$ и M_6C составила 0.07 и 0.32%, соответственно. Низкая объемная доля карбидов M_6C в равновесном фазовом составе при температуре низкотемпературного отпуска объясняется небольшим количеством Mo в химическом составе стали. Объемная доля цементита M_3C достигает 6% при температуре $550^\circ C$, что соответствует среднеуглеродистой стали с ферритно-перлитной структурой. При этом расчет равновесного фазового состава позволяет установить следующую стадийность превращения: мартенсит $\rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_3C$.

Данные дилатометрических исследований позволили получить точки начала и конца мартенситного превращения $M_n = 316^\circ C$ и $M_K \geq 140^\circ C$ соответственно (рис. 1в). Поскольку разница между точкой конца мартенситного превращения, M_K , и температурой закалочной среды составляет около $100^\circ C$, можно заключить, что применяемая обработка обеспечивает мартенситную структуру с незначительным количеством остаточного аустенита.

На рис. 1б представлены результаты ДСК-анализа. Слабый экзотермический пик, связанный с образованием кластеров углерода [28], наблюдается при $68^\circ C$. Экзотермический пик при $198^\circ C$ может быть связан с началом распада аустенита. Однако, принимая во внимание небольшое количество остаточного аустенита (табл. 3), более вероятно, что данный пик связан с выделением переходных карбидов как в других низколегированных сталях при низкотемпературном отпуске [8–11]. Экзотермический пик при $474^\circ C$ связан с выделением цементита [8–11, 29]. Таким образом, легирование Si , Mo и Cr повышает температуру выделения Fe_3C в исследованной стали по сравнению со сталями с низким содержанием кремния и аналогичным содержанием углерода [16, 18, 29]. Из данных ДСК следует, что частичный распад мартенсита сопровождается выделением переходных карбидов, а полный распад мартенсита приводит к выделению цементита при температуре близкой к $500^\circ C$. Соответственно, структура стали после низкотемпературного отпуска будет представлять собой мартенсит с промежуточными карбидами, а после среднетемпературного — феррит с цементитом.

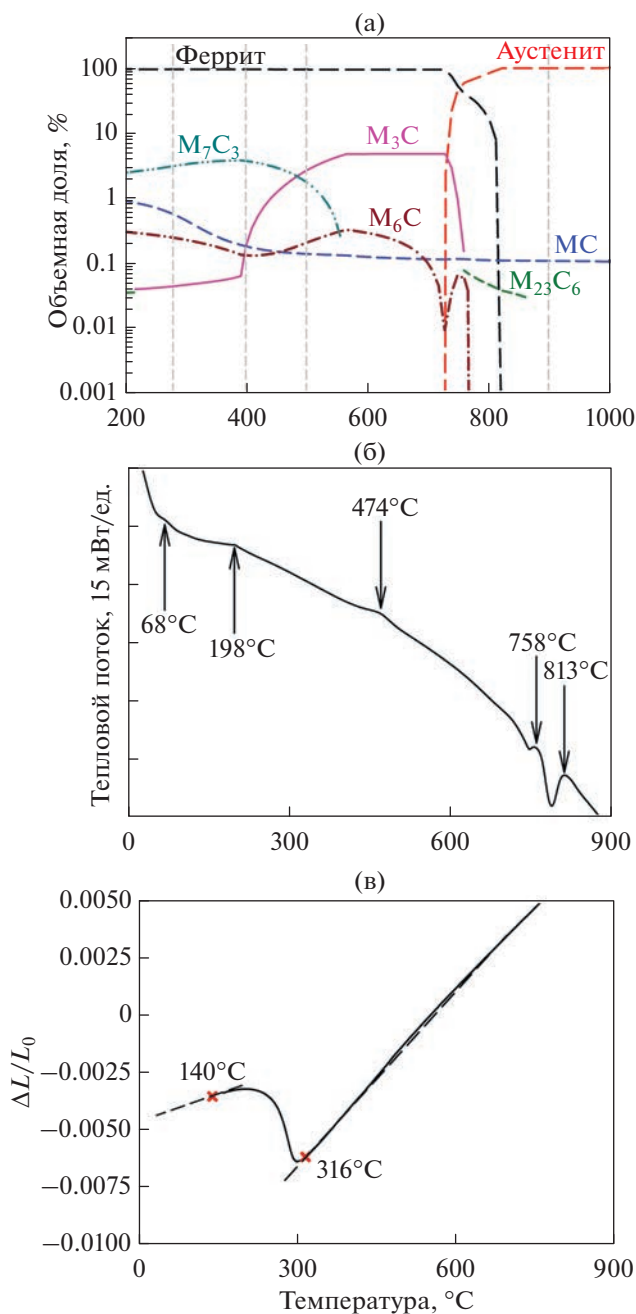


Рис. 1. Зависимость равновесной объемной доли фаз от температуры (а), ДСК-кривая, полученная при нагреве, стали после закалки, (б) и дилатометрическая кривая, полученная при охлаждении (в).

Структура. Карты разориентировок и тонкая структура исследуемой стали после закалки и отпуска представлены на рис. 2 и 3, а характеристики структуры сведены в табл. 3. Закалка приводит к образованию типичной структуры пакетного мартенсита, состоящего из пакетов, блоков и рек, в котором наследуются границы исходных аустенитных зерен (ИАЗ) (рис. 2) [8–11, 22, 30–32].

Таблица 3. Параметры микроструктуры исследуемой стали после закалки и отпуска

Сталь	Размер ИАЗ, мкм	Размер пакетов, мкм	Ширина блоков, мкм	Ширина реек, нм	ρ , 10^{14} м^{-2}	Объемная доля γ -Fe, %	Размер частиц Nb(C,N), нм	Размер η -карбида (l/w), нм	Размер Fe_3C , нм
Закалка	23 ± 5	6.2 ± 1.5	0.53 ± 0.08	209 ± 33	9.4	0.86 ± 0.18	27	40/5	—
Отпуск 200°C	26 ± 4	8.5 ± 1.9	0.49 ± 0.08	216 ± 34	9.1	0.63 ± 0.17	33	73/6	—
Отпуск 280°C	27 ± 6	9.3 ± 2.1	0.65 ± 0.09	234 ± 29	9.3	0.54 ± 0.20	34	120/7	—
Отпуск 400°C	26 ± 6	8.6 ± 1.7	0.63 ± 0.07	231 ± 35	8.4	0.45 ± 0.11	34	132/7	—
Отпуск 500°C	23 ± 3	6.5 ± 1.2	0.52 ± 0.08	235 ± 33	8.6	0.21 ± 0.18	48	—	26

Средний размер ИАЗ составляет 23 мкм (табл. 3), а их форма близка к равноосной (рис. 2), что связано с небольшими степенями деформации при ковке. При этом отношение размеров мартенситных пакетов к размерам ИАЗ относительно небольшое [8–10, 33] и составляет $D_{\text{пакет}} = 0.27 \times D_{\text{ИАЗ}}$. Это связано с тем, что в пределах одного ИАЗ образуются пакеты с кристаллографической ориентировкой,

соответствующей не более чем трем различным плоскостям $\{111\}_{\gamma}$ (рис. 2б и 2г) [30–32]. В ИАЗ с размером более 20 мкм наблюдаются шесть и более пакетов (рис. 2б и 2г). Из них два, иногда три пакета имеют округлую форму и состоят из нескольких блоков, а другие пакеты представляют собой фактически один блок. В большинстве ИАЗ с размером менее 20 мкм наблюдается один

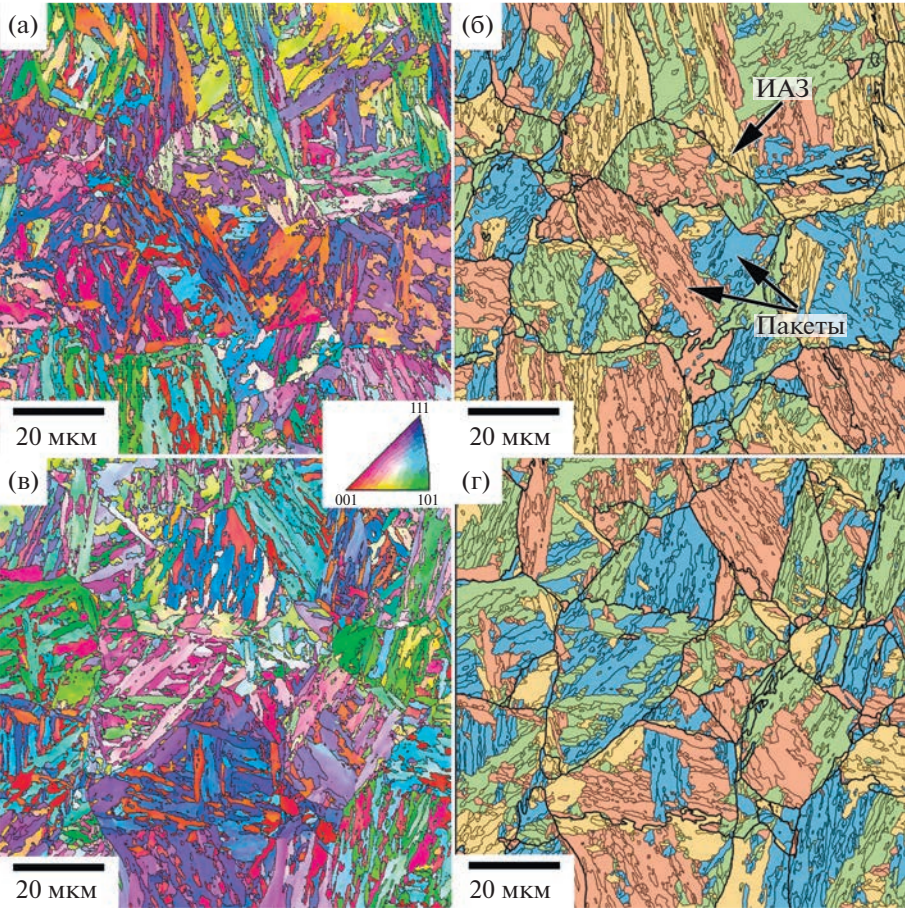


Рис. 2. ДОРЭ-анализ исследуемой стали после закалки (а, б) и отпуска при температуре 500°C (в, г): карта разориентировок (а, в); карта, показывающая различные пакеты блоков в мартенситной структуре (б, г). Жирными черными линиями на (б, г) показаны границы ИАЗ, тонкими линиями показаны границы блоков.

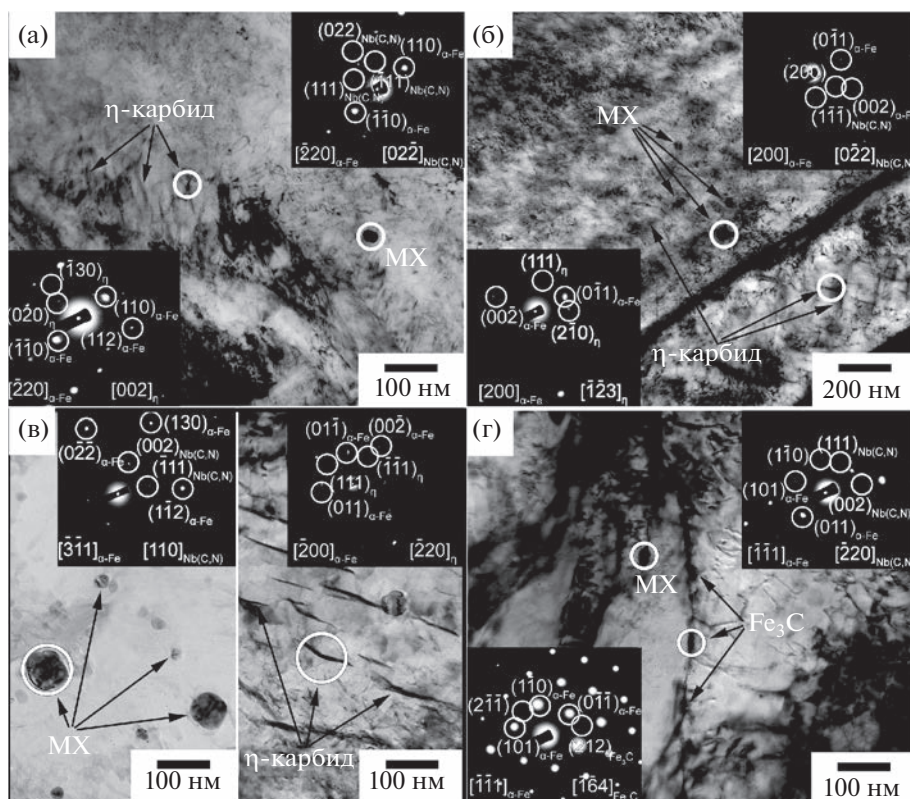


Рис. 3. Частицы вторых фаз в структуре стали после закалки (а) и отпуска при температурах: 200 (б), 400 (в) и 500°C (г). Кружками на изображениях обозначены области, с которых были получены соответствующие элетронограммы.

