

Том 125, Номер 2

ISSN 0015-3230

Февраль 2024



ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 125, номер 2, 2024

Электрические и магнитные свойства

Влияние механических напряжений на спектр сигнала намагничивания в аморфных микропроводах из сплавов на основе кобальта

С. А. Евстигнеева, О. Луценко, Т. Ю. Ганьжина, В. В. Мирошкина, Н. А. Юданов, М. А. Немирович, Л. В. Панина 123

Усиление экваториального магнитооптического эффекта Керра в кремнийникелевых нанорешетках с помощью резонансов Ми и поверхностных решеточных мод

К. А. Мамян, А. Ю. Фролов, В. В. Попов, А. А. Федянин 131

Изготовление субмикронных туннельных магниторезистивных контактов CoFeB/MgO/CoFeB с использованием резистивной маски HSQ/PMMA

И. А. Федотов, И. Ю. Пашенькин, Е. В. Скороходов, Н. С. Гусев 138

Особенности процессов намагничивания в закаленном состоянии лент аморфного сплава на основе кобальта

Н. А. Скулкина, Е. С. Некрасов, Ю. Д. Еремин, Н. В. Кузнецов 144

Контактная разность потенциалов в отсутствие тока через образец в режиме квантового эффекта холла в гетероструктуре InGaAs/InAlAs

С. В. Гудина, В. Н. Неверов, К. В. Туруткин, И. С. Васильевский, А. Н. Виниченко 153

Структура, фазовые превращения и диффузия

Изучение влияния малых добавок Sc и Zr на микроструктуру сплава Al–Mg–Si с избытком кремния при многоступенчатой термической обработке

Е. В. Арышенский, М. А. Лапшов, Д. Ю. Распосиенко, С. В. Коновалов, А. М. Дриц, В. В. Макаров 158

Капиллярное взаимодействие расплава меди с плотной и пористой MAX-фазой (Cr, Mn)₂AlC

С. Н. Жевненко, М. В. Горшенков 172

Особенности распада и механические свойства стареющего сплава Ti₄₉Ni₅₁ с эффектами памяти формы, подвергнутого термической обработке

Н. Н. Куранова, В. В. Макаров, В. Г. Пушин 183

Релаксация избыточного свободного объема фазового превращения на межфазной границе кристалла с расплавом

В. О. Есин 191

Морфология диссипативных структур, образующихся в процессе высокотемпературного синтеза соединения MgB₂

В. О. Есин 195

Фазовые переходы порядок–беспорядок в сплавах Fe₈₁Ga₁₉-RE (RE = Dy, Er, Tb, Yb) по данным дифракции нейтронов

А. М. Балагуров, Б. Ержанов, Б. Мухаметулы, Н. Ю. Самойлова, В. В. Палачева, С. В. Сумников, И. С. Головин 202

Особенности фазового состояния и структуры быстрозакалённого ферромагнитного сплава системы Mn–Al–Ga

А. С. Фортунa, Т. А. Морозова, Д. Ю. Карпенков, М. В. Горшенков

214

Влияние деформационно-термической обработки на структуру, электросопротивление и твердость сплава Al–4 %Cu–3 %Mn, полученного методом литья в электромагнитный кристаллизатор

Н. А. Белов, С. О. Черкасов, Н. О. Короткова, М. М. Мотков

221

Прочность и пластичность

Инициирование эффекта памяти формы с помощью облучения быстрыми нейтронами

*В. И. Бобровский, С. В. Афанасьев, В. И. Воронин, В. А. Казанцев,
Н. В. Катаева, В. Д. Пархоменко, Н. В. Проскурнина, В. В. Сагарадзе*

229

Анализ исследования поглощающих свойств многослойных композитных материалов на основе ABS-пластика с нитридом бора

Н. А. Коваленко, В. В. Тарнавич, Ю. О. Четвериков

236

Contents

Vol. 125, No. 2, 2024

Electrical and Magnetic Properties

Stress-dependent Magnetization Processes in Co based Amorphous Microwires

*S. A. Evstigneeva, O. Lutsenko, T. Y. Ganzhina, V. V. Miroshkina,
N. A. Yudanov, M. A. Nemirovich, L. V. Panina* 123

Transverse magneto-optical Kerr effect enhancement in Si–Ni nanogratings
by mie and surface lattice resonances

K. A. Mamian, A. Yu. Frolov, V. V. Popov, A. A. Fedyanin 131

Fabrication of submicron CoFeB/MgO/CoFeB magnetic tunnel junction
using a resistive mask HSQ/PMMA

I. A. Fedotov, I. Yu. Pashen'kin, E. V. Skorokhodov, N. S. Gusev 138

Magnetization processes features in the tapes of cobalt-based amorphous alloy

N. A. Skulkina, E. S. Nekrasov, Yu. D. Eremin, N. V. Kuznetsov 144

Contact potential difference in the absence of current through the sample
in the quantum hall effect regime in ingaas/inalas heterostructure

S. V. Gudina, V. N. Neverov, K. V. Turutkin, I. S. Vasil'evskii, A. N. Vinichenko 153

Structure, Phase Transformations, and Diffusion

Study of minor Sc and Zr additions effect on silicon rich Al–Mg–Si aluminum alloy
microstructure during Sc multistage thermal treatment

*E. V. Aryshenskii, M. A. Lapshov, D. Y. Rasposienko,
S. V. Konovalov, A. M. Drits, V. V. Makarov* 158

Capillary interaction of copper melt with dense and porous MAX phase (Cr, Mn)₂AlC 182

S. N. Zhevnenko, M. V. Gorshenkov 172

Decomposition features and mechanical properties of aging Ti₄₉Ni₅₁ alloy with shape memory
effects subjected to heat treatment

N. N. Kuranova, V. V. Makarov, V. G. Pushin 183

Relaxation of the Excess Free Volume of the Phase Transformation at the Interphase Boundary between
the Crystal and the Melt

V. O. Esin 191

Morphology of dissipative structures formed during the high-temperature synthesis of the MgB₂ compound

V. O. Esin 195

Order-disorder phase transitions in Fe₈₁Ga₁₉-RE alloys (RE = Dy, Er, Tb, Yb)
according to neutron diffraction data

*A. M. Balagurov, B. Yerzhanov, B. Mukhametuly, N. Yu. Samoylova,
V. V. Palacheva, S. V. Sumnikov, I. S. Golovin* 202

Features of Phase Composition and Structure of Rapidly Quenched Ferromagnetic Mn–Al–Ga Alloy

A. S. Fortuna, T. A. Morozova, D. Yu. Karpenkov, M. V. Gorshenkov 214

Influence of deformation and annealing on the structure, electrical resistance and hardness of the Al–4 %Cu–3 %Mn alloy casted in an electromagnetic crystallizer

N. A. Belov, S. O. Cherkasov, N. O. Korotkova, M. M. Motkov

221

Strength and Plasticity

Initiation of the Shape Memory Effect by Fast Neutron Irradiation

*V. I. Bobrovskii, S. V. Afanasyev, V. I. Voronin, V. A. Kazantsev,
N. V. Kataeva, V. D. Parkhomenko, N. V. Proskurnina, V. V. Sagaradze*

229

Investigation of the absorption properties of multilayer composites based on ABS-plastic with boron nitride

N. A. Kovalenko, V. V. Tarnavich, Y. O. Chetverikov

236

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.213.2:537.624.21

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА СПЕКТР СИГНАЛА НАМАГНИЧИВАНИЯ В АМОРФНЫХ МИКРОПРОВОДАХ ИЗ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА

© 2024 г. С. А. Евстигнеева^{a, b, *}, О. Луценко^{a, b}, Т. Ю. Ганьжина^a,

В. В. Мирошкина^c, Н. А. Юданов^a, М. А. Немирович^d, Л. В. Панина^{a, e}

^a Кафедра технологии материалов электроники, НИТУ МИСиС, Ленинский пр-т, 4, Москва, 119049 Россия

^b QLU, Российский квантовый центр, Большой бульвар, 50, стр. 1, Москва, 121205 Россия

^c Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”,
ул. Проф. Попова, 5, Санкт-Петербург, 197022 Россия

^d Лаборатория интеллектуальных сенсорных систем, Кафедра технологии материалов электроники,
НИТУ МИСиС, Ленинский пр-т, 4, Москва, 119049 Россия

^e Балтийский Федеральный Университет им. И. Канта, ул. Александра Невского, 14,
Калининград, 236041 Россия

* e-mail: svetlana_evstigneeva95@mail.ru

Поступила в редакцию 06.09.2023 г.

После доработки 06.10.2023 г.

Принята к публикации 31.10.2023 г.

Магнитомягкие материалы с высокой магнитной восприимчивостью в ответ на воздействие переменных магнитных полей генерируют в приемной катушке индукционное электрическое напряжение, спектр которого содержит высшие гармоники. Это обусловлено нелинейной зависимостью намагниченности от магнитного поля, и амплитуды высших гармоник дают значительный вклад в общий сигнал, если внешнее поле приводит к магнитному насыщению. В аморфных ферромагнетиках магнитная восприимчивость и поле насыщения в значительной степени определяются магнитоупругими взаимодействиями, соответственно, амплитуды высших гармоник должны зависеть от внешних механических напряжений. В данной работе исследуются процессы перемангничивания в аморфных микропроводах двух составов: $\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{B}_{11}\text{Si}_{10}\text{Cr}_3$ и $\text{Co}_{66.6}\text{Fe}_{4.28}\text{B}_{11.5}\text{Si}_{14.48}\text{Ni}_{1.44}\text{Mo}_{1.69}$ при воздействии внешних растягивающих напряжений. Для первого состава механические напряжения, превышающие некоторый предел (более 350 МПа), приводят к трансформации магнитного гистерезиса с бистабильного типа в наклонный. При этом наблюдается резкое изменение гармонического спектра. В микропроводах второго состава с изначально наклонной петлей, внешние напряжения вызывают монотонное увеличение угла наклона петли гистерезиса, т. е. уменьшение восприимчивости. В этом случае амплитуды высших гармоник претерпевают значительные изменения при небольших напряжениях, меньше 100 МПа. Результаты получены при перемангничивании образцов микропровода с помощью системы плоских катушек, что демонстрирует потенциал применения этих материалов в качестве беспроводных датчиков механических напряжений с дистанционным считыванием.

Ключевые слова: аморфные микропровода, магнитострикция, нелинейная намагниченность, спектр сигнала намагничивания, беспроводные сенсоры

DOI: 10.31857/S0015323024020019, **EDN:** YPWFQI

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время большое внимание уделяется созданию миниатюрных магнитных материалов для использования в качестве меток, датчиков механических напряжений и температуры с дистанционным считыванием [1]. Особенно перспективным является разработка сенсорных элементов на основе нелинейных магнитных динамических свойств [2]. Сильная нелинейность

поведения намагниченности наблюдается в аморфных ферромагнитных микропроводах, которые обладают эффектом магнитной бистабильности [3–8]. В таких материалах реализуются только два магнитных состояния с намагниченностью $\pm M_s$, причем переход между этими состояниями происходит скачком при определенном значении внешнего магнитного поля (известного как поле переключения H_{sw}). Это обусловлено домен-

ной структурой с одним центральным доменом с осевой намагниченностью и поверхностными доменами с радиальной или циркулярной намагниченностью. Значение H_{sw} зависит от условий возбуждения, температуры, механических напряжений, и других внешних факторов. Однако если основной механизм переключения намагниченности связан с зарождением домена с противоположной намагниченностью и его быстрого распространения вдоль микропровода, то H_{sw} определяется балансом энергии доменной стенки и магнитостатической энергии [9–12]. Поэтому значение H_{sw} зависит от энергии доменной стенки и пропорционально $\sqrt{K}$, где K – константа магнитной анизотропии. В аморфных материалах значительный вклад в магнитную анизотропию дает магнитоупругое взаимодействие, т. е. константа анизотропии определяется значением магнитострикции и механическими напряжениями σ . В ряде работ было предложено использовать изменение поля переключения для дистанционного измерения внутренних напряжений на поверхности или внутри материалов [3–6]. Поскольку при перемагничивании генерируется узкий сигнал напряжения, значение H_{sw} определяется по положению максимума относительно сигнала возбуждения. Дистанционный метод измерения поля переключения также было предложено использовать для локального измерения температуры вблизи имплантатов [7, 8]. Для этого используются микропровода из сплавов с низкой температурой Кюри, поскольку все магнитные параметры претерпевают резкое изменение вблизи этой температуры.

С другой стороны, магнитомягкие материалы с высокой магнитной восприимчивостью при намагничивании переменным магнитным полем могут генерировать в системе приемных катушек сигналы напряжения с большим вкладом от высших гармоник. Это обусловлено наличием сильной нелинейности в области выхода намагниченности на насыщение, когда восприимчивость резко уменьшается до нуля. Следует отметить, что спектральные методы исследования являются универсальными для нелинейных систем. В случае магнитных систем специфика определяется методом контроля нелинейных свойств с помощью внешних факторов, например, магнитного поля.

Детектирование высших гармоник возможно с высокой точностью с использованием селективных усилителей (lock-in techniques). Недавно этот принцип был предложен для детектирования магнитных наночастиц, используемых в магнитной томографии, и в качестве биомаркеров [13, 14]. Амплитуды гармонического спектра в данном случае также определяются значением маг-

нитной анизотропии, и могут в значительной степени зависеть от внешних факторов.

В данной работе исследуются процессы перемагничивания в аморфных микропроводах из сплавов на основе Со при воздействии внешних растягивающих напряжений, которые могут вызывать трансформацию магнитного гистерезиса с бистабильного типа в наклонный, что обусловлено зависимостью константы магнитострикции от напряжений. При этом наблюдается значительное изменение гармонического спектра. Для сравнения исследуются также спектральные характеристики намагниченности в микропроводах с изначально наклонной петлей, в которых внешние напряжения приводят только к увеличению циркулярной анизотропии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Проведены исследования аморфных микропроводов в стеклянной оболочке двух составов: $\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{B}_{11}\text{Si}_{10}\text{Cr}_3$ (отношение общего диаметра к диаметру металлического сердечника: $D/d = 29/25$ мкм, образец № 1) и $\text{Co}_{66.6}\text{Fe}_{4.28}\text{B}_{11.51}\text{Si}_{14.48}\text{Ni}_{1.44}\text{Mo}_{1.69}$ ($D/d = 35/25$ мкм, образец № 2). Микропровода получены методом Улитовского–Тейлора [15]. Для этих сплавов характерна небольшая и отрицательная константа магнитострикции порядка 10^{-7} [16–18].

Петли гистерезиса под нагрузкой были определены из индукционных измерений. В установке использованы две дифференциальные катушки с внутренним диаметром 3 мм. Поле намагничивания имело частоту 500 Гц и амплитуду 1000 А/м. Полученный сигнал электрического напряжения оцифровывали и выполняли численное интегрирование для восстановления петель гистерезиса.

Для образцов с аксиальной намагниченностью проведено исследование динамики доменной границы (ДГ). Для этого измеряли скорость движения ДГ вдоль оси микропровода, а также исследовали сигнал электрического напряжения, индуцируемый в детектирующей катушке при движении ДГ. Исследования проводили по методу Сикстуса–Тонкса [19]. Микропровод длиной 10 см помещали в соленоид, создающий однородное магнитное поле амплитудой до 2000 А/м и частотой до 1 кГц. Использовали 4 детектирующие катушки, с помощью которых регистрировали индуцированный сигнал при прохождении доменной границы.

При всех измерениях растягивающие напряжения прикладывали к одному концу микропровода путем подвешивания груза. Внутренние механические напряжения в микропроводе определяли с учетом разных значений модулей Юнга для металла и стекла [20].

Для исследования возможности практического применения микропроводов в качестве сенсорных элементов с бесконтактным опросом была разработана система плоских катушек (рис. 1), с помощью которых можно было дистанционно перемагничивать провод и регистрировать индуцированный сигнал электрического напряжения. Система плоских катушек состоит из двух пар последовательно соединенных катушек. Катушки намагничивания включены в одном направлении, что позволяет получить максимальное магнитное поле при заданном токе. Детектирующие катушки включены встречно друг другу для компенсации ЭДС, наведенной намагничивающими катушками, поскольку их расположение асимметрично. Поскольку расположение образца асимметрично относительно системы катушек, наведенное ЭДС в приемных катушках будет различным, и их разница регистрируется измерительным прибором. Схемы включения представлены на рис. 1б, в. Плоская катушка представляет собой плату из текстолита ($100 \times 100 \times 2$ мм) с нанесенными на нее круговыми проводящими микрополосками. Характеристики намагничивающей (внешней) катушки (индуктивность 120 мкГн): 17 витков, диаметр внешнего витка 100 мм. Характеристики детектирующей (внутренней) катушки: 21 виток, диаметр последнего витка 60 мм. При изготовлении печатных плат с катушками использовали классический метод промышленного изготовления по 4-му классу точности с толщиной фольги 18 мкм. Изготовление плоских катушек по технологии печатных плат позволяет получить минимальную непосредственно наведенную ЭДС за счёт высокой точности расположения витков друг относительно друга (погрешность менее 0.08 мм).