крупный пакет, который занимает более 60% площади всего ИАЗ (рис. 2б и 2г).

Отношение размеров пакетов к размерам блоков велико $D_{\text{пакет}} \sim 12 \times D_{\text{блок}}$ [8–10, 33]. Это связано с большим размером пакетов в ИАЗ размером более 20 мкм и небольшой толщиной блоков. При этом в крупных пакетах, обычно расположено более 3-х блоков, в которых могут наблюдаться до 6 вариантов $\{111\}_{\gamma} \parallel (011)_{\alpha}$ в соответствии с ориентационным соотношением Курдюмова–Закса. В исследуемой стали наблюдается высокая плотность дислокаций (табл. 3), которая в 1.5 раза больше, чем в схожей по химическому составу стали с 0.25% С [9, 10] после аналогичной обработки.

Остаточный аустенит располагается преимущественно по большеугловым границам (БУГ) блоков мартенситной структуры. Отпуск не приводит к полной трансформации остаточного аустенита, при этом его объемная доля снижается с повышением температуры (табл. 3). Это связано с тем, что остаточный аустенит имеет пленочную морфологию, а высокие гидростатические напряжения обеспечивают его устойчивость [34] вплоть до высоких температур отпуска.

Распределение карбидов. В закаленном состоянии внутри реек были обнаружены карбиды NbC

(рис. 3а). Данные карбиды имеют сферическую форму, и их небольшой размер (табл. 3) позволяет предположить, что они выделяются на дислокациях в процессе закалки [20, 35]. В мартенситной матрице присутствует также небольшое количество частиц промежуточного η-карбида (Fe_2C) пластинчатой формы с высоким отношением длины к ширине (аспектное соотношение (l/w)), которое составляет ~8 (табл. 3). Толщина этих частиц позволяет сделать вывод об их выделении в мартенсите при самоотпуске [10, 35].

Распад мартенсита при температурах отпуска $\leq 400^\circ\text{C}$ приводит к росту карбидов NbC и η- Fe_2C (табл. 3). Это свидетельствует о выделении карбидов NbC и η-карбида при отпуске. Пластинчатая форма частиц η-карбида предполагает наличие полукогерентной границы между ними и мартенситной матрицей [18, 23, 25, 27]. Увеличение размера η-карбида с повышением температуры отпуска до 400°C сопровождается увеличением величины аспектного соотношения до ~19 (табл. 3, рис. 3в). Рост переходных карбидов происходит за счет миграции некогерентной поперечной межфазной границы [18, 25]. Расположение пластин η-карбида внутри реек мартенсита свидетельствует о гомогенном механизме их зарождения [10, 18, 25].

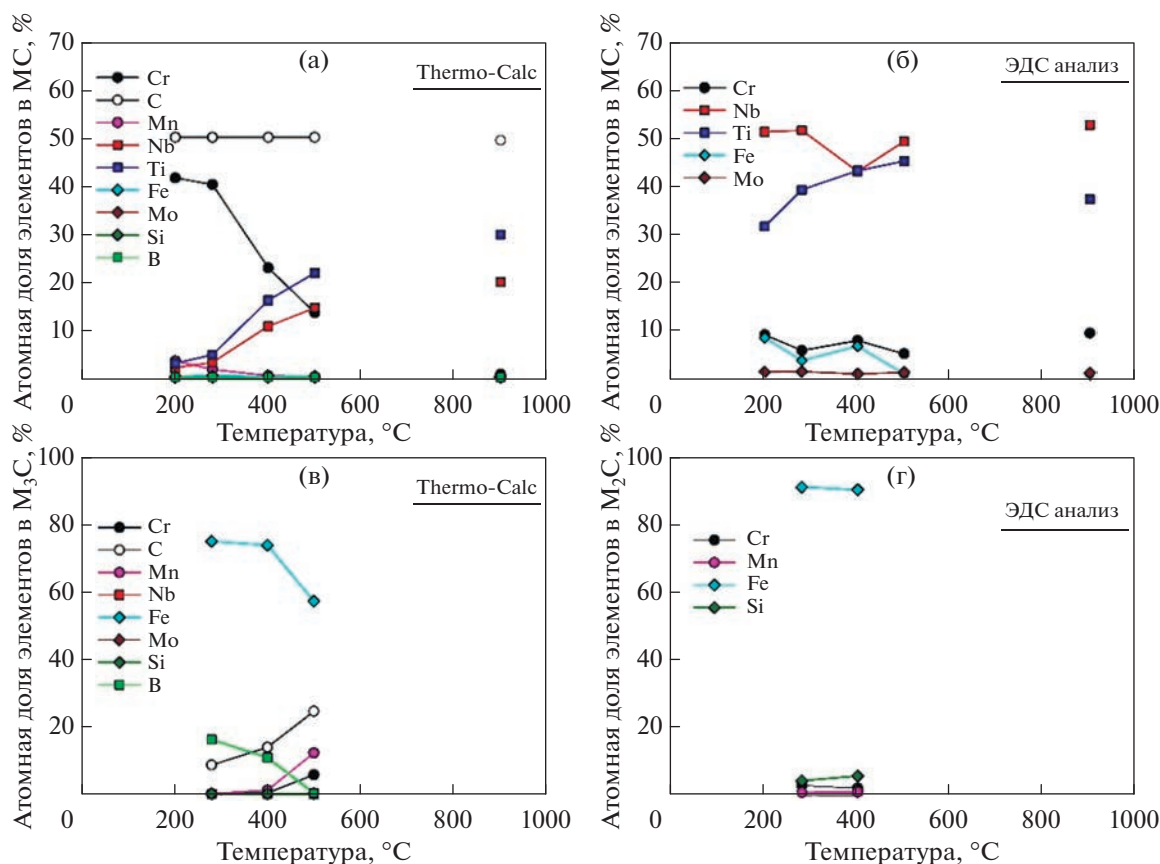


Рис. 4. Химический состав частиц карбидов MC (а, б) и M₃C/M₂C (в, г), рассчитанный с использованием Thermo-Calc (а, в) и определенный экспериментально с использованием анализа углеродных реплик (б, г). На (б, г) указаны доли атомов заданных металлических элементов по отношению к сумме атомов всех металлических карбидообразующих элементов в стали.

При повышении температуры отпуска до 500°C происходит образование частиц цементита Fe₃C (рис. 3г). Частицы промежуточного η-карбида растворяются. В отличие от однородно распределенных η-карбидов, наблюдаемые частицы цементита преимущественно расположены по границам реек и блоков. После отпуска при 500°C максимальный размер карбидов NbC составил около 90 нм, а минимальный ~10 нм. Изменение размера и химического состава частиц карбида NbC происходит независимо от карбидных превращений (рис. 4 и 5).

Согласно расчетам Thermo-Calc карбиды MC содержат значительное количество Cr до температуры отпуска 280°C (рис. 4а). При дальнейшем повышении температуры Cr замещается Nb и Ti. Однако исследование углеродных реплик выявило, что карбонитриды MC до температуры 280°C в основном содержат Nb и Ti при соотношении Nb/Ti ~1.5, тогда как содержание Cr в данных частицах составляет менее 10 ат. % (рис. 4б). С повышением температуры отпуска от 200 до 500°C

отношение Nb/Ti в карбонитридах MC уменьшается с 1.5 до 1.0 (рис. 4б).

При температурах отпуска ≤400°C в рассчитанном равновесном химическом составе цементита преобладает Fe (рис. 4в). При 500°C содержание Mn и Cr в данной фазе возрастает (рис. 4в). При этом соотношение Fe/Σ(Cr + Mn) составляет 3.3. В структуре стали при температурах отпуска ≤400°C были обнаружены только частицы промежуточного карбида, что указывает на то, что при данной температуре отпуска выделение более стабильного Fe₃C с содержанием Si близким к 0 невозможно [9]. Термодинамически равновесный химический состав частиц цементита при температурах отпуска 280–400°C хорошо коррелирует с определенным экспериментально составом частиц η-карбида, за исключением содержания Si. Это указывает на то, что формирование более равновесного цементита возможно только при условии диффузионного оттока Si от зарождающихся частиц этой фазы. Т.е., при низкотемпературном отпуске может выделяться только промежуточный η-карбид, поскольку его образование

не требует перераспределения Si. Образование цементита в стали с содержанием 1.77 вес. % Si при низкотемпературном отпуске невозможно [9].

Методика получения углеродных реплик с протравленной поверхности образцов стали не позволила экстрагировать частицы цементита после отпуска при 500°C. Поэтому на рис. 4г представлен только химический состав частиц η -карбида. Химический анализ частиц η -карбида на экстракционных репликах (рис. 4г) показал, что содержание металлических элементов в данных частицах приблизительно соответствует химическому составу исследуемой стали. Следовательно, формирование промежуточного карбида возможно без значительного перераспределения элементов замещения в мартенситной матрице, что облегчает его выделение при низкотемпературном отпуске. Возможно, кластеры углерода в мартенситной матрице служат местами зарождения η -карбида [28]. При этом образование частиц других карбидов, таких как $M_{23}C_6$, M_7C_3 , M_6C при исследуемых температурах отпуска обнаружено не было.

Схематическое изображение эволюции частиц карбидов с увеличением температуры отпуска приведено на рис. 5. После закалки в мартенситной матрице присутствуют мелкие частицы NbC, а в отдельных блоках располагаются пластинчатые частицы η -Fe₂C (рис. 5а). Низкотемпературный отпуск приводит к выделению промежуточных карбидов η -Fe₂C по всему объему стали, увеличению их длины и аспектного отношения. Частичный распад мартенсита не сказывается на структурных характеристиках этой фазы (рис. 5б, табл. 3). Все карбиды, образующиеся при низкотемпературном отпуске, располагаются внутри реек мартенсита (рис. 5б). Отпуск при 500°C приводит к полному распаду мартенсита благодаря выделению цементита по границам реек и блоков.

По данным Thermo-Calc феррит, находящийся в термодинамическом равновесии с карбидами, содержит ~0.0004 вес. % C. Внутри реек мартенсита остаются только карбиды NbC. Формируется структура троостита отпуска [36, 37].

Таким образом, принципиальным различием между сталями с содержанием Si менее 0.5 вес. % и более 1.5 вес. % является четкое разделение температурных областей существования промежуточных карбидов и цементита. Т.е. в данной стали, низкотемпературный отпуск отличается от среднетемпературного, главным образом, выделившимися карбидами, а характеристики структуры отличаются незначительно (табл. 3).

Механические свойства. Инженерные кривые σ – ϵ , полученные при растяжении, представлены на рис. 6а. При температурах отпуска $\leq 280^\circ\text{C}$ интенсивное деформационное упрочнение следует сразу за началом пластического течения и времен-

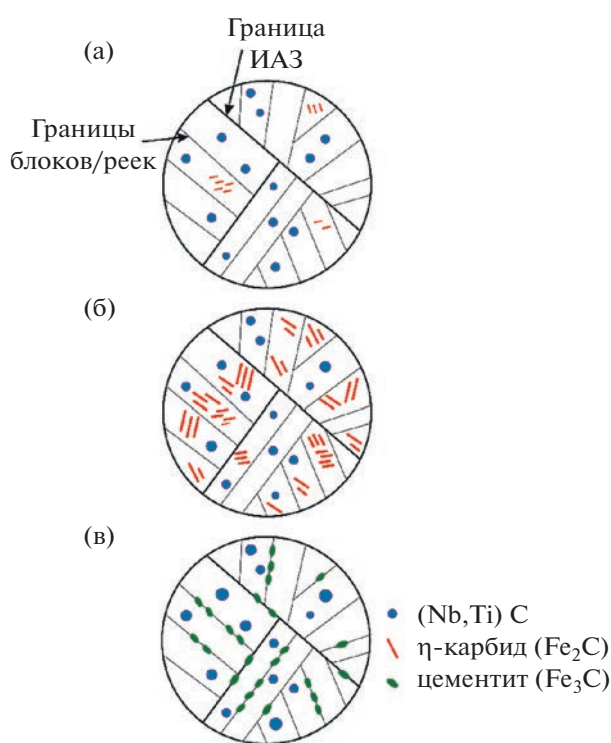


Рис. 5. Схематическое изображение карбидов в исследуемой стали, подвергнутой закалке (а) и отпуску при температурах 200–400 (б) и 500°C (в).