С помощью датчиков Холла (магнитометр АТЕ-8702, размер чувствительной области измерительного щупа порядка 1 мм, разрешение по полю 0.01 мТ) было измерено магнитное поле, генерируемое внешней катушкой с шагом 2 мм. На рис. 2 представлено распределение z -компоненты поля (перпендикулярно плоскости катушки) в плоскости x – z для тока 1 А. В центре катушки наблюдается незначительное изменение поля на уровне 330 А/м с увеличением расстояния от плоскости до 7 мм.

При дальнейшем удалении от плоскости катушки магнитное поле уменьшается с градиентом порядка 55 А/м/мм. Микропровод длиной 30 мм располагали перпендикулярно плоскости катушки приблизительно в центре, один конец закрепляли на поверхности платы, к другому подвешивали груз. Сигнал с детектирующих катушек поступал на синхронный усилитель (lock-in amplifier SR830). Для дополнительной визу-

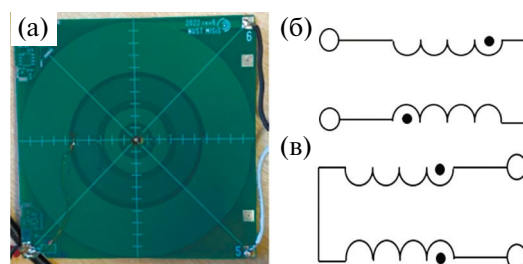


Рис. 1. Фотография плоской катушки (а); схемы включения намагничивающих и детектирующих катушек соответственно (б, в).

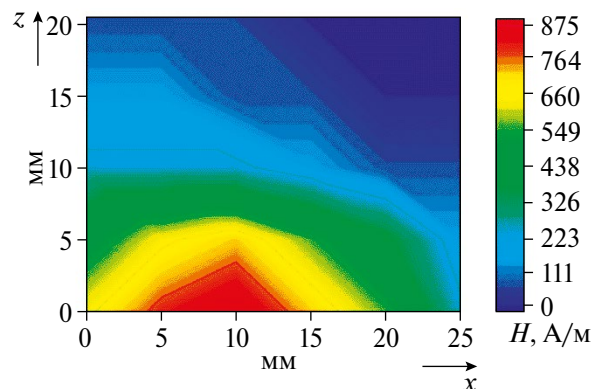


Рис. 2. Распределение z -компоненты магнитного поля, создаваемого намагничивающими катушками при величине тока в 1 А. Ось x – в плоскости катушки, ось z – перпендикулярно плоскости.

ализации считываемого сигнала использовали осциллограф, подключенный к выходу “Monitor” синхронного усилителя. В качестве источника опорного сигнала использовали внешний генератор переменного сигнала, при помощи которого генерировали магнитное поле. Регистрацию амплитуд гармоник и фазы сигнала производили в режиме автоматического сдвига фазы опорного сигнала так, чтобы измеряемая фаза сигнала была равна 0° . Это делается путем вычитания текущего измеренного значения из фазы опорного сигнала.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И АНАЛИЗ

Петли магнитного гистерезиса. На рис. 3 представлены петли гистерезиса для исследуемых образцов и их изменение под действием растягивающих напряжений. В отсутствие механических напряжений образец № 1 (рис. 3а) имеет прямоугольную петлю гистерезиса с низкой коэрцитивной силой $H_c = 35$ А/м, т. е. легкая ось намагничивания направлена вдоль оси провода. Под воздействием механических напряжений $\sigma_{сх} < 390$ МПа прямоугольная форма сохраняется с небольшими вариациями в значениях H_c . При более высоких напряжениях петля начинает наклоняться, что свидетельствует об изменении оси

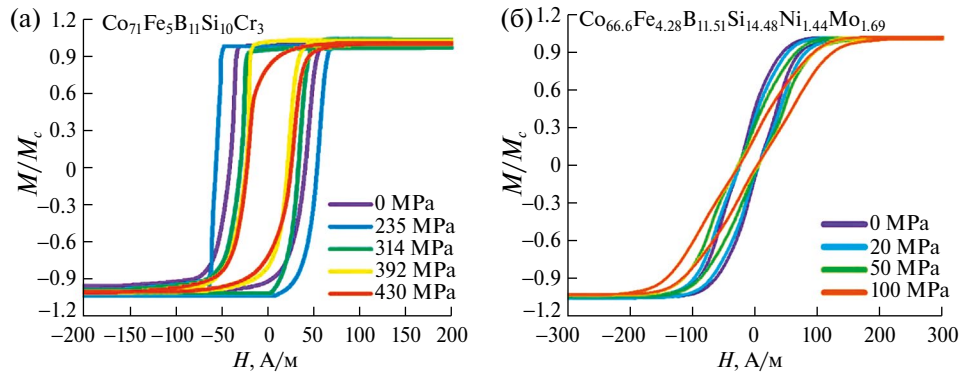


Рис. 3. Петли магнитного гистерезиса микропроводов составов $\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{B}_{11}\text{Si}_{10}\text{Cr}_3$ (образец № 1 – а) и $\text{Co}_{66.6}\text{Fe}_{4.28}\text{B}_{11.51}\text{Si}_{14.48}\text{Ni}_{1.44}\text{Mo}_{1.69}$ (образец № 2 – б) для различных внешних напряжений.

легкого намагничивания. Образец № 2 (рис. 3б) имеет наклонную петлю гистерезиса, характерную для микропроводов из сплавов на основе Со с отрицательной магнитоstriction и циркулярным направлением легкого намагничивания. Внешние напряжения увеличивают угол наклона, т. е. происходит увеличение циркулярной анизотропии. Из наклонной петли гистерезиса можно оценить эффективное поле анизотропии H_K , значение которого увеличивается от 70 А/м до 200 А/м при $\sigma_{\text{ex}} = 100$ МПа.

Особенности поведения намагниченности при воздействии механических напряжений обусловлены изменением энергии анизотропии E_m :

$$E_m = E_{\text{cr}} + E_{\text{me}}; \quad (1)$$

$$E_{\text{cr}} = -K_{\text{cr}}(\mathbf{n}_k \cdot \mathbf{m})^2, \quad (2)$$

$$E_{\text{me}} = -\frac{3}{2}\lambda_s(\hat{\sigma}\mathbf{m}) \cdot \mathbf{m}.$$

В уравнении (2) K_{cr} и $\mathbf{n}_k$ соответствуют величине и направлению усредненной магнитокристаллической анизотропии, $\mathbf{m} = \frac{\mathbf{M}}{M_s}$ – нормированный вектор намагниченности, λ_s – константа магнитоstriction насыщения, σ – тензор механических напряжений, который включает внутренние σ_{in} и внешние σ_{ex} напряжения. Для сплавов на основе Со характерна отрицательная магнитоstriction, поэтому E_{me} при наличии растягивающих напряжений имеет минимум при циркулярном направлении намагниченности.

Это объясняет поведение намагниченности в микропроводе второго состава. Для первого образца бистабильный тип петли гистерезиса возможен связан с влиянием E_{cr} . Однако по мере увеличения растягивающего напряжения σ_{ex} увеличивается вклад E_{me} , что приводит к наклону петли. Усиление влияния внешнего напряжения также связано с зависимостью λ_s от σ_{ex} [21]:

$$\lambda_s = \lambda_{s0} - B(\sigma_{\text{in}} + \sigma_{\text{ex}}). \quad (3)$$

В уравнении (3) параметр $B > 0$, что также усиливает циркулярную анизотропию.

Движение доменной границы. В образце с магнитной бистабильностью возможно наблюдение движения уединенной доменной границы.

Скорость V ДГ линейно зависит от внешнего поля, как видно из рис. 4, и может быть представлена в виде:

$$V = S(H - H_0). \quad (4)$$

В уравнении (4) S – подвижность ДГ. Ее величина слабо зависит от частоты изменения магнитного поля, но резко возрастает под действием растягивающих напряжений. Однако при напряжениях порядка 350 МПа индуктивный сигнал в детектирующих катушках становится нерегулярным и плохо различимым на фоне шумов. Т. е. при больших напряжениях доменная граница не

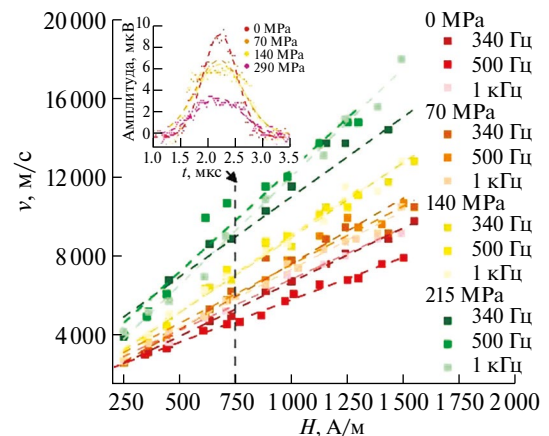


Рис. 4. Скорость распространения ДГ вдоль оси микропровода состава $\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{B}_{11}\text{Si}_{10}\text{Cr}_3$ (образец № 1) как функция магнитного поля для различных значений приложенных напряжений. Данные приведены для нескольких частот магнитного поля (340, 500, 1000 Гц). Вставка показывает форму индуцированного сигнала в одной из детектирующих катушек при поле 750 А/м и частоте 500 Гц.

формируется, что согласуется с изменением петли гистерезиса. Увеличение скорости обусловлено уменьшением эффективной анизотропии в осевом направлении

$$K_{\text{ef}} = K_{\text{cr}} - \frac{3}{2} |\lambda_s| (\sigma_{\text{in}} + \sigma_{\text{ex}}). \quad (5)$$

Действительно, мобильность определяется процессами релаксации, которые включают потери на токи Фуко и спиновую релаксацию [22, 23]. Оба фактора зависят от энергии ДГ $\epsilon = 4\sqrt{K_{\text{ef}}A}$, где A — константа неоднородного обмена. Т. е. энергия ДГ уменьшается с уменьшением параметра анизотропии. При этом мобильность $S_{n, \text{sr}}$ для нормальной компоненты скорости, ограниченная спиновой релаксацией, увеличивается обратно пропорционально ϵ [23]:

$$S_{n, \text{sr}} = \frac{4A\gamma}{\alpha\epsilon}. \quad (6)$$

В уравнении (6) γ — гиромагнитное отношение, α — спин-релаксационный параметр. Был исследован также спектр сигнала, генерируемого в детектирующих катушках движущейся ДГ. Форма сигнала показана на вставке к рис. 4. Видно, что при увеличении напряжений сигнал уширяется, а амплитуда падает. Это может быть обусловлено уменьшением области, где существует домен с осевой намагниченностью. Соответственно, амплитуды высших гармоник такого сигнала уменьшаются при воздействии механических напряжений, как показано на рис. 5. Между тем форма петли гистерезиса при таких напряжениях практически не меняется.

Спектральные характеристики при намагничивании плоской катушкой. Для практических применений интересно проанализировать, как меняется спектр сигнала под действием механи-

ческих напряжений при намагничивании образцов микропровода с помощью плоской катушки. Спектральные характеристики зависят от амплитуды поля намагничивания, как показано на рис. 6 для образца № 1.

Видно, что амплитуды гармоник изменяются немонотонно с увеличением их номера, что характерно для наклонной петли гистерезиса с выходом на насыщение.

При увеличении амплитуды поля значительные изменения в спектре при воздействии механических напряжений возникают для более высоких гармоник. Однако при любых условиях не наблюдается изменений амплитуд гармоник при напряжениях меньше 250 МПа, т. е. когда форма петель гистерезиса не изменяется. При более высоких напряжениях можно добиться изменения амплитуд некоторых гармоник более 100 % (рис. 6б, г). Следует отметить, что такие зависимости амплитуд гармоник от механических напряжений наблюдаются даже для нормированных амплитуд, в частности, на амплитуду 3-ей гармоники. Для практических приложений это позволит избежать влияния различных конструктивных факторов.

Для образца № 2 (рис. 7) наблюдается резкое уменьшение амплитуд высших гармоник при воздействии небольших механических напряжений до 50 МПа. При дальнейшем увеличении механических напряжений эти изменения становятся незначительными. Это объясняется тем, что эффективное поле магнитной анизотропии увеличивается, что приводит к уменьшению магнитной проницаемости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Миниатюрные магнитомягкие материалы с определенным типом магнитной нелинейности интересны для использования в качестве беспроводных датчиков с дистанционным опросом. Одними из таких материалов являются аморфные ферромагнитные микропровода, которые обладают эффектом магнитной бистабильности или высокой магнитной восприимчивостью. При воздействии переменных магнитных полей частотой f_0 намагниченность изменяется таким образом, что индуцированный сигнал электрического напряжения содержит высшие гармоники nf_0 , амплитуды которых могут изменяться под воздействием механических напряжений. В аморфных ферромагнетиках это обусловлено определяющим вкладом магнитоупругих взаимодействий в магнитную анизотропию.

В данной работе были исследованы процессы перемагничивания при воздействии внешних растягивающих напряжений в аморфных

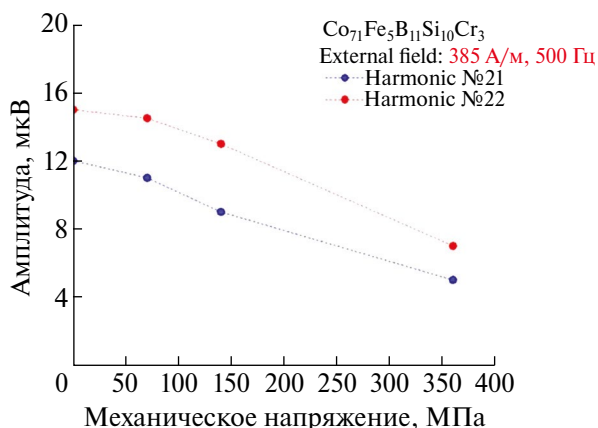


Рис. 5. Зависимость амплитуды высших гармоник (№ 21, 23) от механических напряжений для сигнала, индуцированного движущейся ДГ в поле 385 А/м (частота — 500 Гц).

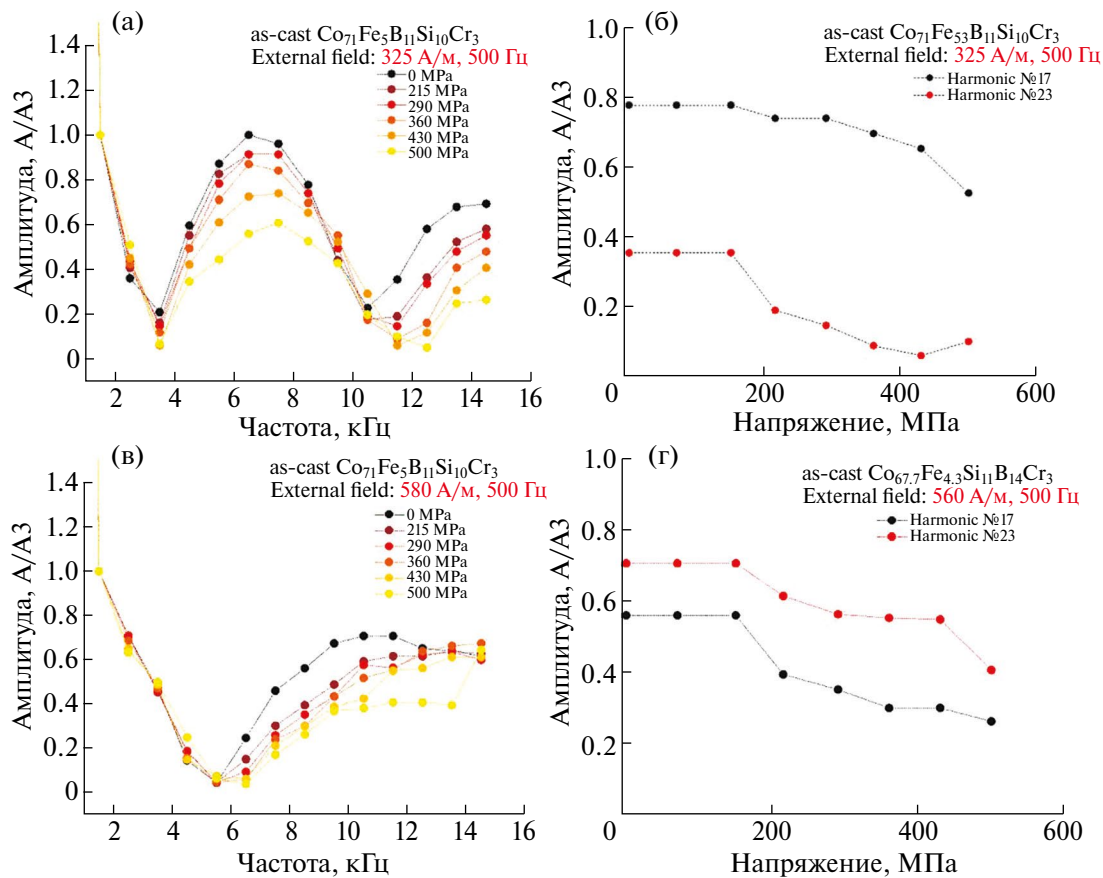


Рис. 6. Спектральные характеристики микропровода состава $\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{B}_{11}\text{Si}_{10}\text{Cr}_3$ (образец № 1) при намагничивании плоской катушкой, создающей различную величину магнитного поля в центре катушки: (а), (б) – 325 А/м, (в), (г) – 580 А/м для различных величин приложенных напряжений. На рисунках (б) и (г) представлены зависимости от механических напряжений для конкретных гармоник № 17 и 23. Частота поля 500 Гц. Представлены нормализованные амплитуды на величину 3-й гармоники (A/A3).