ное сопротивление разрушению достигается при степенях деформации $< 5\%$. При $T_{\text{отп}} \leq 400^\circ\text{C}$ повышение температуры отпуска приводит к снижению степени деформации, при которой достигается временное сопротивление разрушению. Такое влияние температуры отпуска обычно соотносится с увеличением удельного объема дисперсных частиц, располагающихся в мартенситной матрице. При температуре отпуска 500°C стадия деформационного упрочнения становится более продолжительной, уменьшается величина деформационного упрочнения, а начало образования шейки смещается в сторону больших степеней деформации. Такой вид кривых σ – ϵ типичен для движения дислокаций вдоль мартенситных реек [36, 38], когда дисперсионное упрочнение обеспечивается цепочками карбидов, располагающихся по границам реек и блоков.

При $T_{\text{отп}} \leq 280^\circ\text{C}$ происходит увеличение предела текучести за счет увеличения вклада дисперсионного упрочнения. Следует отметить высокую пластичность стали после закалки (табл. 4), что подтверждает перераспределение углерода из мартенситной матрицы в атмосферы Коттрелла в ходе охлаждения при закалке [8, 33]. Увеличение температуры отпуска свыше 280°C приводит к уменьшению как значения предела текучести, так и величины предела прочности (табл. 4). При

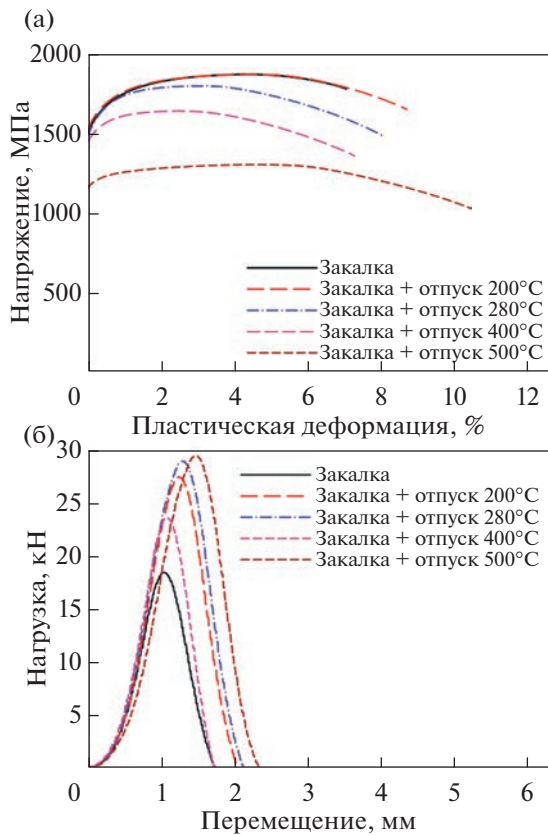


Рис. 6. Деформационные кривые (а) и зависимости нагрузки от перемещения маятника, полученные при испытаниях на ударную вязкость (б) стали после Q&T-обработки.

400°C это связано с увеличением степени распада мартенсита и укрупнением переходных η -карбидов, а при 500°C с полным распадом мартенсита и заменой η -карбидов на зернограничные цепочки цементита. Разница между временным сопротивлением разрушению и пределом текучести уменьшилась на 70% с 440 до 140 МПа при повышении температуры отпуска с 200 до 500°C, что свидетельствует о том, что переходные карбиды, которые располагаются в матрице, обеспечивают

большее накопление дислокаций при растяжении, чем зернограничные карбиды. При увеличении температуры отпуска свыше 280°C относительное удлинение увеличивается на 30% (табл. 4). Эти данные показывают, что исследуемая сталь может быть сертифицирована как высокопрочная сталь с промежуточными карбидами. Она превосходит по прочности и пластичности сталь AISI4340 и немного уступает основной высокопрочной стали авиационного назначения 300М (табл. 1). Отпуск приводит к повышению ударной вязкости исследованной стали почти в два раза (табл. 5). Следует отметить, что значение ударной вязкости стали Fe–0.34 C после отпуска выше, чем в сталях AISI4340 и 300М (табл. 1). Полученная микроструктура исследуемой стали с низким содержанием углерода, несмотря на отсутствие Ni, позволила получить большую ударную вязкость в совокупности с высокими показателями прочности.

Необратимую отпускную хрупкость, проявляющуюся в стали Fe–0.34 C после отпуска при температуре 400°C, обычно связывают с образованием пленок цементита на межфазных границах остаточный аустенит/мартенсит, либо с образованием цементита продолговатой формы по границам реек и блоков [6, 8]. В исследуемой стали не было обнаружено образование цементита при температурах отпуска $\leq 400^\circ\text{C}$ в отличие от стали AISI4340, в которой большое количество цементита наблюдается после отпуска при 350°C [39]. Необратимая отпускная хрупкость в высокопрочных низколегированных сталях с промежуточными карбидами может быть связана с увеличением размера эффективного зерна для хрупкого разрушения. За размер эффективного зерна принимается расстояние между границами, в пределах которого трещина существенно не изменяет своего направления. Увеличение этого размера связано с распадом остаточного аустенита, располагающегося по границам блоков, и/или исчезновением сегрегаций углерода по БУГ [8]. В результате, границы блоков перестают играть роль препятствия для распространения скола. Кроме того, укрупнение переходных η -карбидов уменьшает ударную вязкость [8]. Подавление вы-

Таблица 4. Механические свойства исследуемой стали после Q&T-обработки

Q&T	Предел текучести, МПа	Временное сопротивление разрушению, МПа	Относительное удлинение, %
Закалка	1280	1870	7.5
Отпуск 200°C	1430	1870	9.0
Отпуск 280°C	1490	1800	8.0
Отпуск 400°C	1420	1640	7.5
Отпуск 500°C	1160	1300	10.5

Таблица 5. Механические характеристики и доли различных зон на поверхности излома при испытаниях на ударную вязкость при комнатной температуре образцов после закалки и отпуска

Q&T	Ударная вязкость, Дж/см ²	P_M , кН	Доля боковой зоны вязкого разрушения, %	Доля зоны долома-торможения распространения трещины, %
Закалка	17	18	3.6	1.0
Отпуск 200°C	31	28	8.6	1.7
Отпуск 280°C	35	29	13.8	4.7
Отпуск 400°C	22	23	5.6	1.8
Отпуск 500°C	37	29	14.2	5.7

Таблица 6. Механические характеристики и доли различных зон на поверхности излома при испытаниях на ударную вязкость образцов, отпущенных при 200°C

Параметры	Температура				
	100°C	20°C	–40°C	–80°C	–196°C
Ударная вязкость, Дж/см ²	36	31	29	23	9
P_M , кН	33	28	27	19	11
Доля боковой зоны вязкого разрушения, %	19.6	8.6	11.9	4.2	0.3
Доля зоны долома-торможения распространения трещины, %	11.9	1.7	2.1	1.0	0.8

деления цементита по границам за счет введения в сталь 1.77 вес. % Si уменьшает величину снижения ударной вязкости в температурном интервале необратимой отпускной хрупкости [8]. Отпуск стали Fe–0.34C при температуре 500°C позволяет повысить ударную вязкость почти на 65% по сравнению с отпуском при 400°C и почти в два раза в сравнении с ударной вязкостью после закалки (табл. 5), несмотря на образование цепочек цементита по границам реек, блоков, пакетов и ИАЗ, что считается причиной отпускной хрупкости в сталях типа AISI4340 [6, 8, 39]. Соответственно, формирование зернограницных частиц цементита в исследуемой стали не только не приводит к ее охрупчиванию, но и обеспечивает высокие значения ударной вязкости и пластичности (рис. 5 и табл. 4 и 5).

На рис. 6б приведены кривые зависимости нагрузки от перемещения маятника, полученные во время испытаний на ударную вязкость. Видно, что тип кривых одинаков для всех режимов обработки. На всех кривых “нагрузка–перемещение” из четырех точек, характеризующих поведение материала при данных испытаниях [40, 41], наблюдается только точка максимальной нагрузки (P_M). После достижения максимальной нагрузки сразу наступает стадия распространения трещины. Увеличение энергии, затраченной на зарождение

трещины критического размера, и энергии ее распространения сопровождается повышением величины P_M и приводит к повышению ударной вязкости. Низкотемпературный отпуск при 200 и 280°C повышает величину P_M по сравнению с закалкой. Близкая величина максимальной нагрузки наблюдается после отпуска при 500°C, а после отпуска при 400°C величина P_M меньше (табл. 5). Таким образом, выделение как промежуточных карбидов при температуре отпуска до 280°C, так и цепочек цементита по границам реек и блоков обеспечивает относительно высокую критическую длину трещины, способной к распространению.

Следует отметить, что поскольку на кривых отсутствует точка P_F , которую связывают с переходом от стабильного к нестабильному распространению трещины, то интерпретация характера разрушения по данным динамических механических испытаний затруднена. Кроме того, наклон кривой “нагрузка–перемещение” справа от точки P_M свидетельствует о значительной величине энергии, которая расходуется на распространение трещины, что не характерно для нестабильного распространения трещины [40, 41]. Поскольку величина перемещения маятника намного меньше толщины образца, то имеет место ускоренное распространение трещины.

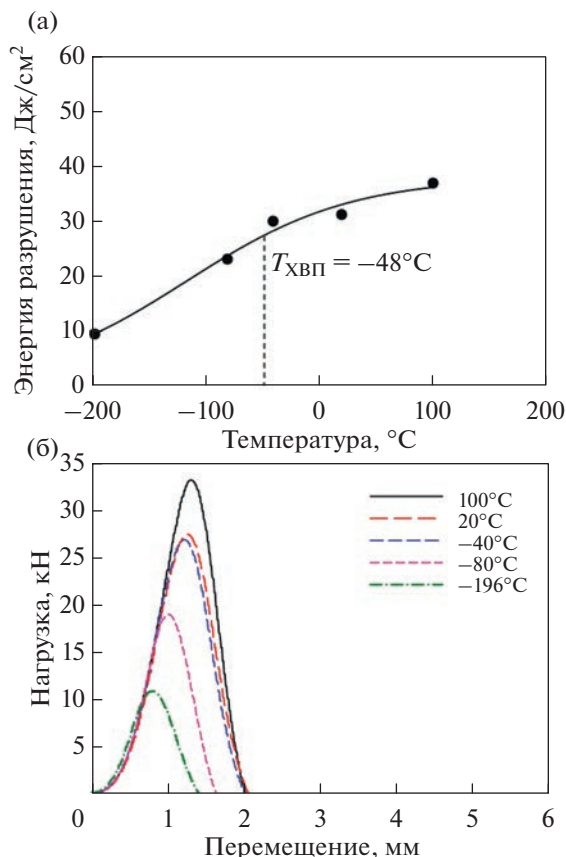


Рис. 7. Влияние температуры испытаний на ударную вязкость (а) и зависимости нагрузки от величины прогиба (перемещение) (б) для стали после отпуска при температуре 200°C.

ХВП был изучен на образцах стали, отпущенной при температуре 200°C (рис. 7). Особенностью стали с переходными карбидами является слабое влияние температуры испытания при $T \geq -80^{\circ}\text{C}$ на ударную вязкость (табл. 6).

Повышение температуры испытания от -80°C до 100°C приводит к увеличению ударной вязкости на 56% (табл. 6), что связано с увеличением величины P_M (рис. 7б). При этом ударная вязкость стали при температуре испытания -80°C не опускается ниже 20 Дж/см² (табл. 6). Такая величина считается достаточной, чтобы остановить распространение трещины при динамическом нагружении, и приблизительно соответствует условной границе перехода от вязкого к хрупкому разрушению [41]. То есть, ударная вязкость исследуемой высокопрочной стали с переходными карбидами слабо чувствительна к эксплуатационным температурам.

Температура ХВП, определенная как температура, соответствующая величине в 50% от разницы максимального и минимального значений ударной вязкости, составила $\sim -50^{\circ}\text{C}$ (рис. 7а).

При понижении температуры испытания до -196°C происходит охрупчивание, за счет уменьшения величины P_M почти в 3 раза по сравнению с P_M , достигнутой в ходе испытания при 100°C . Следует отметить, что полученные значения ударной вязкости в целом характерны для высокопрочных сталей с переходными карбидами и низкоотпущенным мартенситом [7, 42].

На рис. 8 представлены изображения поверхности излома образцов исследуемой стали после испытаний на ударную вязкость при комнатной температуре.

На рис. 8а–8д можно выделить три зоны разрушения. Это центральная зона 1 распространения трещины, главным образом, по механизму квази-скола, который имеет место в сталях со структурой пакетного мартенсита [6, 8–11, 41] (соответствует а1, б1, в1, г1 и д1 на рис. 8), зона 2 долома-торможения распространения магистральной трещины [20, 22, 40, 41] (соответствует а2, б2, в2, г2 и д2 на рис. 8) и боковая зона 3 вязкого разрушения, которая наблюдается в низколегированных сталях с прочностью выше 1200 МПа [20, 22] (соответствует а3, б3, в3, г3 и д3 на рис. 8). После закалки площадь зон 2 и 3 невелика. Соответственно, вклад вязкого разрушения в ударную вязкость незначителен. Мелкие ямки наблюдаются только на некоторых гребнях отрыва (рис. 8а1). Ударная вязкость определяется механизмом квази-скола разрушения при распространении трещины (табл. 5, рис. 8а). Особенностью механизма распространения магистральной трещины является скол в пределах, как правило, блоков и, в редких случаях, целого пакета (рис. 8а1). Низкотемпературный отпуск приводит к увеличению доли вязкого разрушения как за счет увеличения площади зон 2 и 3 (табл. 5), так и за счет увеличения доли ямочного излома в зоне 1 (рис. 8б и 8в). Отпуск при 400°C уменьшает долю вязкого разрушения (табл. 5, рис. 8г). Такое изменение может быть связано с увеличением эффективного размера зерна при хрупком разрушении из-за увеличения размеров и объемной доли переходных карбидов [8, 43, 44].

Отпуск при 500°C увеличивает долю вязкого разрушения как за счет увеличения площади зон 2 и 3, так и за счет появления ямок отрыва на гребнях вокруг большинства пакетов (рис. 8д). Одновременно, происходит скол в пределах отдельных блоков (рис. 8д1). Однако скол в пределах отдельных пакетов преобладает (рис. 8д1). Распространение трещины в стали после отпуска при 400 и 500°C происходит по отдельным границам пакетов и ИАЗ и не охватывает эти структурные элементы пакетного мартенсита целиком (рис. 8г1 и д1).

Испытания после отпуска при 200°C показали, что уменьшение ударной вязкости с понижением

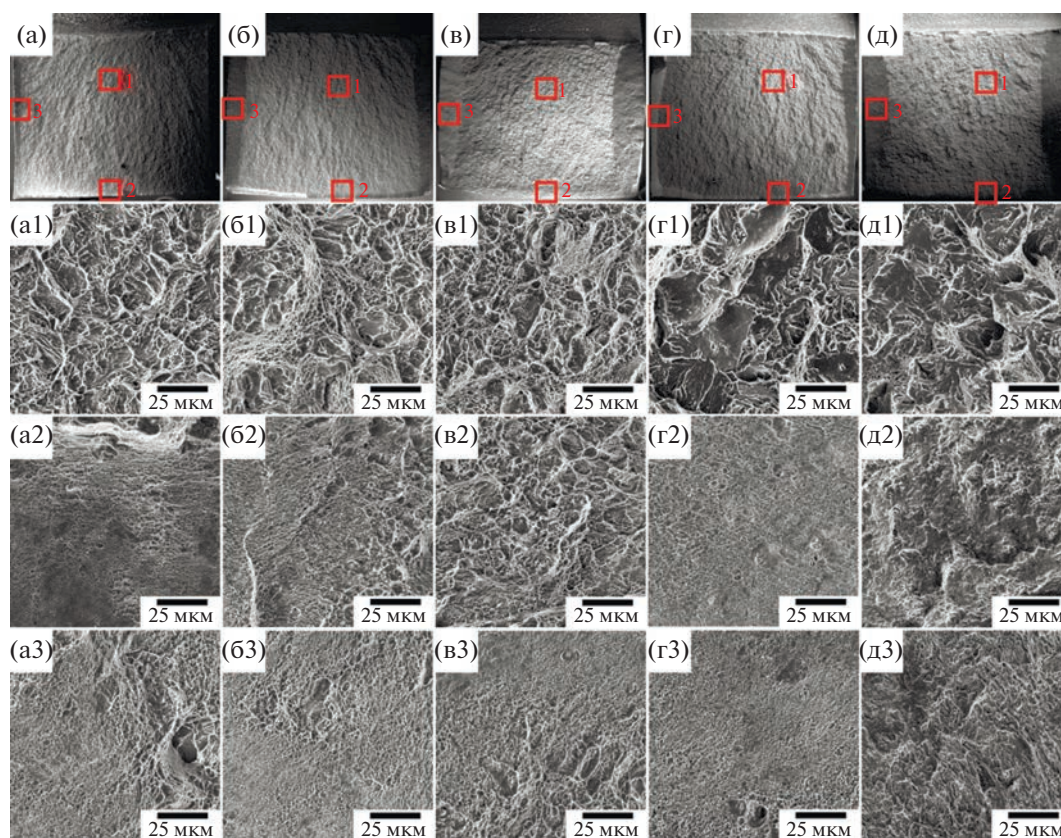


Рис. 8. РЭМ-изображения поверхности излома образцов, испытанных на ударную вязкость при комнатной температуре, после закалки (а) и отпуска при 200 (б), 280 (в), 400 (г) и 500°C (д). (а1, б1, в1, г1, д1) соответствуют зонам распространения трещины; (а2, б2, в2, г2, д2) соответствуют зонам долома; (а3, б3, в3, г3, д3) соответствуют зонам разрушения по сдвиговому механизму.

температуры испытания связано с уменьшением доли вязкого излома как за счет уменьшения площади зон 2 и 3 (табл. 6, рис. 9), так и за счет уменьшения площади ямочного излома в зоне 1 (рис. 9а1, б1 и в1).

При -80°C выявляется межкристаллитное хрупкое разрушения вокруг отдельных пакетов и ИАЗ, а также квази-скол в пределах некоторых пакетов (рис. 9в1). При -196°C вязкое разрушение в зоне распространения критической трещины не наблюдалось даже на гребнях отрыва (рис. 9г1), а площади зон 2 и 3 пренебрежимо малы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были исследованы механические свойства, микроструктура и распределение частиц карбидов в среднеуглеродистой стали Fe–0.34 C после закалки и отпуска. Были сделаны следующие выводы:

1. После аустенитизации при 900°C и закалки реечный мартенсит наследует границы исходного аустенитного зерна размером 23 мкм и включает в себя пакеты, блоки и рейки. Размер пакетов, ши-

рина блоков и реек в этом состоянии составили 6.2, 0.53 мкм и 209 нм соответственно. Плотность дислокаций, рассчитанная при анализе ДОРЭ картин, высока и составила $9.4 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$. Внутри реек присутствуют карбиды Nb(C,N) и небольшое количество частиц переходного η -карбида, выделившегося при самоотпуске.

2. При низкотемпературном отпуске (до 400°C) происходит выделение переходных η -карбидов. Их средний размер и удельный объем возрастает с повышением температуры отпуска. Среднетемпературный отпуск при температуре 500°C приводит к выделению частиц цементита в виде цепочек по границам, в основном, реек и блоков. Этот процесс сопровождается полным растворением переходных η -карбидов.

3. Повышение предела текучести с 1230 МПа в закаленном состоянии до 1490 МПа после отпуска при 280°C обусловлено выделением частиц η -карбида. Пластичность $\sim 8\%$ и временное сопротивление разрушению ~ 1800 МПа слабо зависят от температуры низкотемпературного отпуска. Отпуск при 400°C приводит к снижению прочности и пластичности. После отпуска при 500°C предел

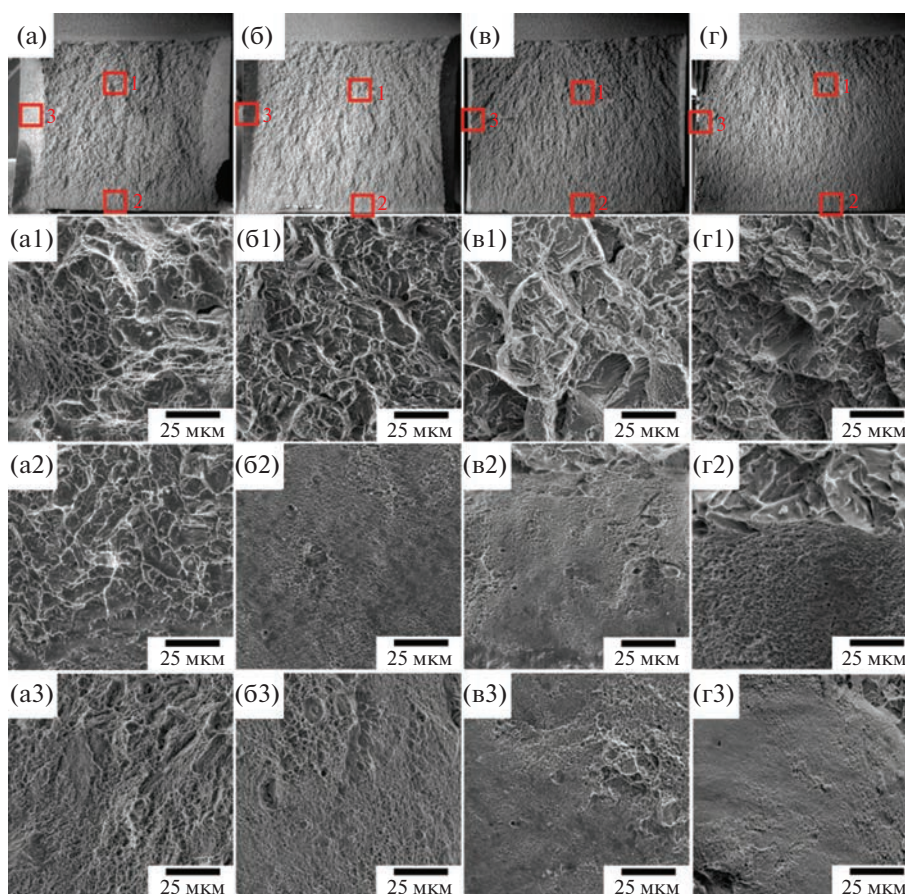


Рис. 9. РЭМ-изображения поверхности излома образцов исследуемой стали, отпущенной при температуре 200°C, после испытаний на ударную вязкость при температурах 100 (а), –40 (б), –80 (в), –196°C (г). (а1, б1, в1, г1) соответствуют зонам распространения трещины; (а2, б2, в2, г2) соответствуют зонам долома; (а3, б3, в3, г3) соответствуют зонам разрушения по сдвиговому механизму.

текучести снижается до 1160 МПа, а временное сопротивление разрушению — до 1300 МПа при повышении пластичности до ~10%.

4. Ударная вязкость повышается с 17 Дж/см² после закалки до 37 Дж/см² после отпуска при 280°C. Повышение температуры отпуска с 280 до 400°C приводит к снижению ударной вязкости с 37 до 22 Дж/см². Полный распад мартенсита при 500°C повышает ударную вязкость.

5. Температура ХВП исследуемой стали после отпуска при 200°C составила ~–50°C. Уменьшение ударной вязкости в интервале температур испытаний от –80 до –196°C связано с уменьшением доли вязкого разрушения и развитием межкристаллитного хрупкого разрушения. В интервале температур от –80 до +100°C материал имеет приемлемую ударную вязкость. Температурная зависимость ударной вязкости имеет слаб выраженный характер.