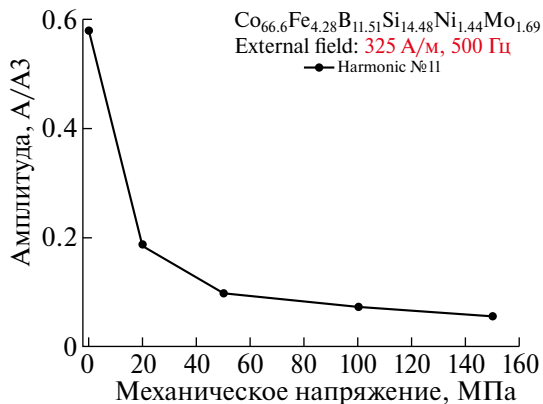


Рис. 7. Зависимость амплитуды гармоники № 11 от механических напряжений для микропровода состава $\text{Co}_{66.6}\text{Fe}_{4.28}\text{B}_{11.51}\text{Si}_{14.48}\text{Ni}_{1.44}\text{Mo}_{1.69}$ при намагничивании плоской катушкой, создающей величину поля в центре катушки 325 А/м, частота 500 Гц. Представлены нормализованные амплитуды на величину 3-й гармоники (A/A3).

микропроводах двух составов: $\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{B}_{11}\text{Si}_{10}\text{Cr}_3$ и $\text{Co}_{66.6}\text{Fe}_{4.28}\text{B}_{11.51}\text{Si}_{14.48}\text{Ni}_{1.44}\text{Mo}_{1.69}$, которые имели различный тип легкого намагничивания: осевой и циркулярный, соответственно.

Для первого состава механические напряжения, превышающие некоторый предел (порядка 350 МПа), приводят к трансформации магнитной анизотропии, что обусловлено зависимостью константы магнитострикции от напряжений. При этом наблюдается резкое изменение гармонического спектра.

В микропроводах второго состава с изначально наклонной петлей гистерезиса, внешние напряжения вызывают монотонное увеличение циркулярной анизотропии и угла наклона петли гистерезиса. В этом случае амплитуды высших гармоник претерпевают значительные изменения при воздействии относительно небольших напряжений (меньше 100 МПа).

Спектральные зависимости были получены при намагничивании микропровода и детектировании индукционного сигнала с помощью системы плоских катушек, что демонстрирует возможность дистанционных измерений. Однако в практических применениях расположение микропровода по отношению к плоскости катушки может быть другим, например, параллельным. Это потребует как изменения конфигурации системы кату-

шек, так и улучшения соотношения сигнал/шум. Одним из решений может быть размещение прецизионного предусилителя сигнала непосредственно на печатной плате плоских катушек.

Исследования были поддержаны НИТУ МИСиС в рамках программы “Приоритет 2030” (проект К6–2022–043).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Keat G. Ong, Maggie Paulose Craig A. Grime. A Wireless, Passive, Magnetically-soft Harmonic Sensor for Monitoring Sodium Hypochlorite Concentrations in Water // *Sensors*. 2003. V. 3. P. 11–18.
2. Baglio S., Member S., Bulsara A.R., Andò B., La Malfa S., Marletta V., Trigona C., Longhini P., Kho A., In V., Neff J.D., Anderson G.W., Obra C.C., Meadows B.K., Palacios A. Exploiting Nonlinear Dynamics in Novel Measurement Strategies and Devices: From Theory to Experiments and Applications // *IEEE Trans. Instr. Measurement*. 2011. V. 60. No. 3. P. 667–695.
3. Praslicka D., Blazek J., Smelko M., Hudak Jozef Cverha A., Mikita I., Varga R., Zhukov A. Possibilities of measuring stress and health monitoring in materials using contact-less sensor based on magnetic microwires // *IEEE Trans. Magn.* 2013. V. 49. P. 128–131.
4. Churyukanova M., Kaloshkin S., Shuvaeva E., Stepashkin A., Zhdanova M., Aronin A., Aksenov O., Arakelov P., Zhukova V., Zhukov A. Non-contact method for stress monitoring based on stress dependence of magnetic properties of Fe-based microwires // *J. Alloys Compounds*. 2018. V. 748. P. 199–205.
5. Zhukov A., Corte-Leon P., Gonzalez-Legarreta L., Ipatov M., Blanco J.M., Gonzalez A., Zhukova V. Advanced functional magnetic microwires for technological applications // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2022. V. 55. P. 253003.
6. Kozejova D., Varga R. Bistable magnetic microwire for contactless sensor of intracranial pressure // *J. Magn. Magn. Mater.* 2023. V. 569. No. 170473.
7. Hudák R., Varga R., Živčák J., Hudák J., Blažek J., Praslička D. Application of magnetic microwires in titanium implants—Conception of intelligent sensoric implant / *Aspects of Computational Intelligence: Theory and Applications*. Springer-Verlag, 2013. V. 2. P. 413–434.
8. Hudak R., Polacek I., Klein P., Sabol R., Varga R., Zivcak J., Vazquez M. Nanocrystalline magnetic glass-coated microwires using the effect of superparamagnetism are usable as temperature sensors in biomedical applications // *IEEE Trans. Magn.* 2017. V. 53. P. 1–4.
9. Sabol R., Varga R., Hudak J., Blazek J., Praslicka D., Vojtanik P., Badini G., Vazquez M. Stress dependence of the switching field in glass-coated microwires with positive magnetostriction // *J. Magn. Magn. Mater.* 2013. V. 325. P. 141–143.
10. Sabol R., Rovnak M., Klein P., Vazquez M., Varga R. Mechanical Stress Dependence of the Switching Field in Amorphous Microwires // *IEEE Trans. Magn.* 2015. V. 51. P. 1–4.
11. Vazquez M., Gomez-Polo C., Chen C.D.-X. Switching mechanism and domain structure of bistable amorphous wires // *IEEE Trans. Magn.* 1992. P. 3147–3149.
12. Aragonese P., Blanco J.M., Dominguez L., González J., Zhukov A., Vázquez M. The stress dependence of the switching field in glass-coated amorphous microwires // *J. Phys. D Appl. Phys.* 1998. V. 31. P. 3040–3045.
13. Gleich B., Weizenecker J. Tomographic imaging using the nonlinear response of magnetic particles // *Nature*. 2005. V. 435. P. 1214–1217.
14. Wu L.C., Zhang Y., Steinberg G., Qu H., Huang S., Cheng M., Bliss T., Du F., Rao J., Song G., Pisani L., Doyle T., Conolly S., Krishnan K., Grant G., Wintermark M.A. A Review of Magnetic Particle Imaging and Perspectives on Neuroimaging // *Am. J. Neuroradiol.* 2019. V. 40. P. 206–212.
15. Chiriac H., Óvári T.A. Amorphous glass-covered magnetic wires: preparation, properties, applications // *Prog. Mater. Sci.* 1996. V. 40. P. 333–407.
16. Zhukov A., Chichay K., Talaat A., Rodionova V., Blanco J.M., Ipatov M., Zhukova V. Manipulation of magnetic properties of glass-coated microwires by annealing // *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. V. 383. P. 232–236.
17. Zhukov A., Churyukanova M., Kaloshkin S., Sudarchikova V., Gudoshnikov S., Ipatov M., Talaat A., Blanco J.M., and Zhukova V. Magnetostriction of Co-Fe-based amorphous soft magnetic microwires // *J. Electron. Mater.* 2016. V. 45. P. 226–234.
18. Nematov M.G., Baraban I., Yudanov N.A., Rodionova V., Qin F.X., Peng H.X., Panina L.V. Evolution of the magnetic anisotropy and magnetostriction in Co-based amorphous alloys microwires due to current annealing and stress-sensory applications // *J. Alloys Compounds*. 2020. V. 837. P. 155584.
19. Hudak J., Blazek J., Cverha A., Gonda P., Varga R. Improved Sixtus–Tonks method for sensing the domain wall propagation direction // *Sensors and Actuators A: Physical*. 2009. V. 156(2). P. 292–295.
20. Antonov A.S., Borisov V.T., Borisov O.V., Prokoshin A.F., Usov N.A. Residual quenching stresses in glass-coated amorphous ferromagnetic microwires. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2000. V. 33. P. 1161–1168.
21. Barandiarán J.M., Hernando A., Madurga V., Nielsen O.V., Vázquez M., Vázquez-López M. Temperature, stress, and structural-relaxation dependence of the magnetostriction in $(\text{Co}_{0.94}/\text{BFe}_{0.06})_{75}/\text{BSi}_{15}\text{B}_{10}$ glasses // *Phys. Rev. B*. 1987. V. 35. P. 5066.
22. Zhukova V., Blanco J.M., Rodionova V., Ipatov M., Zhukov A. Domain wall propagation in micrometric wires: limits of single domain wall regime // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 111. P. 07E311.
23. Panina L.V., Ipatov M., Zhukova V., Zhukov A. Domain wall propagation in Fe-rich amorphous microwires // *Physica B*. 2012. V. 407. P. 1442–1445.
24. Hubert A., Schafer R. *Magnetic Domains*. Berlin: Springer-Verlag, 1998.

STRESS-DEPENDENT MAGNETIZATION PROCESSES IN CO BASED AMORPHOUS MICROWIRES

S. A. Evstigneeva^{1,2,*}, O. Lutsenko^{1,2}, T. Y. Ganzhina¹, V. V. Miroshkina³,
N. A. Yudanov¹, M. A. Nemirovich⁴, L. V. Panina^{1,5}

¹*Institute of Novel Materials and Nanotechnology National University of Science and Technology MISiS, Moscow, 119049 Russia*

²*QLU, Russian Quantum Center, Moscow, 121205 Russia*

³*Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI", Saint Petersburg, 197022 Russia*

⁴*Smart Sensors Laboratory, Department of Electronic Materials Technology, National University of Science and Technology MISiS, Moscow, 119049 Russia*

⁵*Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041 Russia*

*e-mail: svetlana_evstigneeva95@mail.ru

Soft magnetic materials with high magnetic susceptibility are sensitive to changing magnetic fields and generate electrical voltage signals whose spectra contain higher harmonics. Magnetic susceptibility and saturation field are largely determined by magnetoelastic interactions in amorphous ferromagnets, respectively, the amplitudes of higher harmonics should depend on external mechanical stresses. In this work, we study the processes of magnetization reversal in amorphous microwires of two compositions: $\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{B}_{11}\text{Si}_{10}\text{Cr}_3$ and $\text{Co}_{66.6}\text{Fe}_{4.28}\text{B}_{11.5}\text{Si}_{14.48}\text{Ni}_{1.44}\text{Mo}_{1.69}$ under the action of external tensile stresses. For the first composition, mechanical stresses exceeding a certain limit (more than 350 MPa) lead to the transformation of the magnetic hysteresis from a bistable type to an inclined one. In this case, a sharp change of the harmonic spectrum is observed. In microwires of the second composition with an initially inclined loop, external stresses cause a monotonous increase in the slope of the hysteresis loop (a decrease in susceptibility). In this case, the amplitudes of higher harmonics change significantly at low stresses, less than 100 MPa. The results were obtained by remagnetization of microwire samples using a system of flat coils, which demonstrates the potential of using these materials as wireless sensors of mechanical stresses with remote reading.

Keywords: amorphous microwires, magnetostriction, nonlinear magnetization, magnetization signal spectrum, wireless sensors

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.632

УСИЛЕНИЕ ЭКВАТОРИАЛЬНОГО МАГНИТООПТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА КЕРРА В КРЕМНИЙНИКЕЛЕВЫХ НАНОРЕШЕТКАХ С ПОМОЩЬЮ РЕЗОНАНСОВ МИ И ПОВЕРХНОСТНЫХ РЕШЕТОЧНЫХ МОД

© 2024 г. К. А. Мамян^{а, *}, А. Ю. Фролов^а, В. В. Попов^а, А. А. Федянин^а

^а Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Физический факультет,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: mamyan@nanolab.phys.msu.ru

Поступила в редакцию 07.09.2023 г.

После доработки 09.11.2023 г.

Принята к публикации 14.11.2023 г.

Экспериментально показано, что одномерный массив кремниевых нанонитей, периодически расположенных на никелевой подложке, усиливает экваториальный магнитооптический эффект Керра (ЭМОЭК) по сравнению с никелевой пленкой. Механизм усиления связан с возбуждением резонансов двух типов: мультипольных резонансов Ми в каждой нанонити и поверхностных решеточных резонансов (ПРР), возникающих за счет периодического расположения нанонитей. Максимальные значения ЭМОЭК составили 1.9 % и 2.6 % при возбуждении ПРР и магнитодипольного резонанса, соответственно. При возбуждении ПРР происходит сужение спектральной линии усиления ЭМОЭК по сравнению с магнитодипольным резонансом.

Ключевые слова: магнитооптика, нанофотоника, резонансы Ми, экваториальный магнитооптический эффект Керра, поверхностный решеточный резонанс

DOI: 10.31857/S0015323024020021, **EDN:** YPRMIG

ВВЕДЕНИЕ

Магнитооптические эффекты Керра (МОЭК) представляют собой явления изменения свойств света при его взаимодействии с намагниченным веществом [1]. В случае экваториального МОЭК (ЭМОЭК), когда вектор намагниченности вещества перпендикулярен плоскости падения света, наблюдаются модуляция интенсивности и фазы отраженного излучения. При приложении внешнего магнитного поля тензор диэлектрической проницаемости вещества становится недиагональным вследствие спин-орбитального взаимодействия:

$$\hat{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & ig & 0 \\ -ig & \epsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_1 \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где $\epsilon_1 = \epsilon'_1 + i\epsilon''_1$ — диагональная компонента тензора, $g = g' + ig''$ — константа гирации вещества. Величина эффекта рассчитывается по следующей формуле:

$$\delta = 2 \times \frac{R(H) - R(-H)}{R(H) + R(-H)}, \quad (2)$$

где $R(H)$ и $R(-H)$ — коэффициенты отражения при противоположных направлениях внешнего магнитного поля.

В наиболее распространенных магнитооптически активных металлах (железо, кобальт, никель) ЭМОЭК оказывается слишком малым для практических применений. Для никелевой пленки величина эффекта в оптическом и ближнем ИК-диапазонах составляет не более 0.5 % [2]. Одним из способов усиления магнитооптического отклика вещества является возбуждение оптических резонансов, которые локализуют электромагнитное поле в магнитном материале. В ряде работ было обнаружено усиление благодаря возбуждению локализованных поверхностных плазмонов (ЛПП), представляющих собой резонансные колебания свободных электронов металлической частицы, возбуждаемые внешним электромагнитным полем [3–5].

Помимо ЛПП, также было продемонстрировано усиление за счет возбуждения поверхностных плазмон-поляритонов (ППП), которые представляют собой электромагнитные волны, распространяющиеся вдоль границы “металл–диэлектрик” [6]. Усиление за счет возбуждения ППП

возможно, например, в многослойных пленках [7, 8] и в магнитоплазменных кристаллах [9–16]. Механизм усиления в этом случае заключается в спектральном сдвиге особенности (максимума или минимума), соответствующей плазмонно-му резонансу, при приложении магнитного поля в противоположных направлениях. Однако плазмонные резонансы обладают рядом недостатков, среди которых большое поглощение оптического излучения в металле, вследствие чего добротность ЛПП и ППП ограничена. Использование благородных металлов позволяет снизить потери на поглощение, однако может ухудшать взаимодействие с намагниченной средой [17–21]. Была также продемонстрирована эффективность использования других магнитооптических веществ, например, магнитных диэлектриков, для усиления магнитооптического отклика [22–24].

Альтернативный подход к усилению магнитооптических эффектов заключается в использовании резонансов в диэлектрических наноструктурах. В частности, в последнее время широкое распространение получило применение резонансов Ми – мультипольных резонансов рассеяния [25, 26]. Характер этих резонансов определяется геометрическими параметрами структуры, ее веществом и свойствами среды. Эти резонансы позволяют эффективно локализовать электромагнитное поле в субволновых пространственных объемах [27, 28].

Совмещение магнитооптически активного вещества с резонансной диэлектрической наноструктурой позволяет существенно усиливать магнитооптические эффекты, как уже было продемонстрировано на примере массива кремниевых нанодисков, покрытых никелевой пленкой, нанесенного на стеклянную подложку [29–31].

Периодическое упорядочение Ми-резонансных частиц позволяет возбуждать коллективные моды, обладающие существенно большей добротностью по сравнению с уединенными резонансами [32, 33]. Связывание резонансов в коллективной моде можно обеспечить с помощью аномалии Рэлея (АР), при которой один из дифракционных порядков начинает распространяться вдоль поверхности периодического массива. Тем самым АР может спектрально перекрываться с модами наночастиц, образуя поверхностный решеточный резонанс (ПРР) [34]. С помощью ПРР можно усиливать магнитооптические эффекты в двумерных массивах никелевых нанодисков [35], а также нанодисков из золота, помещенных в матрицу из магнитного диэлектрика [36, 37].

В данной работе сравнивается эффективность резонансов Ми и ПРР с точки зрения усиления ЭМОЭК в гибридной наноструктуре, представляющей собой периодический массив прямо-

угольных кремниевых нанонитей, лежащих на никелевой подложке.

ОБРАЗЦЫ

Схематический вид поперечного сечения кремний-никелевой нанорешетки представлен на рис. 1а. До изготовления образцов проводили предварительные расчеты в программном пакете Ansys

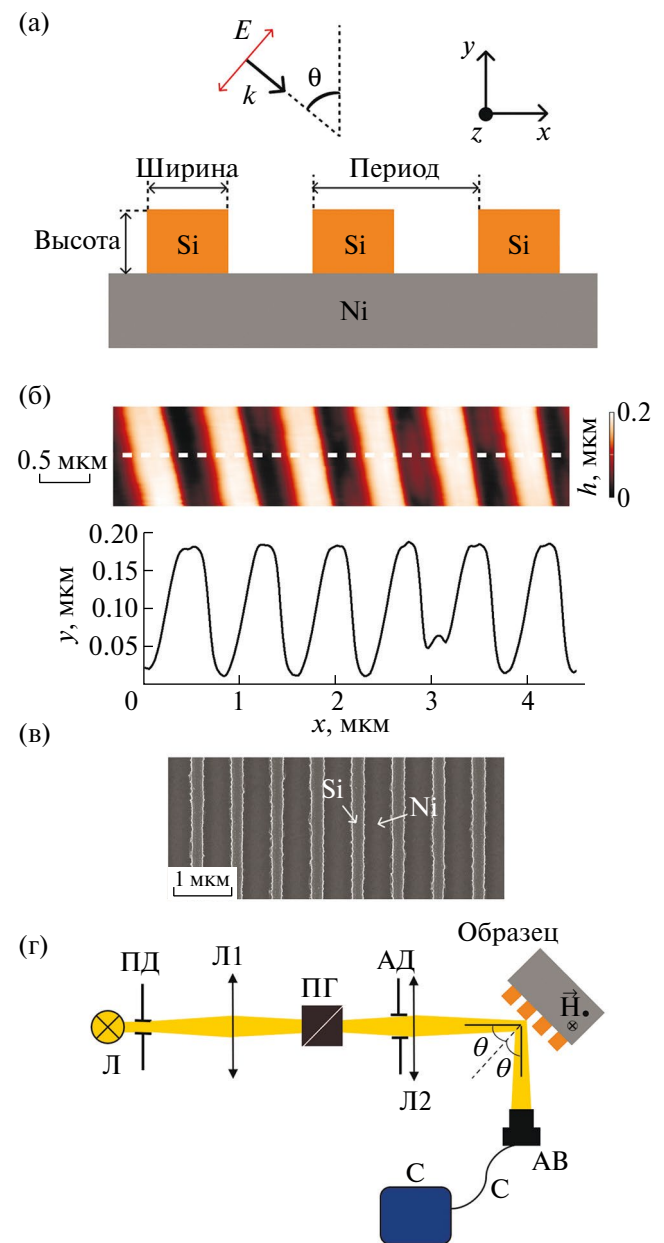


Рис. 1. Схематический вид поперечного сечения образца (а). АСМ-изображение образца (сверху) и его сечение вдоль пунктирной линии (снизу) (б). СЭМ-изображение образца (в). Схема экспериментальной установки (г). Л – лампа; ПД – поляризатор; Л1 – линза 1; ПГ – призма Глана; АД – апертурная диафрагма; Л2 – линза 2; АВ – адаптер волокна; В – оптическое волокно; С – спектрометр.

Lumerical FDTD [38] с помощью метода конечных разностей во временной области. Были получены геометрические параметры структуры, при которых резонансы находятся в видимом и ближнем ИК-диапазонах. Выбор кремния обусловлен его высоким показателем преломления ($n \approx 3.5$) [39] в оптическом и ближнем ИК-диапазонах, а никеля — его высокой константой гирации [40].

Образцы были изготовлены методами взрывной и электронно-лучевой литографии. Характеризация образцов проведена методами атомно-силовой микроскопии (АСМ, изображение и одномерное сечение изображения вдоль штриховой линии показаны на рис. 1б) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, рис. 1в). Подложка представляет собой пленку никеля толщиной 200 нм, нанесенную на стекло. Нанесение никеля производили методом гальванопластики. Расчетные параметры образцов составляют: ширина 215 нм, высота 180 нм, период 700 нм. Расстояние между нанонитами подобрано таким образом, чтобы исключить их ближнепольное взаимодействие и обеспечить наличие АР, спектрально перекрывающейся с резонансами Ми отдельной нанонити. Эти параметры являются усредненными, поскольку они слабо изменялись вдоль оси нитей из-за особенностей процесса изготовления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ

Схема экспериментальной установки для измерения спектров коэффициента отражения и ЭМОЭК представлена на рис. 1г. В качестве источника света используется широкополосная галогенная лампа. Пучок от лампы проходит через систему диафрагм и линз, а также приму Глана. Поляризация света направлена перпендикулярно оси нанонитей (р-поляризация). Образец установлен на гониометрическую систему, позволяющую изменять угол падения света θ . Спектр отраженного излучения детектируется спектрометром. Для намагничивания образцов используется постоянное внешнее поле, создаваемое двумя магнитами (из сплава неодима, железа и бора) противоположных полярностей с величиной поля 650 Гс в месте падения пучка. Диаметр пучка на образце составляет 1–2 мм. Магниты имеют форму дисков диаметром 20 мм, и создаваемое ими магнитное поле имеет малый градиент в области падения пучка. Внешнее магнитное поле сонаправлено с осью нанонитей и перпендикулярно плоскости падения света, что соответствует геометрии ЭМОЭК.

Все расчеты спектров коэффициента отражения и ближнепольного распределения магнитного поля, представленные ниже, также проводили в программном пакете Ansys Lumerical FDTD. Для

задания периодичности структуры были использованы блоховские периодические граничные условия, в качестве источника излучения в расчетах использовали модель плоской электромагнитной волны. Расчетные значения диэлектрической проницаемости аморфного кремния были взяты из работы [39], никеля — из работы [40].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Для наблюдения как отдельных резонансов Ми, так и коллективного ПРР, были измерены спектры отражения и ЭМОЭК при двух углах падения: $\theta = 35^\circ$ и $\theta = 10^\circ$ в диапазоне длин волн 400–940 нм (рис. 2 и рис. 3). Также были получены расчетные спектры отражения. При $\theta = 10^\circ$ АР, связанная с -1 дифракционным порядком, находится в рассматриваемом спектральном диапазоне и может возбуждать ПРР в отличие от случая $\theta = 35^\circ$, когда АР -1 порядка наблюдается на длине волны 1100 нм, то есть вне исследуемого спектрального диапазона.

На рис. 2 представлены расчетный и экспериментальный спектры отражения, а также экспериментальный спектр ЭМОЭК при $\theta = 35^\circ$. В расчетном спектре коэффициента отражения наблюдается два минимума на длинах волн 740 нм и 830 нм.

Для выяснения природы этих минимумов были получены расчетные ближнепольные распределения модуля напряженности магнитного поля

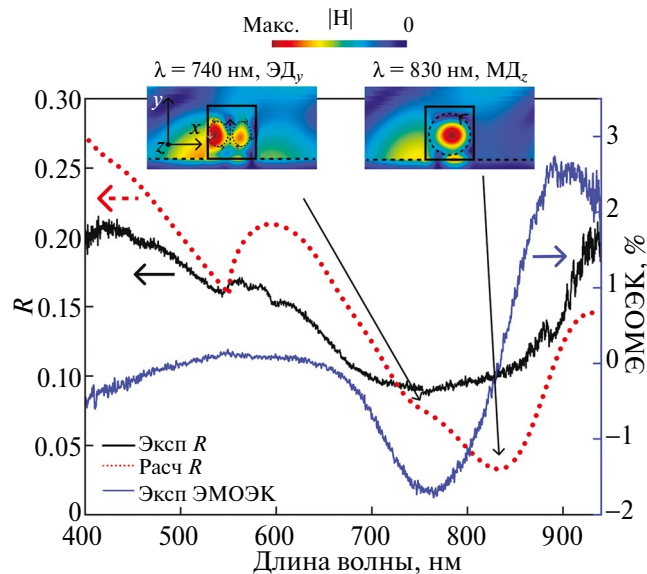


Рис. 2. Спектры отражения (черная непрерывная кривая — эксперимент, красная пунктирная — расчет), экспериментальный спектр ЭМОЭК (синяя кривая) при угле падения $\theta = 35^\circ$, распределение $|H|$ при длинах волн 740 нм и 830 нм. Пунктирными кривыми со стрелками на распределениях магнитного поля указаны направления вектора напряженности электрического поля.

$|\mathbf{H}|$. Распределение поля для минимума на длине волны 740 нм показывает возбуждение электрической дипольной моды, момент которой направлен вдоль оси y (ЭД_y); здесь и далее направление вектора напряженности электрического поля на ближнеполюсных изображениях схематически указано пунктирными кривыми со стрелками. Этому минимуму соответствует значение ЭМОЭК $\delta = -1.6\%$. Для минимума на длине волны 830 нм аналогично возбуждается магнитодипольная мода МД_z с дипольным моментом, направленным вдоль оси z . Возбуждение этой моды обеспечивает наибольшее значение ЭМОЭК, равное 2.6%. Тем самым усиление ЭМОЭК при этом угле падения обусловлено возбуждением отдельных резонансов Ми ЭД_y и МД_z в кремниевых нанонитях. Эти резонансы сильнее локализуют электромагнитное поле вблизи никеля по сравнению с неструктурированной никелевой поверхностью, что приводит к усилению ЭМОЭК.

Спектры коэффициента отражения и ЭМОЭК при угле падения $\theta = 10^\circ$ представлены на рис. 3. В спектрах отражения наблюдается минимум на длине волны 675 нм. Установлено, что возбуждается электрическая дипольная мода ЭД_x , дипольный момент которой направлен вдоль оси x (см. распределение $|\mathbf{H}|$ на рис. 3). Данному резонансу в спектре ЭМОЭК соответствует максимум со значением 0.3%.

При угле падения $\theta = 10^\circ$ на длине волны 820 нм наблюдается АР, образованная -1 по-

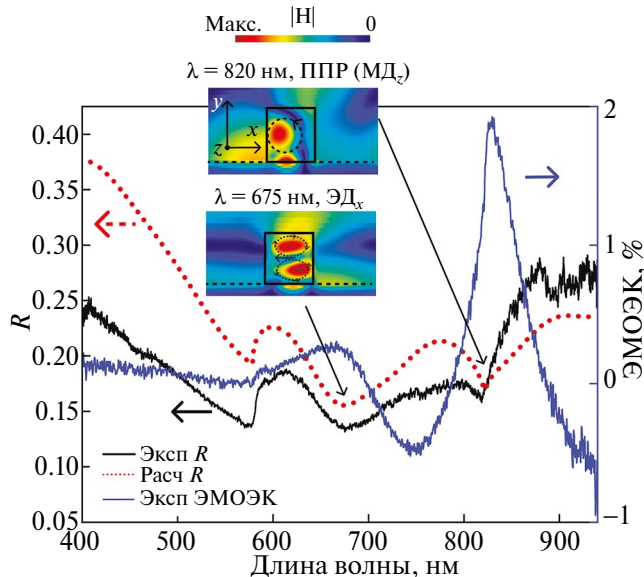


Рис. 3. Спектры отражения (черная непрерывная кривая — эксперимент, красная пунктирная — расчет), экспериментальный спектр ЭМОЭК (синяя кривая) при угле падения $\theta = 10^\circ$, распределения $|\mathbf{H}|$ при длинах волн 675 нм и 820 нм. Пунктирными кривыми со стрелками на распределениях магнитного поля указаны направления вектора напряженности электрического поля.

рядком дифракции, распространяющимся вдоль поверхности нанорешетки. Данная АР спектрально перекрывается с магнитодипольной модой МД_z с моментом, направленным вдоль оси нити (что показано соответствующим распределением $|\mathbf{H}|$), возбуждая ПРР (МД_z). ПРР приводит к минимуму в спектре отражения. Большая добротность этого резонанса по сравнению с остальными отдельными модами обусловлена перекрытием широкого резонанса (магнитный диполь МД_z) и узкого (-1 порядок дифракции). В этой области наблюдается максимум в спектре ЭМОЭК, достигающий 1.9%.

Таким образом, отдельная магнитодипольная мода МД_z обеспечивает большее усиление эффекта по сравнению с ПРР, что обуславливает перспективность ее использования в задачах модуляции интенсивности света. При этом ширина линии усиления ЭМОЭК значительно меньше при возбуждении ПРР, что играет важную роль при создании магнитооптических сенсоров [41–46].

Важной характеристикой ЭМОЭК помимо величины δ является величина абсолютной модуляции коэффициента отражения (англ. FOM — figure of merit), определяемая следующим образом:

$$\Delta R = \delta \cdot R. \quad (3)$$

Для данного образца было проведено сравнение экспериментальных спектров ΔR при углах падения $\theta = 10^\circ$ и $\theta = 35^\circ$ (рис. 4).

Видно, что как в спектральной области электрического дипольного (от 700 нм до 800 нм), так и в области магнитодипольного (от 800 нм до 940 нм) резонансов большая величина ΔR достигается при большем угле падения. Таким образом, возбуждение отдельного резонанса Ми без

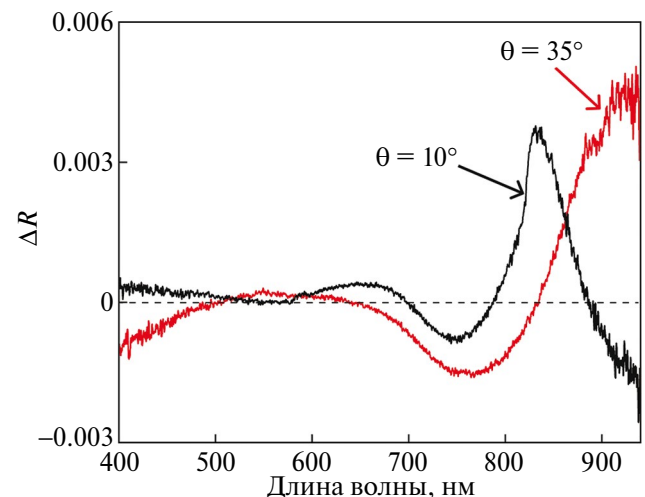


Рис. 4. Экспериментальные спектры абсолютной модуляции коэффициента отражения ΔR при углах падения $\theta = 10^\circ$ (черная кривая) и $\theta = 35^\circ$ (красная кривая).

ПРР является оптимальным с точки зрения как величины δ , так и ΔR .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально показано, что в кремний-никелевых нанорешетках из нанонитей прямоугольного сечения при возбуждении отдельных резонансов Ми значение экваториального магнитооптического эффекта Керра (ЭМОЭК) больше, чем для случая поверхностного решеточного резонанса (ПРР). Максимальное значение ЭМОЭК при ПРР составило 1.9 %, а для отдельного магнитодипольного резонанса Ми – 2.6 %.