6. Исследуемая сталь Fe–0.34 C может быть сертифицирована как высокопрочная сталь с промежуточными карбидами. Она превосходит

по прочности, пластичности и ударной вязкости сталь AISI4340 и немного уступает основной высокопрочной стали авиационного назначения 300М по прочности и пластичности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, программа Мегагрант, соглашение № 075-15-2021-572.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рябов В.В., Хлусова Е.И., Голосиенко С.А., Мотовилина Г.Д. Новые стали для сельскохозяйственного машиностроения // *Металлург.* 2015. Т. 6. С. 59–65.
2. Fonstein N. *Advanced High Strength Sheet Steels.* Springer International Publishing, Cham. 2015. 415 p.
3. Zhao J., Jiang Z. Thermomechanical processing of advanced high strength steels // *Progr. Mater. Sci.* 2018. V. 94. P. 174–242.
4. Malakondaiah G., Srinivas M., Rama Rao P. Ultrahigh-strength low alloy steels with enhanced fracture toughness // *Progr. Mater. Sci.* 1997. V. 42 P. 209–242.

5. Li Jihang, Zhan Dongping, Jiang Zhouhua, Zhang Hui-shu, Yang Yongkun, Zhang Yangpeng. Progress on improving strength-toughness of ultra-high strength martensitic steels for aerospace applications: a review // J. Mater. Res. Techn. 2023. V. 23 P. 172–190.
6. Krauss G. Steels / Processing Structure, and Performance, 1st ed., ASM International, Metals Park, Ohio, USA, 2005. P. 230–232.
7. Tomita Y. Development of fracture toughness of ultrahigh strength, medium carbon, low alloy steels for aerospace applications // Int. Mater. Rev. 2000. V. 45 P. 27–37.
8. Mishnev R., Borisova Y., Kniazjuk T., Gaidar S., Kaibyshev R. Quench and Tempered Embrittlement of Ultra-high-strength Steels with Transition Carbides // Metals. 2023. V. 13. P. 1399.
9. Borisov S., Borisova Yu., Tkachev E., Kniazjuk T., Kaibyshev R. Tempering Behavior of a Si-Rich Low-Alloy Medium-Carbon Steel // Metals. 2023. V. 13. P. 1403.
10. Tkachev E., Borisov S., Belyakov A., Kniazjuk T., Vagina O., Gaidar S., Kaibyshev R. Effect of quenching and tempering on structure and mechanical properties of a low-alloy 0.25 C steel // Mater. Sci. Eng. A. 2023. V. 868. P. 144757.
11. Dudko V., Yuzbekova D., Gaidar S., Vetrova S., Kaibyshev R. Tempering Behaviour of Novel Low-Alloy High-Strength Steel // Metals. 2022. V. 12. P. 2177.
12. Euser V.K., Williamson D.L., Findley K.O., Clarke A.J., Speer J.G. The Role of Retained Austenite in Tempered Martensite Embrittlement of 4340 and 300-M Steels Investigated through Rapid Tempering // Metals. 2021. V. 11. P. 1349.
13. Счастливцев В.М., Калетина Ю.В., Фокина Е.А., Калетин А.Ю. О роли остаточного аустенита в структуре легированных сталей и влиянии на него внешних воздействий // ФММ. 2014. Т. 115. С. 904–917.
14. Liu L., Shan B.R., Zhang Z.H., Li T.T., Zhao S.Z., Jing C.N., Lin T., Zhao J.R. Effect of Cyclic Quenching on the Austenite Stability and Work Hardening Behavior of Medium-Mn Quenching and Partitioning Steel Enabled by Intercritical Annealing // Phys. Met. Metall. 2022. V. 123. P. 1451–1460.
15. Speer J.G. Phase transformations in quenched and partitioned steels / Phase Transformation in steels. Volume 2 Diffusionless transformation, high strength steels, modeling and advanced analytical techniques, ed. by E. Pereloma and D.V. Edmonds, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, UK, 2012. P. 247–270.
16. Kozeschnik E., Bhadeshia H.K.D.H. Influence of silicon on cementite precipitation in steels // Mater. Sci. Technol. 2008. V. 24. P. 343–347.
17. Bhadeshia H.K.D.H. Physical Metallurgy of Steels / Physical Metallurgy ed. by Laughlin D.E., Hono K. Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2014. P. 2157–2214.
18. Porter D.A., Esterling K.E., Sherif M. Phase Transformation in Metals and Alloys, third ed., CRS Press, Boca Raton, 2009.
19. Maisuradze M.V., Yudin Yu.V., Kuklina A.A., Lebedev D.I. Formation of microstructure and properties during isothermal treatment of aircraft building steel // Metallurgist. 2022. V. 65. P. 1008–1019.
20. Vervynck S., Verbeken K., Lopez B., Jonas J.J. Modern HSLA steels and role of non-recrystallisation temperature // Int. Mater. Rev. 2012. V. 57. P. 187–207.
21. Field D.P. Recent advances in the application of orientation imaging // Ultramicroscopy. 1997. V. 67. P. 1–9.
22. Niessen F., Nyysönen T., Gazder A.A., Hielscher R. Parent grain reconstruction from partially or fully transformed microstructures in MTEX // J. App. Cryst. 2022. V. 55. P. 180–194.
23. Calcagnotto M., Ponge D., Demir E., Raabe D. Orientation gradients and geometrically necessary dislocations in ultrafine grained dual-phase steels studied by 2D and 3D EBSD // Mater. Sci. Eng., A. 2010. V. 527. P. 2738–2746.
24. Mishnev R., Borisova Yu., Gaidar S., Kniazjuk T., Vagina O., Kaibyshev R. Q&P Response of a Medium Carbon Low Alloy Steel // Metals. 2023. V.13. P. 689.
25. Wang T., Du J., Liu F. Modeling competitive precipitations among iron carbides during low-temperature tempering of martensitic carbon steel // Materialia. 2020. V. 12. P. 10080.
26. Pierce D.T., Coughlin D.R., Williamson D.L., Clarke K.D., Clarke A.J., Speer J.G., De Moor E. Characterization of transition carbides in quench and partitioned steel microstructures by Mössbauer spectroscopy and complementary techniques // Acta Mater. 2015. V. 90. P. 417–430.
27. Lu W., Herbig M., Liebscher C.H., Morsdorf L., Marceau R.K.W., Dehm G., Raabe D. Formation of eta carbide in ferrous martensite by room temperature aging // Acta Mater. 2018. V. 158. P. 297–312.
28. Xiong Z., Timokhina I., Pereloma E. Clustering, nano-scale precipitation and strengthening of steels // Prog. Mater. Sci. 2021. V. 118. P. 100764.
29. Horn R.M., Ritchie R.O. Mechanisms of tempered martensite embrittlement in low alloy steels // Met. Mater. Trans. A. 1978. V. 9. P. 1039–1053.
30. Kitahara H., Ueki R., Tsuji N., Minamino Y. Crystallographic features of lath martensite in low-carbon steel // Acta Mater. 2006. V. 54. P. 1279–1288.
31. Miyamoto G., Iwata N., Takayama N., Furuhashi T. Mapping the parent austenite orientation reconstructed from the orientation of martensite by EBSD and its application to ausformed martensite // Acta Mater. 2010. V. 58. P. 6393–6403.
32. Гундырев В.М., Зельдович В.И., Счастливцев В.М. Кристаллографический анализ и механизм мартенситного превращения в сплавах железа // ФММ. 2020. Т. 121. С. 1045–1063.
33. Galindo-Nava E.I., Rivera-Díaz-del-Castillo P.E.J. A model for the microstructure behaviour and strength evolution in lath martensite // Acta Mater. 2015. V. 98. P. 81–93.
34. Nakada N., Ishibashi Y., Tsuchiyama T., Takaki S. Self-Stabilization of Untransformed Austenite by Hydrostatic Pressure via Martensitic Transformation // Acta Mater. 2016. V. 110. P. 95–102.
35. Воробьев Р.А., Дубинский В.Н., Евстифеева В.В. Влияние процессов самоотпуска и отпуска на механические характеристики и характер разрушения закаленной на воздухе низкоуглеродистой мартенситной стали // ФММ. 2019. Т. 120. С. 989–994.

36. *Dudko V., Belykov A., Kaibyshev R.* Evolution of lath substructure and internal stresses in a 9% Cr steel during creep // *ISI Int.* 2017. V. 57. P. 540–549.
37. *Однобокова М.В., Купелова А.Ю., Беляков А.Н., Кайбышев Р.О.* Механическое поведение и хрупко-вязкий переход в высокохромистой мартенситной стали // *ФММ.* 2016. Т. 117. С. 390–398.
38. *Inoue J., Sadeghi A., Koseki T.* Slip band formation at free surface of lath martensite in low carbon steel // *Acta Mater.* 2019. V. 165. P. 129–141.
39. *Briant C.L.* Role of carbides in tempered martensite embrittlement // *Mater. Sci. Techn.* 1989. V. 5. P. 138–147.
40. *Chatterjee A., Moitra A., Bhaduri A.K., Chakrabarti D., Mitra R.* Effect of heat treatment on ductile-brittle transition behaviour of 9Cr-1Mo steel // *Proc. Eng.* 2014. V. 86. P. 287–294.
41. *Handbook A.S.M.* Mechanical testing and evaluation // *ASM International.* 2000. V. 8. P. 416.
42. *Krauss G., Matlock D.K.* Effects of strain hardening and fine structure on strength and toughness of tempered martensite in carbon steels // *Le Journal de Physique IV.* 1995. V. 5. P. C8–51.
43. *Hanamura T., Yin F., Nagai K.* Ductile-Brittle Transition Temperature of Ultrafine Ferrite/Cementite Microstructure in a Low Carbon Steel Controlled by Effective Grain Size // *ISI Int.* 2004. V. 44. P. 610–617.
44. *Morris J.W.* On the Ductile-Brittle Transition in Lath Martensitic Steel // *ISI Int.* 2011. V. 51. P. 1569–1575.

Structure, Phase Composition and Mechanical Properties of a High-Strength Steel with Transition Carbide η -Fe₂C

Yu. I. Borisova^{1, 2, *}, R. V. Mishnev^{1, 2}, E. S. Tkachev^{1, 2}, T. V. Kniaziuk^{1, 3},
S. M. Gaidar¹, and R. O. Kaibyshev¹

¹*Russian State Agrarian University – Moscow Timiryazev Agricultural Academy (RSAU – MTAA), Moscow, 127434 Russia*

²*Belgorod State National Research University, Belgorod, 308015 Russia*

³*NRC “Kurchatov Institute” – CRISM “Prometey”, St. Petersburg, 191015 Russia*

*e-mail: borisova_yu@bsu.edu.ru

Abstract—The influence of quenching and tempering on the structure, phase composition and mechanical properties of high-strength Fe–0.34 C steel with 1.77 wt % Si is considered. The tempering at temperatures up to 500°C has virtually no effect on the structural characteristics of packet martensite formed during quenching. At tempering temperatures in the range of 200–400°C, the precipitation of transition η -carbide occurs, which leads to an increase in the yield strength to 1490 MPa and impact toughness to 35 J/cm². The determined temperature of the brittle-ductile transition after tempering at 200°C is about –50°C. A decrease in the impact toughness and a decrease in the proportion of ductile fracture with a decrease in the test temperature is accompanied by a transition from transgranular to intergranular fracture. The precipitation of cementite particles along the boundaries of laths and blocks is observed after tempering at 500°C. This leads to a decrease in the yield strength, while the impact toughness of the steel remains unchanged.

Keywords: high-strength steel, tempering, microstructure, carbides, mechanical properties, impact toughness, ductile-brittle transition

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 539.4

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ИТТРИЕМ И СКАНДИЕМ

© 2023 г. И. С. Сипатов^а, *, О. А. Королёв^а, Е. В. Игнатьева^а, Л. А. Маршук^а,
Б. Р. Гельчинский^а, А. А. Ремпель^а

^аИнститут металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

*e-mail: ivan.sipatov@gmail.com

Поступила в редакцию 11.05.2023 г.

После доработки 22.08.2023 г.

Принята к публикации 29.08.2023 г.

Представлены результаты исследования структуры и химического состава высокоэнтروпийных сплавов GdTbDyHoSc и GdTbDyHoY экваториального состава, которые рассматривают в качестве материалов для магнитных генераторов холода. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определены температуры солидуса и ликвидуса изучаемых сплавов. На основании этих данных выбран экспериментальный режим термоциклической обработки. Признаков разрушения сплавов после пяти циклов испытаний на термостойкость в режиме: выдержка 15 мин при 1073 К (~0.6 от температуры плавления) с последующей закалкой в воду комнатной температуры, не наблюдали. Установлено, что примененная термообработка привела к повышению твердости сплавов в 2–3 раза и снижению износостойкости в 4–40 раз в зависимости от состава сплавов и числа циклов термической обработки. Существенное изменение свойств сплавов связано с образованием оксидов типа $P3M_2O_3$ не только на поверхности сплавов, но и в их объеме, что обусловлено высокой химической активностью редкоземельных металлов. Представленные данные будут полезны для разработки режимов термической и термомеханической обработки изученных сплавов.

Ключевые слова: редкоземельный металл (РЗМ), высокоэнтропийный сплав (ВЭС), скандий, иттрий, ГПУ твердый раствор, твердость, износостойкость

DOI: 10.31857/S0015323023600788, **EDN:** GGUVPY

ВВЕДЕНИЕ

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) привлекают внимание исследователей благодаря наличию ряда уникальных свойств ВЭС: механических [1–3], электрических [4, 5] и магнитных [6, 7], водород сорбционных [8, 9]. При этом литые образцы ВЭС могут иметь сложный фазовый состав или состоять из твердого раствора с различной кристаллической структурой (ОЦК, ГЦК или иной). Если тугоплавким ВЭС на основе элементов V, Nb, Ta, W, Mo, которые преимущественно имеют ОЦК-структуру [1, 4, 5, 8, 9], и сравнительно легкоплавким ВЭС на основе металлов Cr, Mn, Fe, Co, Ni, имеющим обычно ГЦК структуру [3, 10–13], посвящено очень много работ, то изучению свойств ВЭС на основе редкоземельных металлов (РЗМ) относительно мало [6, 7]. Основное внимание к ВЭС на основе РЗМ обусловлено их магнитными свойствами. Сплавы на основе тяжелых магнитных лантаноидов Gd, Tb, Dy и Ho легко формируют ВЭС из-за близости основных кристаллохимических свойств этих элементов (радиус атома,

тип и параметры решетки, электроотрицательность), для которых критерии Юм–Розери заведомо выполняются.

В первых работах, посвященных изучению ВЭС на основе РЗМ, основное внимание уделялось их синтезу и изучению структуры [14, 15]: сплавы, синтезированные в дуговой или левитационной высокочастотной печах, имели экваториальный состав (GdTbDyHoY, GdTbDyLuY и GdTbDyTmLu) и преимущественно ГПУ решетку.

Затем фокус исследований ВЭС на основе РЗМ был смещен на определение их магнитных свойств [6, 7, 16]. В работе [7] изучалась серия сплавов с ГПУ решеткой GdTbHoEr, GdTbHoErLa, GdTbHoErLaY, имеющих экваториальный состав. Анализ показал, что первый из перечисленных сплавов при криогенных температурах демонстрирует самое высокое значение хладоемкости $924.48 \text{ Дж кг}^{-1}$ [7], а другие сплавы имели в 2–4 раза меньшие значения. Тем не менее это открывает перспективы создания высоко-эффективных магнитных генераторов холода на основе

подобных систем [7, 17]. Однако возникает вопрос о термической стабильности ВЭС на основе РЗМ. В условиях воздействия магнитным полем на сплав GdTbDyHoY выявили три различных фазовых состояния в диапазонах температур 300–75, 75–20 и 20–2 К [6]. В работе [17] изучены особенности кристаллизации эквиатомных ВЭС GdTbDyHoY и GdTbDyHoSc, описана их структура и термическая стабильность после 2 ч отжига в вакууме. Показано, что в сплавах, полученных в дуговой печи, основная фаза – это твердые растворы с ГПУ-решеткой. После отжига при температуре 1173 К в сплаве GdTbDyHoSc доля сложных оксидов типа $\text{R}_3\text{M}_2\text{O}_3$ увеличилась с 2–3 до 5 мас. %. В литом состоянии ВЭС GdTbDyHoY имел состав аналогичный сплаву GdTbDyHoSc, а после отжига представлял смесь фаз: твердые растворы ГПУ (пр. гр. $\text{P6}_3/\text{mmc}$) и ГЦК (пр. гр. $\text{Fm}\bar{3}m$), последний был отнесен к окислу типа $\text{R}_3\text{M}_2\text{O}_3$, и неизвестная фаза, их соотношение соответственно было 73, 25 и 2 мас. % [17].

Для многих сплавов добавление немагнитных элементов, а именно, скандия и иттрия приводит к существенному улучшению свойств. Малые добавки скандия к алюминиевым сплавам приводят к измельчению зерна и повышению пластичности, прочностных характеристик, а также улучшают коррозионную стойкость [18–21]. Введение иттрия в состав сплавов выполняют с целью улучшения их служебных характеристик: прочностных, фазовой стабильности, водородопроницаемости и коррозионной стойкости [21–25].

Как отмечено выше, сплавы GdTbDyHoSc и GdTbDyHoY эквиатомного состава (далее – РЗМ–Sc и РЗМ–Y соответственно) интересны своими магнитными свойствами, но из-за высокой химической активности металлов, входящих в состав сплавов, они могут быть использованы только для специальных задач, например, в изделиях для космических аппаратов. При этом изготовление массивных изделий из рассматриваемых сплавов маловероятно из-за их относительно высокой стоимости по сравнению с обычными материалами, а применение в форме тонких пластин или фольги более вероятно. Для оценки механических свойств (в частности пластичности сплавов с целью производства тонколистовых изделий) необходимы данные о твердости и микротвердости ВЭС. Данные о твердости материалов и износостойкости в условиях сухого трения могут быть полезны для оценки их надежности и долговечности. Для такой оценки и выбора режимов термомеханической обработки сплавов необходимы сведения об их температурах плавления ($T_{\text{пл}}$) и термостойкости. Настоящая работа служит своеобразным развитием исследований ВЭСов РЗМ–Sc и РЗМ–Y [17, 24, 26] с целью получения новых данных, необходимых для разра-

ботки режимов термической или термомеханической обработки данных сплавов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы сплавов РЗМ–Sc и РЗМ–Y массой около 20 г были получены из металлов чистотой $\geq 99.9\%$ в ходе дуговой плавки в инертной атмосфере (Ar с чистотой 99.993 об. %). Для гомогенизации образцы сплавов переплавляли 6 раз на плоской площадке медного водоохлаждаемого пода, в результате переплавов получали слитки схожие по форме с диском, диаметр и высота которых была соответственно до 25 и до 5 мм. Скорость охлаждения образцов (расплав-слиток) в диапазоне температур от 2700 до 950 К составляла около 250 К/с, затем скорость охлаждения снижалась в несколько раз. Образцы заданной формы для каждой из экспериментальных методик готовили с использованием отрезной машины IsoMet 5000 (Buehler), резку осуществляли алмазным диском в струе воды для предотвращения перегрева образца. Из-за высокой реакционной способности компонентов сплавов подготовку шлифов проводили с использованием глицерина в качестве смазочно-охлаждающей жидкости. Для шлифовки использовали SiC шкурки, а полировку производили на сукнах с добавлением водных алмазных суспензий зернистостью 9, 3 и 1 мкм. Микротвердость литых образцов измеряли на приборе Micromet-5103 (Buehler). Для металлографического анализа полученных образцов использовали оптический микроскоп Olympus GX-51 с программным обеспечением SIAMS 700 и сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss Evo, оснащенный приставкой для энергодисперсионного химического анализа (EDX). Содержание кислорода в образцах определяли с помощью анализатора ONH-2000 ELTRA.

Для выбора режима испытаний на термостойкость были определены температуры солидуса и ликвидуса с использованием дифференциального сканирующего калориметра (ДСК) STA 449C (Netzsch). ДСК был откалиброван по стандартным образцам (алюминий, золото, индий и серебро). Для измерений в потоке аргона (60 мл/мин) использовали образцы массой 20.1 ± 0.1 мг, а скорость нагрева в диапазоне температур от 300 до 1800 К составляла 10 К/мин.

Твердость литых образцов и образцов после каждого цикла испытаний ВЭС на термостойкость определяли методом Роквелла, используя твердомер TR 5006.

Испытания на термостойкость состояли из пяти циклов нагрев–выдержка–закалка. Режим теплосмен был следующим: образцы помещали в печь сопротивления, разогретую до 1073 К, после установления заданной температуры выдержива-

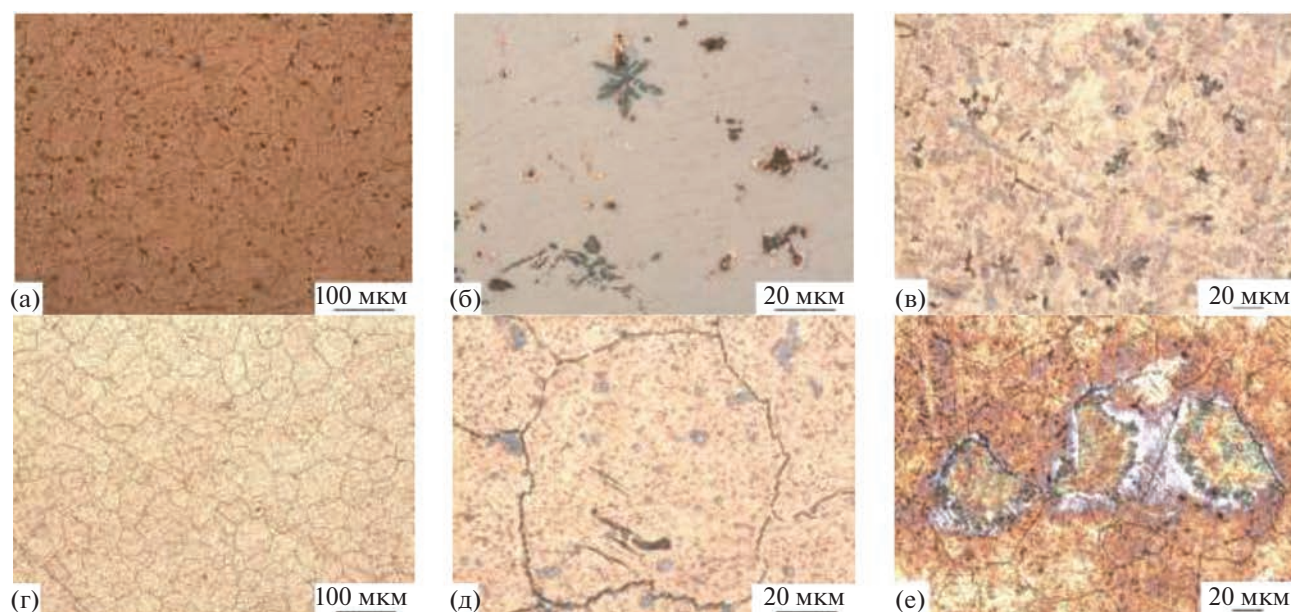


Рис. 1. Структура литых сплавов РЗМ–Sc (а, б – сразу после полировки, в – по прошествии нескольких часов после полировки) и РЗМ–Y (г – сразу после полировки, д, е – по прошествии нескольких часов после полировки). Оптическая микроскопия.

ли 15 мин и проводили закалку в воду, имеющую температуру 290 ± 2 К. После каждого цикла проводили замеры твердости, массы и осмотр на наличие признаков разрушения.