Полученные значения ЭМОЭК практически на порядок превышают характерные значения для неструктурированной никелевой пленки, не превышающие 0.5 % в исследуемом спектральном диапазоне [2]. Однако ширина линии резонансного усиления ЭМОЭК при ПРР меньше, чем в случае отдельного резонанса Ми. Таким образом, при изменении угла падения света один и тот же образец может быть использован как для модуляции интенсивности излучения, так и в качестве магнитооптического сенсора.

Авторы выражают благодарность О.В. Снигреву и И.В. Божьеву за помощь в изготовлении образцов.

Работа выполнена при поддержке гранта фонда “БАЗИС” № 23–2–9–11–1 (численное моделирование спектров отражения и распределений электромагнитного поля оптических мод), гранта Российского научного фонда № 20–12–00389 (проведение экспериментальных измерений) и научно-образовательной школы МГУ “Фотонные и квантовые технологии. Цифровая медицина” (изготовление образцов).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Звездин А.К., Котов В.А. Магнитооптика тонких пленок. М.: Наука, 1988. 192 с.
2. Кринчик Г.С., Артемьев В.А. Магнитооптические свойства Ni, Fe и Co в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра // ЖЭТФ. 1967. Т. 53. № 6. С. 1901–1912.
3. Maier S.A. Plasmonics: fundamentals and applications. Springer Science & Business Media. 2007. 224 p.
4. Armelles G., Bautista González-Díaz J., García-Martín A., Miguel García-Martín J., Cebollada A., Ujué González M., Acimovic S., Cesario J., Quidant R., Badenes G., Bohren C.F., Huffman D.R., Kim S., Jin J., Kim Y., Park I., Kim Y., Kim S. Localized surface plasmon resonance effects on the magneto-optical activity of continuous Au/Co/Au trilayers // Opt. Express. 2008. V. 16. P. 16104–16112.
5. Wang L., Yang K., Clavero C., Nelson A.J., Carroll K.J., Carpenter E.E., Lukaszew R.A. Localized surface plasmon resonance enhanced magneto-optical activity in core-shell Fe–Ag nanoparticles // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. P. 09B303.
6. Barnes W.L., Dereux A., Ebbesen T.W. Surface plasmon subwavelength optics // Nature. 2003. V. 424. P. 824–830.
7. Safarov V.I., Kosobukin V.A., Hermann C., Lampel G., Peretti J., Marlière C. Magneto-optical effects enhanced by surface plasmons in metallic multilayer films // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 73. P. 3584–3587.
8. Yang K., Lukaszew R.A., Clavero C., Skuza J.R. Magnetic field modulation of intense surface plasmon polaritons // Opt. Express. 2010. V. 18. P. 7743–7752.
9. Takashima Y., Haraguchi M., Naoi Y. Numerical finite-difference time-domain calculation for extreme enhancement of magneto-optical effect at ultraviolet wavelength using Ni-subwavelength grating on SiO₂/Ni structure // Opt. Rev. 2022. V. 29. P. 62–67.
10. Кирьянов М.А., Останин Г.С., Долгова Т.В., Иноуе М., Федянин А.А. Аномальная пикосекундная динамика оптического пропускания гибридной метаповерхности Au-Bi: YIG // Письма в ЖЭТФ. 2023. Т. 117. № 3. С. 201–206.
11. Novikov V.B., Romashkina A.M., Ezenkova D.A., Rodionov I.A., Afanasyev K.N., Baryshev A.V., Murzina T.V. Surface plasmon driven enhancement of linear and nonlinear magneto-optical Kerr effects in bimetallic magnetoplasmonic crystals in conical diffraction // Phys. Rev. B. 2022. V. 105. P. 155408.
12. Pomozev A.R., Chekhov A.L., Rodionov I.A., Baburin A.S., Lotkov E.S., Temiryazeva M.P., Afanasyev K.N., Baryshev A.V., Murzina T.V. Two-dimensional high-quality Ag/Py magnetoplasmonic crystals // Appl. Phys. Lett. 2020. V. 116. P. 013106.
13. Novikov I.A., Kiryanov M.A., Nurgalieva P.K., Frolov A.Y., Popov V.V., Dolgova T.V., Fedyanin A.A. Ultrafast magneto-optics in nickel magnetoplasmonic crystals // Nano Lett. 2020. V. 20. P. 8615–8619.
14. Kiryanov M.A., Frolov A.Y., Novikov I.A., Kipp P.A., Nurgalieva P.K., Popov V.V., Ezhev A.A., Dolgova T.V., Fedyanin A.A. Surface profile-tailored magneto-optics in magnetoplasmonic crystals // APL Photonics. 2022. V. 7. P. 26104.
15. Frolov A.Y., Shcherbakov M.R., Fedyanin A.A. Dark mode enhancing magneto-optical Kerr effect in multilayer magnetoplasmonic crystals // Phys. Rev. B. 2020. V. 101. P. 045409.
16. Dyakov S.A., Fradkin I.M., Gippius N.A., Klompaker L., Spitzer F., Yalcin E., Akimov I.A., Bayer M., Yavsin D.A., Pavlov S.I., Pevtsov A.B., Verbin S.Y., Tikhodeev S.G. Wide-band enhancement of the transverse magneto-optical Kerr effect in magnetite-based plasmonic crystals // Phys. Rev. B. 2019. V. 100. P. 214411.
17. Wang Q., Yao H., Feng Y., Deng X., Yang B., Xiong D., He M., He M., Zhang W., Zhang W. Surface plasmon resonances boost the transverse magneto-optical Kerr effect in a CoFeB slab covered by a subwavelength gold

- grating for highly sensitive detectors // *Opt. Express*. 2021. V. 29. P. 10546–10555.
18. Cheng T.-H., Yang W., Liu Z., Feng H., Qin J., Ma Y., Li S., Bi L., Luo F. Enhanced Faraday rotation by a Fano resonance in substrate-free three-dimensional magnetoplasmonic structures // *Nanoscale*. 2023. V. 15. P. 15583–15589.
 19. Панина Л.В., Беляев В.К., Аникин А., Шумская А., Козлов А.Г., Огнев А.В., Рогачев А., Корольков И., Здоровец М., Козловский А., Родионова В.В. Нанокompозиты со структурой магнитное ядро-золотая оболочка для фототермии // *ФММ*. 2022. Т. 123. № 12. С. 1259–1266.
 20. Томилин С.В., Каравайников А.В., Ляшко С.Д., Милукова Е.Т., Томилина О.А., Бержанский В.Н. Влияние наноструктурирования на возбуждение различных резонансных мод в магнитоплазмонном кристалле // *ФММ*. 2022. Т. 123. № 7. С. 710–715.
 21. Kolmychek I.A., Potozov A.R., Leontiev A.P., Napolskii K.S., Murzina T.V. Magneto-optical effects in Au/Ni based composite hyperbolic metamaterials // *Phys. Met. Metallogr.* 2019. V. 120. P. 1266–1269.
 22. Naydenov P.N., Chekhov A.L., Ketsko V.A., Smirnova M.N., Murzina T.V., Stognij A.I. Magnetoplasmonic crystal waveguide // *Opt. Express*. 2018. V. 26. P. 21086–21091.
 23. Achanta V.G., Berzhansky V.N., Zvezdin A.K., Prokopov A.R., Dagesyan S.A., Shaposhnikov A.N., Kozhakov M.A., Kalish A.N., Komarov R.S., Belotelov V.I. Magnetoplasmonic quasicrystals: an approach for multiband magneto-optical response // *Optica*. 2018. V. 5. P. 617–623.
 24. Bsawmaïi L., Gamet E., Neveu S., Jamon D., Royer F. Magnetic nanocomposite films with photo-patterned 1D grating on top enable giant magneto-optical intensity effects // *Opt. Mater. Express*. 2022. V. 12. P. 513–523.
 25. Bohren C.F., Huffman D.R. Absorption and scattering of light by small particles. John Wiley & Sons. 2004. 530 p.
 26. Черняк А.М., Барсукова М.Г., Шорохов А.С., Мусорин А.И., Федянин А.А. Связанное состояние континуума магнитофотонных метаповерхностей. Письма в ЖЭТФ. 2020. Т. 111. № 1. С. 40–44.
 27. Kuznetsov A.I., Miroshnichenko A.E., Brongersma M.L., Kivshar Y.S., Luk'yanchuk B. Optically resonant dielectric nanostructures // *Science*. 2016. V. 354. P. aag2472.
 28. Cao L., Fan P., Barnard E.S., Brown A.M., Brongersma M.L. Tuning the color of silicon nanostructures // *Nano Lett.* 2010. V. 10. P. 2649–2654.
 29. Barsukova M.G., Musorin A.I., Shorokhov A.S., Fedyanin A.A. Enhanced magneto-optical effects in hybrid Ni-Si metasurfaces // *APL Photonics*. 2019. V. 4. P. 016102.
 30. Musorin A.I., Barsukova M.G., Shorokhov A.S., Luk'yanchuk B.S., Fedyanin A.A. Manipulating the light intensity by magnetophotonic metasurfaces // *J. Magn. Magn. Mater.* 2018. V. 459. P. 165–170.
 31. Barsukova M.G., Shorokhov A.S., Musorin A.I., Neshchev D.N., Kivshar Y.S., Fedyanin A.A. Magneto-optical response enhanced by Mie resonances in nanoantennas // *ACS Photonics*. 2017. V. 4. P. 2390–2395.
 32. Utyushev A.D., Zakomirnyi V.I., Rasskazov I.L. Collective lattice resonances: plasmonics and beyond // *Rev. Phys.* 2021. V. 6. P. 100051.
 33. Zakomirnyi V.I., Agren H., Rasskazov I.L., Karpov S.V., Gerasimov V.S., Ershov A.E. Collective lattice resonances in arrays of dielectric nanoparticles: a matter of size // *Opt. Lett.* 2019. V. 44. P. 5743–5746.
 34. Castellanos G.W., Bai P., Gómez Rivas J. Lattice resonances in dielectric metasurfaces // *J. Appl. Phys.* 2019. V. 125. P. 213105.
 35. Kataja M., Hakala T.K., Julku A., Huttunen M.J., Van Dijken S., Törmä P. Surface lattice resonances and magneto-optical response in magnetic nanoparticle arrays // *Nat. Commun.* 2015. V. 6. P. 1–8.
 36. Колмычек И.А., Шайманов А.Н., Барышев А.В., Мурзина Т.В. Исследование магнитооптического отклика двумерных магнитных плазмонных структур на основе золотых нанодисков в слое феррит-граната // *Письма в ЖЭТФ*. 2015. Т. 102. № 1. С. 50–55.
 37. Chetvertukhin A.V., Musorin A.I., Dolgova T.V., Uchida H., Inoue M., Fedyanin A.A. Transverse magneto-optical Kerr effect in 2D gold-garnet nanogratings // *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. V. 383. P. 110–113. <https://www.ansys.com/products/photonics/fdtd>
 38. Pierce D.T., Spicer W.E. Electronic structure of amorphous Si from photoemission and optical studies // *Phys. Rev. B*. 1972. V. 5. P. 3017–3029.
 39. Palik E.D. Handbook of optical constants of solids. Academic Press. 1985. 804 p.
 40. Rizal C., Manera M.G., Ignatyeva D.O., Mejía-Salazar J.R., Rella R., Belotelov V.I., Pineider F., Maccaferri N. Magnetophotonics for sensing and magnetometry toward industrial applications // *J. Appl. Phys.* 2021. V. 130. P. 230901.
 41. Grunin A.A., Mukha I.R., Chetvertukhin A.V., Fedyanin A.A. Refractive index sensor based on magnetoplasmonic crystals // *J. Magn. Magn. Mater.* 2016. V. 415. P. 72–76.
 42. Belyaev V.K., Rodionova V.V., Grunin A.A., Inoue M., Fedyanin A.A. Magnetic field sensor based on magnetoplasmonic crystal // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. P. 1–6.
 43. Murzin D., Mapps D.J., Levada K., Belyaev V., Omelyanchik A., Panina L., Rodionova V. Ultrasensitive magnetic field sensors for biomedical applications // *Sensors*. 2020. V. 20. P. 1569.
 44. Belyaev V.K., Murzin D.V., Perova N.N., Grunin A.A., Fedyanin A.A., Rodionova V.V. Permalloy-based magnetoplasmonic crystals for sensor applications // *J. Magn. Magn. Mater.* 2019. V. 482. P. 292–295.
 45. Murzin D.V., Frolov A. Yu., Mamian K.A., Belyaev V.K., Fedyanin A.A., Rodionova V.V. Low coercivity magnetoplasmonic crystal based on a thin permalloy film for magnetic field sensing applications // *Opt. Mater. Express*. 2023. V. 13. P. 171–178.

TRANSVERSE MAGNETO-OPTICAL KERR EFFECT ENHANCEMENT IN Si–Ni NANOGRATINGS BY MIE AND SURFACE LATTICE RESONANCES

K. A. Mamian^{1, *}, A. Yu. Frolov¹, V. V. Popov¹, A. A. Fedyanin¹

¹*Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: mamyan@nanolab.phys.msu.ru*

We demonstrate experimentally that a one-dimensional array of silicon nanowires periodically placed on a nickel substrate enhances the transverse magneto-optical Kerr effect (TMOKE) compared to a nickel film. The enhancement mechanism is associated with the excitation of two types of resonances: multipole Mie resonances in each nanowire and surface lattice resonances (SLRs) emerging from the periodic arrangement of the nanowires. The maximal TMOKE values reached up to 1.9 % and 2.6 % due to the excitation of SLR and a magnetic dipole resonance, respectively. When the SLR is excited, the spectral width of the TMOKE enhancement is narrower compared to the case of the magnetic dipole resonance.

Keywords: magnetooptics, nanophotonics, Mie resonances, transverse magneto-optical Kerr effect, surface lattice resonance

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.216.2:537.633

ИЗГОТОВЛЕНИЕ СУБМИКРОННЫХ ТУННЕЛЬНЫХ МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫХ КОНТАКТОВ CoFeB/MgO/CoFeB С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕЗИСТИВНОЙ МАСКИ HSQ/PMMA

© 2024 г. И. А. Федотов^{а,*}, И. Ю. Пашенькин^а, Е. В. Скороходов^а, Н. С. Гусев^а

^а Институт физики микроструктур РАН, ГСП-105, Нижний Новгород, 603950 Россия

*e-mail: fedotov@ipmras.ru

Поступила в редакцию 18.10.2023 г.

После доработки 03.11.2023 г.

Принята к публикации 14.11.2023 г.

Отработана технология изготовления туннельных магниторезистивных (ТМР) контактов на основе слоев CoFeB/MgO/CoFeB с характерными латеральными размерами от 200 до 700 нм с использованием комбинации электронных резистов HSQ/PMMA. Для исследования процессов перемagnetизации в полученных образцах были проведены измерения кривых магнетосопротивления. Показано, что в зависимости от структуры магниточувствительного слоя и геометрических параметров ТМР контактов реализуются элементы как с вихревым, так и с квазиоднородным распределением намагниченности свободного слоя. При этом в последних ширина фронта перемagnetизации составляет от 2 до 6 Э.

Ключевые слова: туннельные магниторезистивные контакты, магнитный вихрь, магнетронное распыление, электронно-лучевая литография, ионное травление

DOI: 10.31857/S0015323024020032, **EDN:** YPRAZR

ВВЕДЕНИЕ

Широкий спектр применения обуславливает необходимость в изготовлении туннельных магниторезистивных контактов (ТМК) с различными характеристиками. При использовании ТМК в датчиках магнитного поля реализация вихревого распределения намагниченности свободного слоя позволяет улучшить масштабируемость чувствительных элементов. Это связано с уменьшением взаимного влияния друг на друга отдельных сенсоров обусловленного создаваемыми ими полями рассеяния [1]. Изменение соотношения между латеральными размерами свободного и опорного ферромагнитных слоёв при сохранении вихревого состояния даёт возможность управлять чувствительностью таких датчиков [2]. С другой стороны, благодаря большим значениям относительного изменения сопротивления — 100% и более при комнатной температуре [3, 4] использование эффекта туннельного магнетосопротивления в спин-трансферных наноосцилляторах (СТНО) позволяет повысить выходную мощность единичного наногенератора [5–7]. Отдельным направлением в данной области является синхронизация больших массивов СТНО [8, 9], где также важна возможность изготовления

структур сложной формы с малыми латеральными размерами [10]. Другим требованием, предъявляемым к ТМР-контактам при их использовании в системах магниторезистивной памяти с произвольным доступом, является энергоэффективность переключения их резистивного состояния. Управление логическим состоянием ячеек хранения данных при помощи магнитоэлектрического эффекта может позволить избежать пропускания через систему токов гигантской плотности, что является характерной проблемой для наиболее распространенных методов переключения [11–17]. Как было показано в работе [18], переход между двумя резистивными состояниями потенциально возможен за счет управления межслоевым обменным взаимодействием между свободным и закрепленным слоями ТМК при приложении электрического напряжения к барьеру. Однако малая величина сдвига кривой намагничивания (≈ 10 Э) накладывает жесткие требования к форме кривой перемagnetизации свободного слоя, недостижимые в ТМР элементах с характерными латеральными размерами в несколько единиц микрометров, в которых ширина фронта перемagnetизации составляет около 30 Э. Это обусловлено возникновением неоднородных состояний в процессе перемagnetизации. Ожидается, что переход

к субмикронным латеральным размерам ТМК позволит значительно увеличить крутизну магниторезистивной кривой. Таким образом, изготовление туннельных магниторезистивных контактов с различными геометрическими параметрами является важной технологической задачей при исследовании таких систем.