Для определения износостойкости использовали машину трения СМТ-1М модель 2070, испытания проводили по схеме неподвижный образец – жесткий вращающийся диск (контртело) [27]. В качестве эталонного образца использовали образец стали 20Х13 (DIN 1.4021), имевший значения твердости 35 HRC и плотности ($\rho_{\text{эталон}}$) 7.67 г см^{-3} . С учетом полученных результатов определяли значения относительной износостойкости (K) по формуле (1) [27], где $\langle \Delta m_{\text{эталон}} \rangle$, $\langle \Delta m_{\text{вэс}} \rangle$ – средне-арифметические значения потери массы эталонного образца и образца ВЭС, $N_{\text{эталон}}$, $N_{\text{вэс}}$ – количество оборотов ролика при испытаниях эталонного материала и ВЭС, $\rho_{\text{эталон}}$, $\rho_{\text{вэс}}$ – плотность эталонного материала и ВЭС, которая определялась аддитивно согласно [4, 28, 29]:

$$K = \frac{\langle \Delta m_{\text{эталон}} \rangle N_{\text{вэс}} \rho_{\text{вэс}}}{\langle \Delta m_{\text{вэс}} \rangle N_{\text{эталон}} \rho_{\text{эталон}}} \quad (1)$$

Контртело в форме диска для каждого образца было изготовлено из однородной цилиндрической заготовки диаметром 55 мм из стали марки ШХ15 (аналог DIN 1.3505). Все контртела были закалены в воду до твердости 62 HRC, затем поверхность торца шлифовкой-полировкой доводили до шероховатости $R_a = 2.0\text{--}2.5$ мкм. Испытания литых образцов и образцов после 5 теп-

лосмен на износостойкость проводили при следующих параметрах: скорость вращения контртела 200 об./мин, нагрузка на образец 200 Н, смазку не использовали. Время испытания на износостойкость составляло 1 ч, а взвешивание проводили каждые 15 мин на весах CAS MWP-150.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структура и температура плавления сплавов

Металлографический анализ структуры (рис. 1) позволил установить, что средний размер зерен в центральной части слитков обоих сплавов находится в диапазоне 50–70 мкм. Дополнительно было замечено, что отдельные зерна окисляются более существенно, чем другие (рис. 1 в, 1е) при прочих равных условиях подготовки и хранения. По прошествии непродолжительного времени (несколько часов на воздухе) на поверхности образцов появляются (рис. 1д) и затем разрастаются (рис. 1е, 1в) зоны с оксидной пленкой – серые пятна. Неоднородное окисление поверхности шлифов связано с различиями в кристаллографической ориентации зерен, а также с несовершенством структуры, обусловленным высокой скоростью охлаждения перегретых образцов сплавов в дуговой печи. Для снятия напряжений и снижения дефектности структуры обычно производят термо- или термомеханическую обработку сплавов с учетом данных об их температурах плавления.

По результатам ДСК-анализа установили, что температуры солидус и ликвидус для сплава

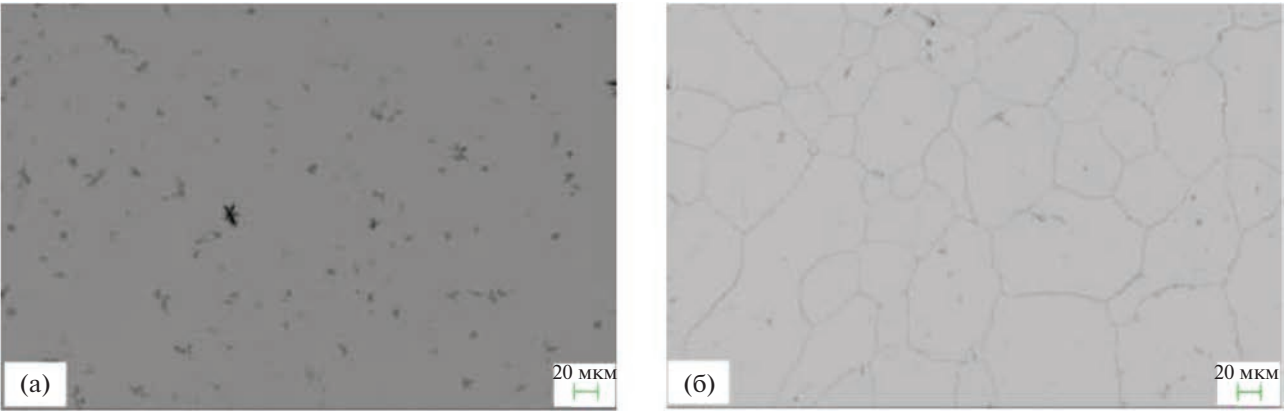


Рис. 2. Структура литых сплавов P3M–Sc (a) и P3M–Y (б), СЭМ.

P3M–Y имеют следующие значения 1710 ± 1 и 1761 ± 1 К, а для P3M–Sc соответственно – 1675 ± 1 и 1731 ± 1 К. Эти данные послужили основанием для выбора температуры испытаний на термостойкость. Хотя такие испытания проводят в широком интервале температур $(0.45–0.8) T_{пл}$ [30], было решено ограничиться значением $(\sim 0.6 T_{пл})$.

На изображениях (рис. 2), полученных в обратно отраженных электронах, структуры литых сплавов P3M–Sc и P3M–Y видно, что в матрице присутствует небольшое количество примесных фаз – твердых растворов Sc (дендритной формы) и Y (глобулярной формы) переменного состава, а также дефектов (темные участки изображений), в том числе в форме пластинчато-игольчатых выделений в сплаве P3M–Y. Выделения такой формы в сплаве GdTbDyLuY наблюдали также в работе [14] и связали с термическим напряжением, возникающим из-за режима охлаждения. Наличие небольшого количества примесных фаз согласуется с результатами рентгенофазового анализа сплавов P3M–Y и P3M–Sc [17]. Проведенный EDX анализ показал, что химический состав матрицы сплавов близок к номинальному, т.е. отклонение содержания элементов составляет ± 1 ат. %. В составе примесных фаз, которые в основном расположены вблизи или на границах зерен, наблюдалось повышенное содержание кислорода. Анализ EDX на границах зерен помимо кислорода позволил

обнаружить небольшое количество углерода. Измерения на анализаторе ONH-2000 показали, что содержание кислорода в обоих сплавах не превышает 0.3 мас. %.

Измерения показали, что значения микротвердости матрицы обоих сплавов достаточно близки друг к другу (табл. 1). Значения микротвердости, полученные на границе зерен, различаются почти в 2 раза, что не может быть объяснено лишь вытеснением кислорода на границы зерен.

Возможно, на границах в сплаве P3M–Y образуются соединения $P3M_2O_3$, как указано в работе [17]. Кроме того, упрочнение на границах может быть связано со значительными напряжениями, возникшими при быстрой кристаллизации, что подтверждается и видом границ зерен (рис. 1a, 1д). Определить истинные значения микротвердости твердых растворов Sc и Y в сплавах не удалось из-за малых размеров примесных фаз.

Микрофотографии поверхности сплавов в литом состоянии после вылеживания образцов в течение 1 нед. и после пяти теплосмен представлены на рис. 3. Из сравнения рис. 3a и 3б видно, что на поверхности сплава P3M–Sc образовался ярко выраженный слой (вероятно, оксидный) красного цвета, а у сплава P3M–Y лишь немного снизилась отражающая способность. При анализе микрофотографий существенного изменения формы

Таблица 1. Микротвердость литых сплавов, твердость сплавов до и после термоциклической обработки

Состав	Микротвердость, HV		Твердость, HRC			
	матрица	граница зерна	литой сплав	первая закалка	вторая закалка	последующие закалики
P3M–Y	149 ± 15	309 ± 30	20 ± 1	37 ± 3	37 ± 3	37 ± 3
P3M–Sc	157 ± 30	157 ± 60	21 ± 1	37 ± 3	52 ± 3	52 ± 3

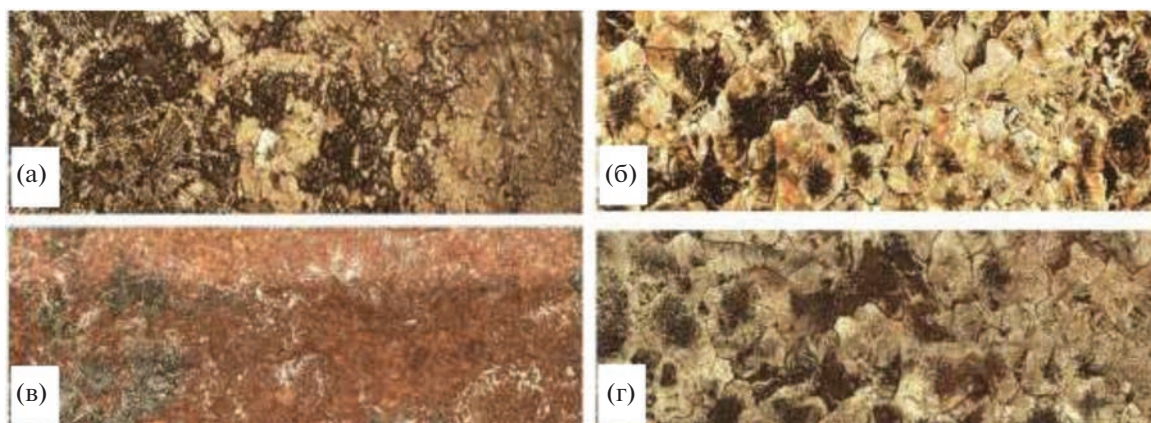


Рис. 3. Микрофотографии поверхности образцов: литого сплава P3M–Sc (а, б) и литого сплава P3M–Y (в, г); а, в – после вылеживания образцов в течение 1 нед; в, г – после испытаний на термостойкость.

и размеров зерна, а также признаков разрушения (трещин, сколов и других дефектов) сплавов выявлено не было.

Изменение массы образцов в ходе термоциклических испытаний представлено на рис. 4. По этим данным можно сделать вывод о том, что в отличие от сплава P3M–Sc, в сплаве P3M–Y после третьей теплосмены на поверхности образуется барьерный слой, препятствующий дальнейшему росту оксидной пленки.

Механические свойства

Твердость сплавов уже после первого отжига на воздухе с последующей закалкой увеличилась почти в 2 раза. При последующих четырех теплосменах твердость сплава P3M–Y оставалась постоянной, а для сплава P3M–Sc данный параметр

стал постоянным только после второго закаливания в воду (табл. 1).

На рис. 5 представлены графики потери массы образцов сплавов P3M–Sc и P3M–Y при испытаниях на износостойкость. По результатам взвешивания образцов до и после испытаний определяли среднеарифметические значения потери массы, которые и были использованы для расчетов по формуле (1).

При этом интересно отметить, что снижение массы литого сплава P3M–Y находилось на уровне данного параметра для эталонного образца 20 ± 5 мг, кроме первого 15-минутного отрезка испытаний, в котором потеря массы ВЭС была в 4 раза больше. У литого сплава P3M–Sc на первом этапе испытаний значения потери массы были на уровне 130 мг, а на последнем – 20 мг. Величины потери массы образцов ВЭС существенно

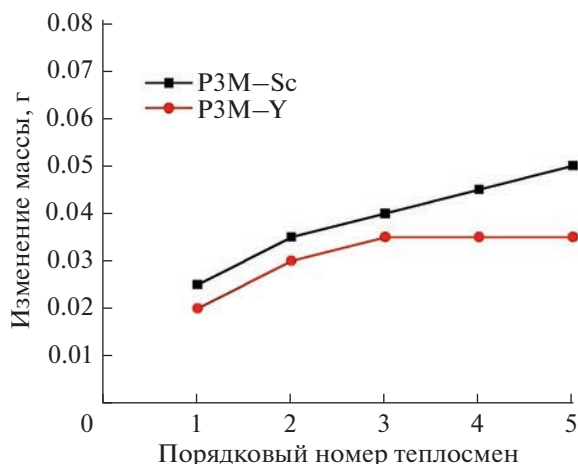


Рис. 4. Изменение массы образцов P3M–Sc и P3M–Y после закалки в воду в ходе термоциклических испытаний.

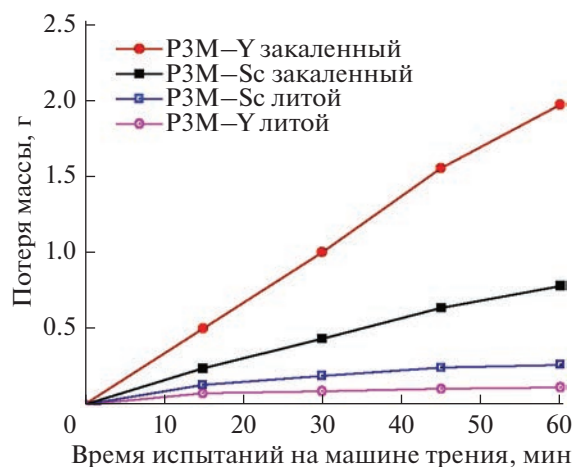


Рис. 5. Потеря массы образцов P3M–Sc и P3M–Y при испытаниях на износостойкость.

Таблица 2. Относительная износостойкость (K) образцов ВЭС

Сплав	Литой	После окончания термообработки	После окончания термообработки без учета первых 15 мин испытания на машине трения
P3M–Sc	0.097	0.287	0.423
P3M–Y	0.040	0.688	1.484

возросли после термообработки и стали слабо зависеть от времени испытаний. Данные о величинах относительной износостойкости для сплавов после термоциклической обработки представлены в табл. 2. Видно, что первые 15 мин испытаний оказывают существенное влияние на значение рассчитанного параметра, что может быть обусловлено наличием оксидного слоя на поверхности. Таким образом, износостойкость сплава P3M–Sc в литом состоянии и после термообработки отличается в 3–4 раза, а сплава P3M–Y – в 20–40 раз. Оксидный слой не удаляли перед испытаниями на машине трения, т.к. предполагали, что он будет удален вскоре после начала испытаний при притирке образец-контртело и не окажет существенного влияния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Высокоэнтронные сплавы GdTбDyHoSc и GdTбDyHoY эквиатного состава, полученные в дуговой печи в инертной атмосфере, состоят преимущественно из твердого раствора с ГПУ решеткой. Однако, не смотря на высокую скорость охлаждения, успевает образоваться некоторое количество мелких включений, твердых растворов богатых Sc или Y, имеющих соответственно дендритную и глобулярную форму. При этом быстрое охлаждение расплавленных в дуговой печи образцов ВЭС на основе P3M приводит к появлению дефектов структуры (пластинчато-игольчатые выделения, деформация границ зерен и сегрегация кислорода на них), что обычно негативно сказывается на свойствах сплавов. Для устранения таких дефектов обычно используют термическую или термомеханическую обработку сплавов.

В настоящей работе получены новые данные, которые могут быть применены для разработки режимов обработки ВЭС P3M–Sc и P3M–Y. Установлено, что величины температур солидуса и ликвидуса для изученных ВЭС близки к друг другу и для сплава P3M–Y составляют соответственно 1710 и 1761 К, а для P3M–Sc – 1675 и 1731 К. Эти данные послужили основанием для выбора температурного режима ($\sim 0.6T_{пл}$) последующих испытаний по термостойкости. Испытания показали, что оба сплава способны выдерживать, т.е.

не проявлять признаков разрушения, не менее 5 циклов теплосмен: 15 мин выдержка при 1073 К с последующей закалкой в воду температурой 298 К. Полный цикл термообработки не привел к увеличению размеров зерна, но обеспечил повышение твердости сплавов в 2 и 3 раза соответственно для сплавов P3M–Y и P3M–Sc по сравнению со значениями в литом состоянии. В работе также представлены данные об изменении массы образцов после каждой теплосмены и о результатах испытаний литых и термообработанных образцов на машине трения. По-видимому, существенный вклад в полученные результаты вносит наличие или отсутствие не только оксидного слоя на поверхности сплавов, но и окислов P3M в их объеме.

Рассмотренные сплавы ввиду их химического состава активно взаимодействуют с окружающей средой (воздух, вода), что необходимо учитывать при их получении, обработке, изготовлении изделий из них и последующем применении. В случае принятия решения об использовании рассмотренных сплавов, целесообразно предусматривать меры по нанесению на них защитных покрытий.

В работе использовано оборудование ЦКП “Урал-М”. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда 21-43-00015. Коллектив авторов выражает искреннюю благодарность с.н.с. ИМЕТ УрО РАН Быкову В.А. за проведенные исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moschetti M., Xu A., Schuh B., Hohenwarter A., Couzinié J.P., Kruzic J.J., Bhattacharyya D., Gludovatz B. On the room-temperature mechanical properties of an ion-irradiated TiZrNbHfTa refractory high entropy alloy // JOM. 2020. V. 72. P. 130–138.
2. Rogachev A.S. Structure, stability, and properties of high-entropy alloys // Phys. Met. Metallogr. 2020. V. 121. P. 733–764.
3. Salishchev G.A., Tikhonovsky M.A., Shaysultanov D.G., Stepanov N.D., Kuznetsov A.V., Kolodiy I.V., Tortika A.S., Senkov O.N. Effect of Mn and M on structure and mechanical properties of high-entropy alloys based on CoCrFeNi system // J. Alloys Compd. 2014. V. 591. P. 11–21.

4. *Uporov S.A., Ryltsev R.E., Sidorov V.A., Estemirova S.K., Sterkhov E.V., Balyakin I.A., Chchelkatchev N.M.* Pressure effects on electronic structure and electrical conductivity of TiZrHfNb high-entropy alloy // *Intermetallics*. 2022. V. 140. P. 107394.
5. *Ishizu N., Kitagawa J.* New high-entropy alloy superconductor $\text{Hf}_{21}\text{Nb}_{25}\text{Ti}_{15}\text{V}_{15}\text{Zr}_{24}$ // *Results Phys.* 2019. V. 13. P. 102275.
6. *Lužnik J., Koželj P., Vrtnik S., Jelen A., Jagličić Z., Meden A., Feuerbacher M., Dolinšek J.* Complex magnetism of Ho–Dy–Y–Gd–Tb hexagonal high-entropy alloy // *Phys. Rev. B – Condens. Matter. Mater. Phys.* 2015. V. 92. P. 224201.
7. *Lu S.F., Ma L., Wang J., Du Y.S., Li L., Zhao J.T., Rao G.H.* Effect of configuration entropy on magnetocaloric effect of rare earth high-entropy alloy // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 874. P. 159918.
8. *Sleiman S., Huot J.* Effect of particle size, pressure and temperature on the activation process of hydrogen absorption in TiVZrHfNb high entropy alloy // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 861. P. 158615.
9. *Nygård M.M., Ek G., Karlsson D., Sahlberg M., Sörby M.H., Hauback B.C.* Hydrogen storage in high-entropy alloys with varying degree of local lattice strain // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. P. 29140–29149.
10. *Uporov S., Bykov V., Pryanichnikov S., Shubin A., Uporova N.* Effect of synthesis route on structure and properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy // *Intermetallics*. 2017. V. 83. P. 1–8.
11. *Bracq G., Laurent-Brocq M., Perrière L., Pirès R., Joubert J.M., Guillot I.* The fcc solid solution stability in the Co–Cr–Fe–Mn–Ni multi-component system // *Acta Mater.* 2017. V. 128. P. 327–336.
12. *Sheikh S., Mao H., Guo S.* Predicting solid solubility in CoCrFeNiMx (M = 4d transition metal) high-entropy alloys // *J. Appl. Phys.* 2017. V. 121. P. 194903.
13. *Acet M.* Inducing strong magnetism in $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{20}$ high-entropy alloys by exploiting its anti-Invar property // *AIP Adv.* 2019. V. 9. P. 095037.
14. *Takeuchi A., Amiya K., Wada T., Yubuta K., Zhang W.* High-entropy alloys with a hexagonal close-packed structure designed by equi-atomic alloy strategy and binary phase diagrams // *JOM*. 2014. V. 66. P. 1984–1992.
15. *Feuerbacher M., Heidelmann M., Thomas C.* Hexagonal high-entropy alloys // *Mater. Res. Lett.* 2014. V. 3. P. 1–6.
16. *Jelen A., Jang J.H., Oh J., Kim H.J., Meden A., Vrtnik S., Feuerbacher M., Dolinšek J.* Nanostructure and local polymorphism in “ideal-like” rare-earths-based high-entropy alloys // *Mater. Charact.* 2021. V. 172. P. 110837.
17. *Упоров С.А., Эстемирова С.Х., Стерхов Е.В., Зайцева П.В., Скрыльник М.Ю., Шуняев К.Ю., Ремпель А.А.* Особенности кристаллизации, структуры и термической стабильности высокоэнтروпийных сплавов GdTbDyHoSc и GdTbDyHoY // *Расплавы*. 2022. № 5. С. 443–453.
18. *Popova E.A., Kotenkov P.V., Gilev I.O.* Formation of metastable aluminides in alloys of Al–Hf–Sc(Ti) systems // *Met. Sci. Heat Treat.* 2020. V. 61. P. 782–786.
19. *Dorin T., Ramajayam M., Vahid A., Langan T.* Fundamentals of aluminiummetallurgy. Chapter12 – Aluminiumscandium alloys / Elsevier Ltd. 2018. P. 439–494.
20. *Kaigorodova L.I., Rasposienko D.Y., Pushin V.G., Pilyugin V.P., Smirnov S.V.* Influence of severe plastic deformation on the structure and properties of Al–Li–Cu–Mg–Zr–Sc–Zn alloy // *The Physics of Metals and Metallography*. 2018. V. 119. № 2. P. 161–168.
21. *Udoeva L.Y., Chumarev V.M., Larionov A.V., Zhidovinoва S.V., Tyushnyakov S.N.* Influence of rare earth elements on the structural-phase state of Mo–Si–X (X = Sc, Y, Nd) in situ composites // *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2018. V. 9. P. 257–263.
22. *Da Silveira R.M.S., Guimarães A.V., De Melo C.H., Ribeiro R.M., Farina A.B., Malet L., De Almeida L.H., Araujo L.S.* Effect of yttrium addition on phase transformations in alloy 718 // *J. Mater. Res. Technol.* 2022. V. 18. P. 3283–3290.
23. *Oh J.Y., Ko W.S., Suh J.Y., Lee Y.S., Lee B.J., Yoon W.Y., Shim J.H.* Enhanced high temperature hydrogen permeation characteristics of V–Ni alloy membranes containing a trace amount of yttrium // *Scr. Mater.* 2016. V. 116. P. 122–126.
24. *Uporov S., Sterkhov E., Balyakin I.* Magnetocaloric effect in ScGdHfNb high-entropy alloy // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2022. V. 35. P. 1539–1545.
25. *Барков П.Ю., Хомутов М.Г., Главатских М.В., Поздняков А.В.* Влияние иттрия и циркония на структуру и свойства сплава Al–5Si–1.3Cu–0.5Mg // *Физика металлов и металловедение*. 2022. Т. 123. № 6. С. 637–642.
26. *Uporov S.A., Estemirova S.K., Sterkhov E.V., Balyakin I.A., Rempel A.A.* Magnetocaloric effect in ScGdTbDyHo high-entropy alloy: impact of synthesis route // *Intermetallics*. 2022. V. 151. P. 107678.
27. *ASTM G-77-17* Standard test method for ranking resistance of materials to sliding wear using block-on-ring wear test. 2017. P. 11.
28. *Gelchinski B.R., Balyakin I.A., Yuryev A.A., Rempel A.A.* High-entropy alloys: properties and prospects of application as protective coatings // *Russ. Chem. Rev.* 2022. V. 91. P. 248–253.
29. *Gorbachev I.I., Popov V.V., Katz-Demyanetz A., Eshed E.* Prediction of the phase composition of high entropy alloys based on Cr–Nb–Ti–V–Zr using the calphad method // *The Physics of Metals and Metallography*. 2019. V. 120. № 4. P. 378–386.
30. *Химушин Ф.Ф.* Жаропрочные стали и сплавы. М.: Металлургия, 1969. 752 с.

Mechanical Properties of High Entropy Alloys Based on Rare Earth Elements with Yttrium and Scandium

I. S. Sipatov^{1, *}, O. A. Korolev¹, E. V. Ignatieva¹, L. A. Marshuk¹,
B. R. Gelchinskiy¹, and A. A. Rempel¹

¹*Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620016 Russia*

**e-mail: ivan.sipatov@gmail.com*

Abstract—The high-entropy alloys GdTbDyHoSc and GdTbDyHoY having equiatomic composition are considered as promising materials for magnetic cold generators. The results of the alloys structure and chemical composition investigation are presented in this paper. The solidus and liquidus temperatures of the alloys under investigation were determined by the method of differential scanning calorimetry. Based on these data, an experimental mode of thermocyclic treatment was selected. There were no signs of alloys destruction after five cycles testing for heat resistance in the following regime: 15 min exposition at 1073 K (~0.6 of the melting temperature) and subsequent quenching in room temperature water. It was found that the applied heat treatment led to an increase in the hardness of the alloys by 2–3 times and a decrease in wear resistance by 4–40 times, depending on the composition of the alloys and the number of heat treatment cycles. A significant change in the properties of alloys is associated with the formation of oxides of the REM₂O₃ type not only on the surface of the alloys, but also in their volume, which is due to the high chemical activity of rare earth metals (REM). The presented data will be useful for the development of modes of thermal and thermomechanical processing of various alloys.

Keywords: rare-earth metal (REM), high entropy alloy (HEA), scandium, yttrium, hcp solid solution, hardness, wear resistance