В рамках данной работы обсуждаются особенности технологии изготовления ТМК на основе слоёв $\text{CoFeB}/\text{MgO}/\text{CoFeB}$ с субмикронными латеральными размерами, а также влияние геометрических параметров туннельных контактов на форму кривых магнетосопротивления. Переход от оптической литографии к электронно-лучевой позволяет уменьшить латеральные размеры ТМК от нескольких единиц микрометров до нескольких сотен нанометров. Основной проблемой на этом пути стала низкая стойкость электронного резиста РММА к ионному травлению, а также его задубливание. Как следствие, последующая электрическая изоляция посредством взрывной литографии диэлектрического слоя в этой маске не представляется возможной. Проблему удалось решить путем использования двухслойной маски HSQ/PMMA , в которой HSQ имеет высокую стойкость и выполняет функцию маски для травления, а PMMA при этом сохраняет возможность растворения. Благодаря такому сочетанию свойств этих электронных резистов, данное технологическое решение позволяет формировать ТМК субмикронного латерального размера с воспроизводимыми параметрами.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Основой для изготовления ТМК послужили многослойные структуры двух типов: $\text{Ta}(20)/\text{Pt}(10)/\text{Ta}(20)/\text{IrMn}(10)/\text{CoFeB}[001](4)/\text{MgO}[001](1.5)/\text{CoFeB}[001](2.5)/\text{Ta}(3)/\text{Pt}(10)$ и $\text{Ta}(20)/\text{Pt}(10)/\text{Ta}(20)/\text{IrMn}(10)/\text{CoFeB}[001](4)/\text{MgO}[001](1.5)/\text{CoFeB}[001](4)/\text{CoFeB}_{\text{аморф.}}(40)/\text{Ta}(3)/\text{Pt}(10)$ (толщины указаны в нм), выращенные на подложке $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ методом магнетронного распыления при комнатной температуре. Первый тип структур используют для получения ТМК с квазиоднородным распределением намагниченности свободного слоя, а второй — для вихревого. Общая схема с указанием толщин слоёв представлена на рис. 1. Остаточное давление в напылительной камере не превышало 5×10^{-7} Торр, рабочее давление аргона в процессе напыления составляло 2×10^{-3} Торр. Барьерный слой MgO формировали радиочастотным распылением диэлектрической мишени MgO стехиометрического состава.

Формирование ТМК субмикронных латеральных размеров производили методом электронно-лучевой литографии и ионного травления в атмосфере аргона. Для формирования резистивной маски на поверхность исходной многослойной наноструктуры с помощью центрифуги последовательно наносили два типа электронных резистов — PMMA 950K A2 (EM Resist Ltd., Великобритания), толщиной 200 нм и затем HSQ XR-1541-006 E-Beam (DOW CORNINGTM, США), толщиной 100 нм (рис. 1).

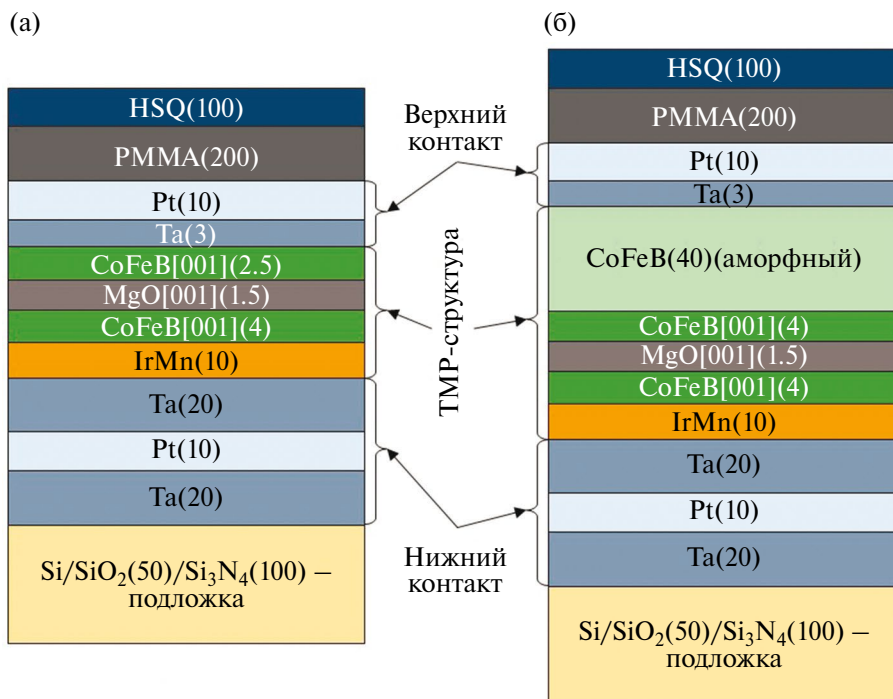


Рис. 1. Исходная многослойная наноструктура для формирования ТМР-контактов с квазиоднородным (а) и вихревым (б) распределением намагниченности свободного слоя, в скобках указаны толщину в нм.

С помощью растрового электронного микроскопа SUPRA 50 VP (Carl Zeiss, Германия) с приставкой для электронно-лучевой литографии Raith ELPHY PLUS производили экспонирование резиста HSQ путем сканирования поверхности электронным пучком. После экспонирования и проявления на поверхности образца формируется маска негативного резиста HSQ, представляющая собой частицы эллиптической формы с размерами 200×400 нм (для ТМК с квазиоднородным распределением намагниченности) и круглые частицы диаметром 700 нм (для ТМК с вихревым распределением намагниченности). Затем производили ионное травление слоя PMMA и TMR-структуры в маске HSQ. После травления при помощи магнетронного распыления на образец наносили слой диэлектрика Ta_2O_5 , чтобы сформировать электрическую изоляцию между верхним и нижним контактами (рис. 2а). Далее производится взрывная литография за счет

растворения PMMA в ацетоне при ультразвуковом воздействии (рис. 2б–г).

Использование двух электронных резистов обусловлено тем, что именно такая комбинация позволяет решить две важные задачи при изготовлении субмикронных туннельных переходов – латеральное ограничение и создание диэлектрической изоляции верхнего и нижнего контактов. Формирование резистивной маски, вообще говоря, возможно и без использования HSQ. Однако воздействие ускоренных ионов Ag^+ на PMMA при травлении приводит к его “стеклованию”, вследствие чего следующий этап – создание диэлектрической изоляции контактов при помощи взрывной литографии становится невозможным. Таким образом, резист HSQ выполняет также защитную функцию слоя PMMA в процессе ионного травления.

Для исследования процессов перемагничивания в полученных образцах были проведены

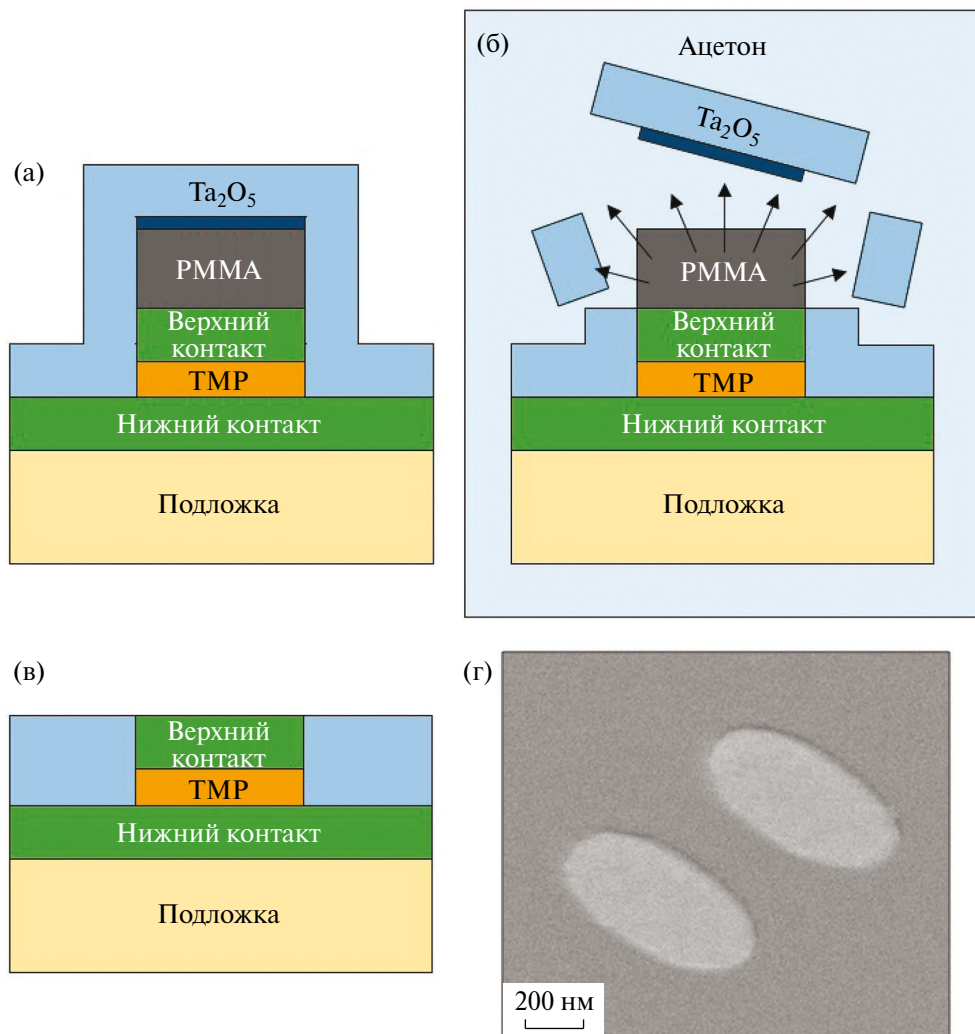


Рис. 2. Формирование электрической изоляции путем напыления диэлектрика Ta_2O_5 (а); процесс взрывной литографии (б, в); изображение TMR-контактов после электрической изоляции и вскрытия окон в диэлектрике, полученное в растровом электронном микроскопе (г).

измерения зависимости электрического сопротивления от величины внешнего магнитного поля, приложенного вдоль оси легкого намагничивания ТМК.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кривые магнетосопротивления ТМК эллиптической формы с квазиоднородным распределением намагниченности свободного слоя приведены на рис. 3.

Видно, что ширина фронта перемагничивания ТМК с латеральными размерами 2×4 мкм составляет около 30 Э. Уменьшение латерального размера частицы до 200×400 нм позволила снизить эту величину до 2–6 Э. В таких ТМК реализуются два устойчивых однодоменных состояния, переключение между которыми происходит путем когерентного вращения намагниченности.

На рис. 4 представлены кривые магнетосопротивления цепочки из 5 последовательно со-

единенных круглых ТМР-контактов диаметром около 700 нм, полученные в разных диапазонах изменения внешнего магнитного поля. Соединение ТМК в цепочку было необходимо для предупреждения статического пробоя барьера ввиду его малой толщины и, соответственно, низкого сопротивления. Форма кривой магнетосопротивления свидетельствует о вихревом распределении намагниченности свободного слоя ТМК (рис. 4а) [1]. Еще одним подтверждением этого является безгистерезисная и линейная зависимость $R(H)$ в диапазоне полей от -150 Э до 150 Э (рис. 4б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, отработана технология изготовления туннельных магниторезистивных контактов с характерными латеральными размерами от 200 до 700 нм. В зависимости от структуры магниточувствительного слоя, а также геометрической формы реализованы ТМР-элементы

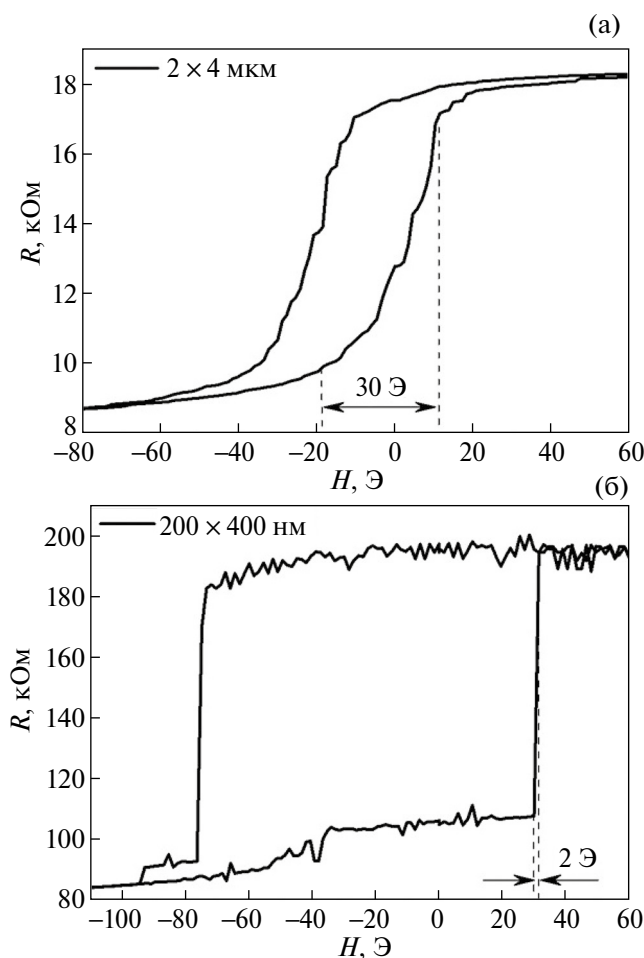


Рис. 3. Участки кривых магнетосопротивления, отвечающие процессу перемагничивания квазиоднородного свободного ферромагнитного слоя для одиночного ТМР-контакта с латеральными размерами: а) 2×4 мкм; б) 200×400 нм.

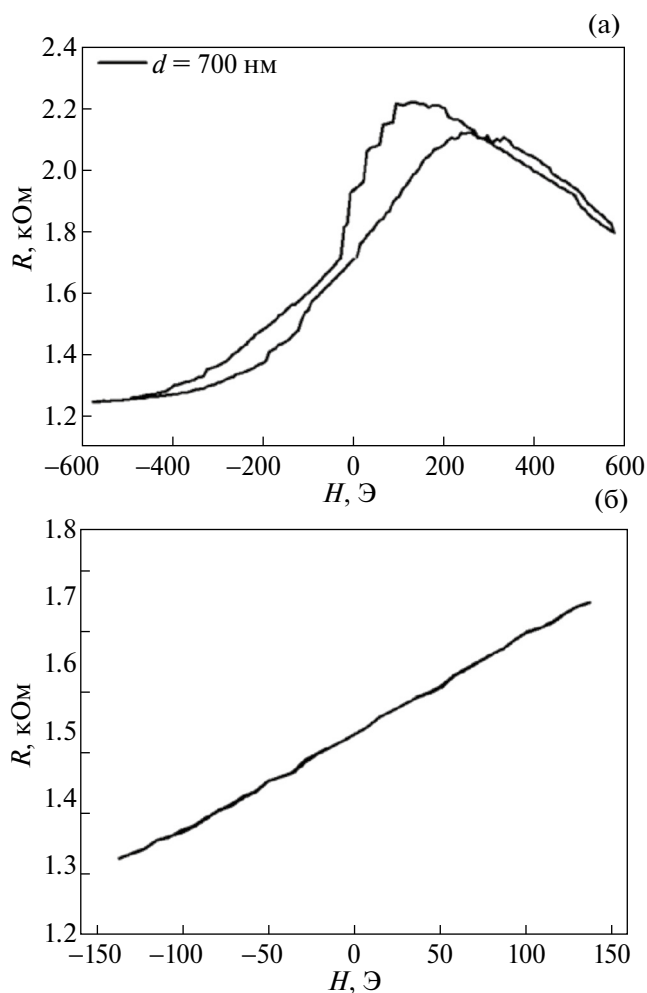


Рис. 4. Кривые магнетосопротивления цепочки из 5 круглых ТМР-контакта с диаметром около 700 нм и вихревым распределением намагниченности свободного слоя.

с вихревым или квазиоднородным распределением намагниченности свободного слоя. Переход к субмикронным латеральным размерам позволяет получать ТМК, обладающие резким фронтом перемагничивания (≈ 2 Э). Полученные результаты могут быть использованы при разработке энергоэффективной магниторезистивной памяти и датчиков магнитного поля.

Данная работа выполнена в рамках государственного задания ИФМ РАН (тема ГЗ: FFUF–2022–0006).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. He G., Zhang Y. and Xiao G. Nonhysteretic Vortex Magnetic Tunnel Junction Sensor with High Dynamic Reserve // *Phys. Rev. Applied*. 2020. V. 14. P. 034051.
2. Endo M., Al-Mahdawi M., Oogane M. and Ando Y. Control of sensitivity in vortex-type magnetic tunnel junction magnetometer sensors by the pinned layer geometry // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2022. V. 55. P. 195001.
3. Yuasa S. and Djayaprawira D. Giant tunnel magnetoresistance in magnetic tunnel junctions with a crystalline MgO (001) barrier. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. V. 40. P. 337.
4. Yuasa S., Nagahama T., Fukushima A., Suzuki Y. and Ando K. Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions // *Nature Mater.* 2004. V. 3. P. 868.
5. Lehnndorff R., Bürgler D.E., Gliga S., Hertel R., Grünberg P., Schneider C.M., Celinski Z. Magnetization dynamics in spin torque nano-oscillators: Vortex state versus uniform state // *Phys. Rev. B*. 2009. V. 80. P. 054412.
6. Dussaux A., Georges B., Grollier J., Cros V., Khvalkovskiy A.V., Fukushima A., Konoto M., Kubota H., Yakushiji K., Yuasa S., Zvezdin K.A., Ando K., Fert A. Large microwave generation from current-driven magnetic vortex oscillators in magnetic tunnel junctions // *Nature Commun.* 2010. V. 1. P. 1.
7. Devolder T., Bianchini L., Joo-Von Kim, Crozat P., Chappert C., Cornelissen S., Op de Beeck M., Lagae L. Auto-oscillation and narrow spectral lines in spin-torque oscillators based on MgO magnetic tunnel junctions // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 106. P. 103921.
8. Миронов В.Л., Татарский Д.А., Фраерман А.А. Синхронизация автоколебаний обменно-связанных магнитных вихрей // *ФММ*. 2022. Т. 64. С. 1328–1332.
9. Locatelli N., Hamadeh A., Abreu Araujo F., Belanovsky A.D., Skirdkov P.N., Lebrun R., Naletov V.V., Zvezdin K.A., Munoz M., Grollier J., Klein O., Cros V. and De Loubens G. // Efficient Synchronization of Dipolarly Coupled Vortex-Based Spin Transfer Nano-Oscillators // *Sci Rep*. 2015. V. 5. P. 17039.
10. Скороходов Е.В., Татарский Д.А., Горев Р.В., Миронов В.Л., Фраерман А.А. Гиротропные колебания магнитных вихрей в двух взаимодействующих ферромагнитных дисках // *Письма в ЖЭТФ*. 2023. Т. 117. С. 165–170.
11. Andre T.W., Nahas J.J., Subramanian C.K., Garni B.J., Lin H.S., Omair A. and Martino W.L. A 4-Mb 0.18- μm 1T1MTJ toggle MRAM with balanced three input sensing scheme and locally mirrored unidirectional write drivers // *IEEE Journal of Solid-State Circuits*. 2005. V. 40. P. 301–309.
12. Engel B.N., Akerman J., Butcher B., Dave R.W., DeHerrera M., Durlam M., Grynkewich G., Janesky J., Pietambaram S.V., Rizzo N.D., Slaughter J.M., Smith K., Sun J.J. and Tehrani S. A 4-Mb toggle MRAM based on a novel bit and switching method // *IEEE Trans. Magn.* 2005. V. 41. P. 132.
13. Oh S.C., Park S.Y., Manchon A. et al. Bias-voltage dependence of perpendicular spin-transfer torque in asymmetric MgO-based magnetic tunnel junctions // *Nature Phys.* 2009. V. 5. P. 898–902.
14. Sankey J.C., Cui Y.T., Sun J.Z., Slonczewski J.C., Buhrman R.A. and Ralph D.C. Measurement of the spin-transfer-torque vector in magnetic tunnel junctions // *Nature Phys.* 2007. V. 4. P. 67–71.
15. Alzate J.G., Amiri P.Kh., Upadhyaya P., Cherepov S.S., Zhu J., Lewis M., Dorrance R., Katine J.A., Langer J., Galatsis K., Markovic D., Krivorotov I. and Wang K.L. Voltage-induced switching of nanoscale magnetic tunnel junctions. // *IEEE International Electron Devices Meeting*. 2012. P. 29.5.1. – 29.5.4.
16. Alzate J.G., Amiri P.Kh., Yu G., Upadhyaya P., Katine J.A., Langer J., Ocker B., Krivorotov I.N. and Wang K.L. Temperature dependence of the voltage-controlled perpendicular anisotropy in nanoscale MgO/CoFeB/Ta magnetic tunnel junctions // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 104. P. 112410.
17. Wang W.G., Li M., Hageman S. and Chien. C.L. Electric-field-assisted switching in magnetic tunnel junctions // *Nature Mater.* 2012. V. 11. P. 64–68.
18. Пашенькин И.Ю., Сапожников М.В., Гусев Н.С., Рогов В.В., Татарский Д.А., Фраерман А.А., Волочаев М.Н. Магнитоэлектрический эффект в туннельных магниторезистивных контактах CoFeB/MgO/CoFeB // *Письма в ЖЭТФ*. 2020. Т. 111. С. 815–818.

FABRICATION OF SUBMICRON CoFeB/MgO/CoFeB MAGNETIC TUNNEL JUNCTION USING A RESISTIVE MASK HSQ/PMMA

I. A. Fedotov^{1, *}, I. Yu. Pashen'kin¹, E. V. Skorokhodov¹, N. S. Gusev¹

¹ *Institute for Physics of Microstructures of the Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, 603950 Russia*

^{*} *e-mail: fedotov@ipmras.ru*

The technology of manufacturing magnetic tunnel junctions based on CoFeB/MgO/CoFeB layers with characteristic lateral dimensions from 200 to 700 nm using a combination of HSQ/PMMA electronic resistors has been developed. To study the processes of magnetization reversal in the obtained samples, measurements of magnetoresistance curves were carried out. It is shown that, depending on the structure of the magnetically sensitive layer and the geometric parameters of the TMR contacts, elements with both vortex and quasi-homogeneous distribution of the magnetization of the free layer are realized. At the same time, in the latter, the width of the magnetization reversal front is from 2 to 6 Oe.

Keywords: Magnetic tunnel junction, magnetic vortex, magnetron sputtering, electron beam lithography, ion etching

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.213.26:537.622.4

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ НАМАГНИЧИВАНИЯ В ЗАКАЛЕННОМ СОСТОЯНИИ ЛЕНТ АМОРФНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА

© 2024 г. Н. А. Скулкина^{а, *}, Е. С. Некрасов^а, Ю. Д. Еремин^а, Н. В. Кузнецов^а

^а Уральский федеральный университет, Екатеринбург, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

* e-mail: nadezhda-skulkina@yandex.ru; nadezhda.skulkina@urfu.ru; ntesla2016@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.08.2023 г.

После доработки 29.10.2023 г.

Принята к публикации 23.11.2023 г.

Исследования аморфного магнитомягкого сплава на основе кобальта АМАГ-172 (Co–Ni–Fe–Cr–Mn–Si–B) разных производителей показали, что в закаленном состоянии неоднородность магнитных характеристик по ширине ленты производства МСТАТОР (Боровичи) существенно ниже. Однако имеет место неоднородность ленты по толщине, что способствует формированию бимодальной полевой зависимости магнитной проницаемости. Ступенчатая форма начальных участков кривых намагничивания в области первого максимума магнитной проницаемости и скачкообразный характер процессов намагничивания в области слабых полей позволяют заключить, что в образцах ленты производства МСТАТОР формирование первого максимума полевой зависимости связано с независимым перемагничиванием поверхностного слоя. В формировании второго максимума участвует основной слой ленты. В образцах производства НИИМЭТ сглаженная форма ступенчатого начального участка кривой намагничивания соответствует постепенному вовлечению в процессы намагничивания и перемагничивания основного слоя ленты. Анализ петель гистерезиса показывает, что полевой сдвиг связан с межслойным взаимодействием поверхности и объема ленты, а формирование асимметричных петель гистерезиса происходит с участием второго слоя при постепенном вовлечении его в процессы намагничивания и перемагничивания.

Ключевые слова: аморфные магнитомягкие сплавы, закаленное состояние, термообработка, магнитная проницаемость, распределение намагниченности, неоднородность магнитных характеристик, полевой сдвиг петель гистерезиса бимодальная полевая зависимость магнитной проницаемости

DOI: 10.31857/S0015323024020042, EDN: YPMWRX

ВВЕДЕНИЕ

В закаленном состоянии ленты быстрозакаленных сплавов обладают высоким уровнем неоднородных внутренних напряжений и, вследствие этого, неоднородными магнитными характеристиками по длине, ширине и толщине ленты [1, 2]. Исследование магнитных характеристик в исходном состоянии ленты является важным, поскольку это базовое состояние для формирования уровня магнитных свойств в результате термообработки. Игнорирование этого фактора не позволяет получить состояние с однородными характеристиками после отжига [1].

Ранее проведенные исследования ленты аморфного магнитомягкого сплава на основе кобальта АМАГ-172 (Co–Ni–Fe–Cr–Mn–Si–B) производства НИИМЭТ (Калуга) показали наличие существенной неоднородности магнитных характеристик в закаленном состоянии [1]. По длине ленты наблюдаются противофазные синусо-

идальные изменения максимальной магнитной проницаемости ($\mu_{\max}$) и объема доменов с ортогональной намагниченностью ($V_{\text{орт}}$). Период этих изменений коррелирует с размерами охлаждающего диска стандартных установок по производству ленты. Для двух серий образцов, полученных разрезанием ленты пополам, неоднородность магнитных характеристик по ширине ленты также весьма существенна. На участках ленты, соответствующих максимальной магнитной проницаемости и минимальным значениям объема доменов с ортогональной намагниченностью, в области смещения 180-градусных доменных границ обнаружен бимодальный вид полевой зависимости магнитной проницаемости и полевой сдвиг петель гистерезиса. Это служит основанием для вывода о неоднородности магнитных характеристик по толщине ленты [1, 2]. Полевой сдвиг и асимметрия формы петель гистерезиса находят объяснение в рамках формирования однонаправ-

ленной обменной анизотропии на поверхности раздела ферромагнитной и антиферромагнитной фаз компонент планарной намагниченности, ориентированных вдоль оси ленты [3–7]. Наблюдаемое исчезновение полевого сдвига и асимметрии петель гистерезиса по ширине ленты может быть связано с уменьшением толщины оксидного антиферромагнитного слоя CoO . Градиенты температуры способствуют формированию различной концентрации и глубины проникновения внедренных в поверхность ленты атомов кислорода и водорода при изготовлении ленты в результате взаимодействия с атмосферным паром [2, 8, 9].

На основании результатов предыдущих исследований можно заключить, что неоднородность внутренних напряжений в закаленном состоянии ленты из-за различной скорости теплоотвода при ее изготовлении является причиной соответствующей неоднородности процессов намагничивания, а, значит, и магнитных характеристик. Важность проводимых исследований обусловлена также и тем, что сплав АМАГ-172 используется в изделиях и в закаленном состоянии, поскольку обладает высокими значениями максимальной магнитной проницаемости [10].

Термические обработки (ТО) являются стандартным способом улучшения магнитных свойств лент аморфных магнитомягких сплавов. При этом важную роль играют зависящие от параметров термообработки процессы структурной релаксации и релаксации внутренних напряжений [11–14]. Однако неоднородность внутренних напряжений не способствует формированию состояния ленты с однородными оптимальными характеристиками после отжига [1, 15–18].

Заметим, что результаты систематического исследования, представленные в работах [1, 2], позволили выявить влияние технологического процесса на неоднородность магнитных характеристик. Тем не менее эти исследования не являются достаточно полными, поскольку касаются только одного производителя. Поэтому в настоящей работе представлены также результаты исследования неоднородности процессов намагничивания в закаленном состоянии ленты аморфного магнитомягкого сплава аналогичного состава (АМАГ-172 с околонулевой отрицательной константой магнитострикции) производства МСТАТОР (Боровичи).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили на образцах в форме полос, вырезанных из промышленных лент: а) шириной 20 мм производства НИИМЭТ (Калуга), размером $110 \times 10 \times 0.022$ мм и б) шири-

ной 30 мм производства МСТАТОР (Боровичи), размером $110 \times 10 \times 0.017$ мм. Кривые намагничивания и петли гистерезиса измеряли индукционным методом с погрешностью измерения магнитной индукции и поля, не превышающей 2 %, магнитной проницаемости – 3 %. Объем доменов с ортогональной намагниченностью определяли по корреляционной зависимости между максимальными значениями остаточной индукции и относительным объемом доменов с ортогональной намагниченностью, полученной с помощью мессбауровских исследований [18, 19]. Распределение намагниченности в плоскости ленты: относительные объемы доменов с планарной намагниченностью, ориентированной вдоль (V_{180}) и поперек оси ленты (V_{90}) определяли с использованием зависимости остаточной индукции (B_r) от максимальной (B_m), измеренной по частным петлям гистерезиса. Относительная погрешность определения распределения намагниченности не превышала 5 % [9, 11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для проведения исследований сформированы серии образцов обеих лент исследуемого сплава. Внутри каждой серии находилось несколько образцов, изготовленных разрезанием одного и того же участка ленты по ширине. Серии образцов производства НИИМЭТ состояли из двух, а МСТАТОР – из трех образцов. Образцы, анализ результатов которых представлен в настоящей работе, пронумерованы следующим образом. Первые цифры серий 1 и 2 соответствуют производителям ленты МСТАТОР и НИИМЭТ соответственно. Вторые цифры – номерам образцов одного и того же участка ленты.

В табл. 1 представлены значения магнитных характеристик серии образцов производства НИИМЭТ (Калуга), а на рис. 1 зависимости остаточной индукции от максимальной и полевые зависимости магнитной проницаемости.

Таблица 1. Магнитные характеристики ленты аморфного сплава $\text{Co-Ni-Fe-Cr-Mn-Si-B}$ производства НИИМЭТ в закаленном состоянии

Образцы	μ_{max}	H_c , А/м	$V_{\text{орт}}$, %	$\eta = V_{180}/V_{90}$
2.1	60000	1.27	30.0	1.76
2.2	177000	0.96	10.0	2.06

Видно, что для образцов этой серии наблюдается существенная неоднородность магнитных характеристик по ширине ленты. В первую очередь это касается распределения намагниченности как в плоскости ленты, которое характеризу-

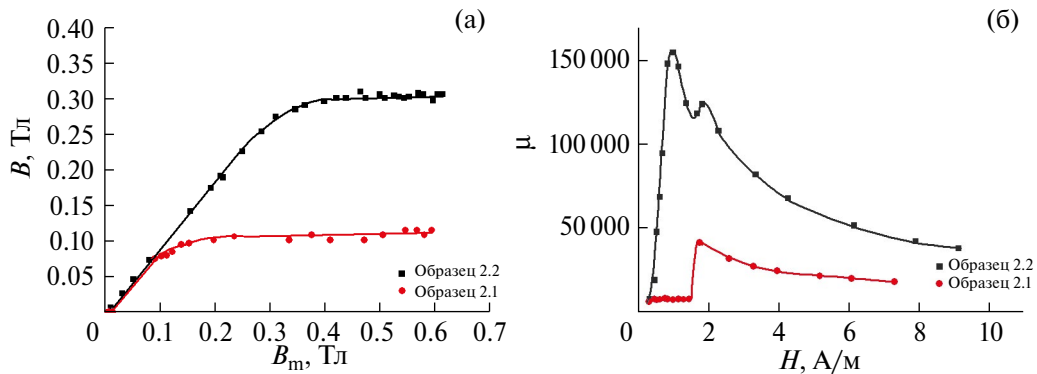


Рис. 1. Зависимости остаточной индукции от максимальной (а) и полевые зависимости магнитной проницаемости (б) образцов 2.1 и 2.2.

ется остротой магнитной текстуры $\eta = V_{180}/V_{90}$, так и объемом доменов с намагниченностью, перпендикулярной плоскости ленты. Неоднородность распределения намагниченности способствует формированию неоднородности максимальной магнитной проницаемости и коэрцитивной силы. Для одного из образцов этой серии, образца 2.2, имеет место бимодальная полевая зависимость магнитной проницаемости, что свидетельствует в пользу неоднородности ленты по толщине. Полученные результаты подтверждают результаты, представленные в работах [1, 2].

Исследование магнитных характеристик серии образцов ленты аналогичного состава производства МСТАТОР (Боровичи) показало, что максимальная магнитная проницаемость в закаленном состоянии существенно выше (рис. 2, табл. 2). Для крайних образцов эти значения равны 450 000 и 430 000, для образца, соответствующего среднему участку ленты, несколько ниже: 410 000. То есть лента меньшей толщины по ширине более однородна.

Таблица 2. Магнитные характеристики ленты аморфного сплава Co–Ni–Fe–Cr–Mn–Si–B производства МСТАТОР в закаленном состоянии

Образцы	$\mu_{\max}$	H_c , A/м	$V_{\text{орт}}$, %	V_{180} , %
1.1	450000	0.60	1.50	98.5
1.2	410000	0.60	2.50	97.5
1.3	430000	0.60	3.50	96.5

Обращает на себя внимание также характер зависимости остаточной индукции от максимальной, измеренной по частным петлям гистерезиса. Практически во всем интервале индукций она линейна, что соответствует процессам перемагничивания, которые осуществляются смещением 180-градусных доменных границ. На долю процессов вращения намагниченности приходится совсем небольшая часть. Анализ горизонтальных

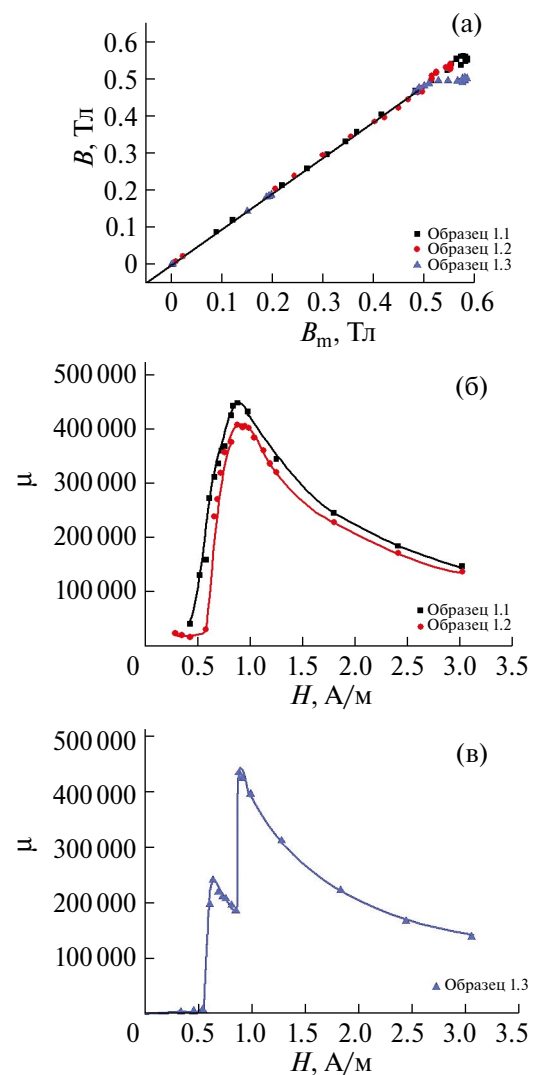


Рис. 2. Зависимости остаточной индукции от максимальной (а) и полевые зависимости магнитной проницаемости образцов 1.1, 1.2 (б) и 1.3 (в).

участков показывает, что относительный объем доменов с ортогональной намагниченностью увеличивается по ширине ленты от одного края до другого от 1.5 до 3.5 %. Полевые зависимости маг-

нитной проницаемости крайнего и среднего образцов 1.1 и 1.2 не имеют особенностей, в то время как для образца 1.3 наблюдается бимодальная зависимость $\mu(H)$. Также не имеют особенностей и начальные участки кривых намагничивания образцов 1.1 и 1.2 (рис. 3). Тем не менее для образца 1.3 наблюдается ступенчатая форма начального участка кривой намагничивания: в области полей, соответствующих первому максимуму на полевой зависимости магнитной проницаемости. При индукции 0.2 Тл присутствует горизонтальный участок. Следовательно, на этом участке увеличение магнитного поля не приводит к изменению магнитной индукции, вследствие чего имеет место уменьшение магнитной проницаемости в этом интервале полей. Это свидетельствует о неоднородности ленты по толщине: наличии в образце двух слоев с планарной намагниченностью, ориентированной вдоль оси ленты. Например, такому случаю соответствует модель доменной структуры с противоположной ориентацией намагниченности в слоях и возможным замыканием магнитного потока на торцах полос. В поле до 0.5 А/м наблюдается весьма слабое увеличение магнитной индукции до 4 мТл, что может быть связано со стабилизацией доменных границ в результате межслойного взаимодействия. В поле несколько большем 0.5 А/м процессы намагничивания осуществляются скачкообразным движением 180-градусных доменных границ первого

слоя. Процессы намагничивания с участием второго слоя начинаются в поле около 0.7 А/м после окончания процессов смещения доменных границ первого слоя, и также носят скачкообразный характер. При этом наблюдается резкое увеличение магнитной проницаемости и достижение ее второго максимума. В результате смещения доменных границ первого слоя ленты достигается индукция 0.2 Тл, что составляет третью часть от индукции насыщения. Следовательно, можно считать, что и толщина первого поверхностного слоя в этом месте ленты примерно равна 1/3 её толщины, и этот слой относится к свободной поверхности ленты. Это может означать, что на такую глубину проникают напряжения, индуцируемые внедренными в поверхностный слой ленты атомами водорода и кислорода при её взаимодействии с атмосферным паром в процессе изготовления. Например, присутствие значительно окисленного поверхностного слоя глубиной до 150 нм в исходном состоянии быстрозакаленной ленты было обнаружено в работе [9].

Анализ формы петли гистерезиса при значениях магнитной индукции и поля, соответствующих области первого максимума магнитной проницаемости, показывает, что в этом случае наблюдается небольшой полевой сдвиг петли гистерезиса (рис. 4а). Петли гистерезиса, измеренные в области магнитного поля, где процессы намагничивания осуществляются при участии обоих слоев

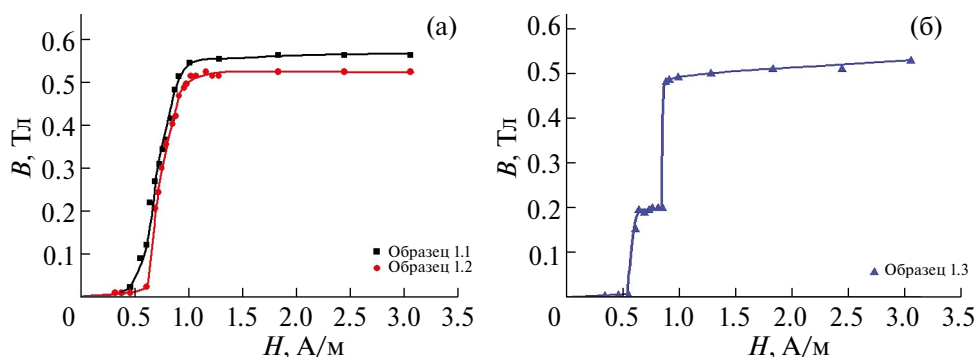


Рис. 3. Начальные участки кривых намагничивания образцов 1.1, 1.2 (а) и 1.3 (б).

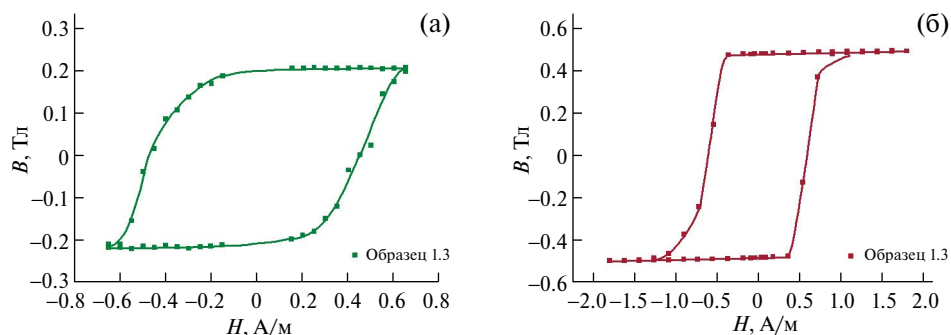


Рис. 4. Петли гистерезиса образца 1.3, измеренные в области поля первого максимума магнитной проницаемости (а) и большем поле (б).

ленты, симметричны и обладают высокой прямоугольностью с коэффициентом прямоугольности 0.98 (рис. 4б).

Анализ начального участка кривой намагничивания образца 2.2 (рис. 5а) с бимодальной полевой зависимостью магнитной проницаемости (рис. 1б) показывает, что и в этом случае имеет место ступенчатый вид кривой, но с плавным перегибом в той же области магнитной индукции, что и для образца 1.3. На рис. 5б и 6б представлены начальные участки кривых намагничивания образцов 2 и 2.4 с бимодальной полевой зависимостью магнитной проницаемости, вырезанных с того же края ленты, что и образец 2.2. Полевая зависимость магнитной проницаемости и петли гистерезиса для образца 2 представлены в работе [2]. Образец под номером 2 относится к другой серии образцов, и соответствует другому участку длины ленты производства НИИМЕТ с бимодальной полевой зависимостью магнитной проницаемости.

Видно, что вид начальных участков кривых намагничивания аналогичен. Некоторое отличие имеет начальный участок образца 2.4. Небольшой горизонтальный участок при индукции около 0.2 Тл, соответствующий резкому возрастанию магнитной проницаемости в области первого максимума, переходит в плавную линию. Далее имеет место более резкое возрастание магнитной

индукции вплоть до достижения поля второго максимума на полевой зависимости магнитной проницаемости (рис. 6а). Следовательно, в образцах этой части ленты не наблюдается процессов намагничивания при последовательном участии слоев. Намагничивание начинается с вовлечения в процесс первого слоя, затем при увеличении поля вовлекается второй слой. Процесс смещения доменных границ заканчивается вкладом обоих слоев без разделения их участия в процессе намагничивания. Тем не менее замечателен тот факт, что вклад первого слоя в процессы намагничивания и в этом случае заканчивается при достижении магнитной индукции значения около 0.2 Тл, как и для образца 1.3 ленты производства МСТАТОР.

Аналогично образцу 1.3 на начальном участке кривой намагничивания в образцах 2 и 2.4 наблюдается слабое изменение магнитной индукции в силу тех же причин. Отличительной особенностью второго (основного) слоя образцов с бимодальной полевой зависимостью магнитной проницаемости является наличие доменов с планарной намагниченностью, ориентированной не только вдоль, но и поперек оси ленты, и доменов с ортогональной намагниченностью (см. рис. 1а, табл. 1). В этом случае они также принимают участие в процессе намагничивания. Аналогичные выводы получены в работах [20, 21] по наблю-

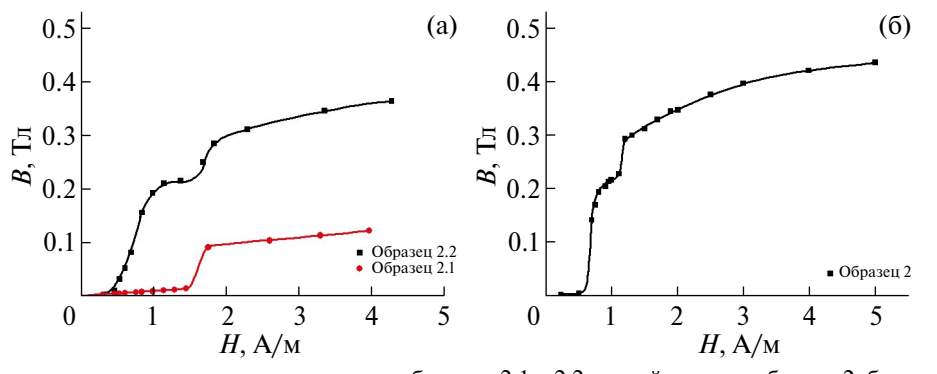


Рис. 5. Начальные участки кривых намагничивания образцов 2.1 и 2.2 второй серии и образца 2, бимодальная зависимость $\mu(H)$ которого представлена в работе [2].

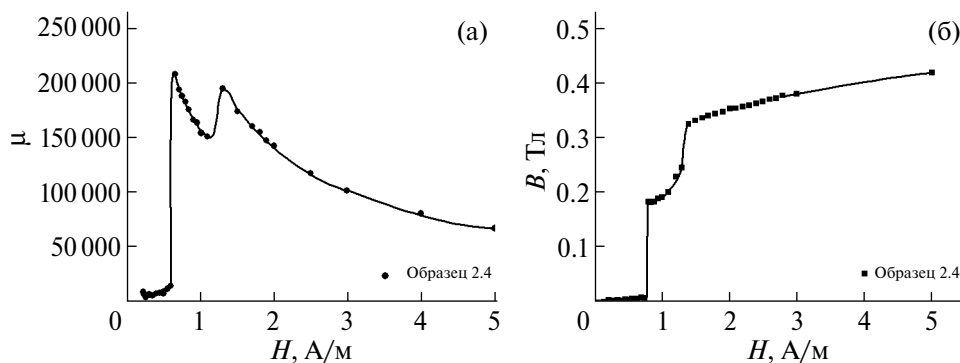


Рис. 6. Полевая зависимость магнитной проницаемости (а) и начальный участок кривой намагничивания (б) образца 2.4.

дению поверхностной доменной структуры в закаленном состоянии ленты на основе кобальта с околонулевой константой магнитоstriction. Они касаются участия в процессе поверхностного намагничивания 180-градусных границ доменов с планарной намагниченностью, ориентированной вдоль оси ленты, с преобладанием в процессе объемного намагничивания обратимого вращения намагниченности.

Петли гистерезиса образцов 2.1 и 2.2, соответствующие различным процессам перемагничивания, показаны на рис. 7 и 8. Из рис. 7а видно, что для образца 2.2 имеет место асимметричная смещенная петля гистерезиса, вершина которой соответствует значению поля первого максимума на полевой зависимости магнитной проницаемости. Значения коэрцитивных полей составляют 0.47 и 0.56 А/м и различаются на 24%, что также связано с неоднородностью ленты по толщине. Увеличение поля до значения, соответствующего второму максимуму магнитной проницаемости,

устраняет асимметрию петли и ее полевой сдвиг (рис. 7б). В этом случае в процессах намагничивания и перемагничивания участвуют оба слоя ленты. При этом коэрцитивная сила несколько повышается и достигает 0.84 А/м. При дальнейшем повышении поля процессы намагничивания и перемагничивания осуществляются с участием смещения 90-градусных доменных границ. При этом наблюдаются стандартные петли гистерезиса (рис. 7в), а коэрцитивная сила увеличивается до 0.86 А/м. Перемагничивание образца с участием обратимых процессов вращения намагниченности не приводит к росту коэрцитивной силы [2]. Аналогичные петли гистерезиса для второй части ленты (образец 2.1) показаны на рис. 8. Для этой части ленты не наблюдается бимодальная полевая зависимость магнитной проницаемости (см. рис. 1а). Тем не менее в интервале полей, соответствующих первому максимуму на аналогичной зависимости для образца 2.2, имеет место постоянство магнитной проницаемости.

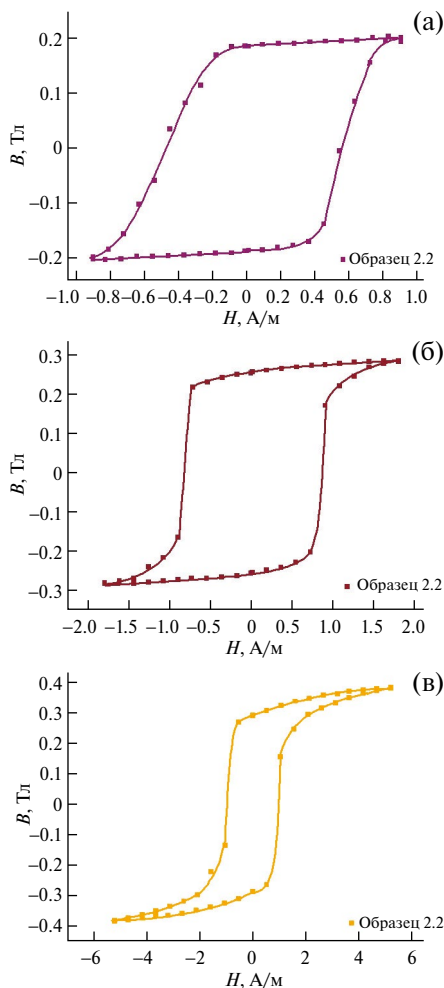


Рис. 7. Петли гистерезиса образца 2.2, измеренные в области поля (а) первого, (б) второго максимума магнитной проницаемости и (в) смещения 90-градусных доменных границ.

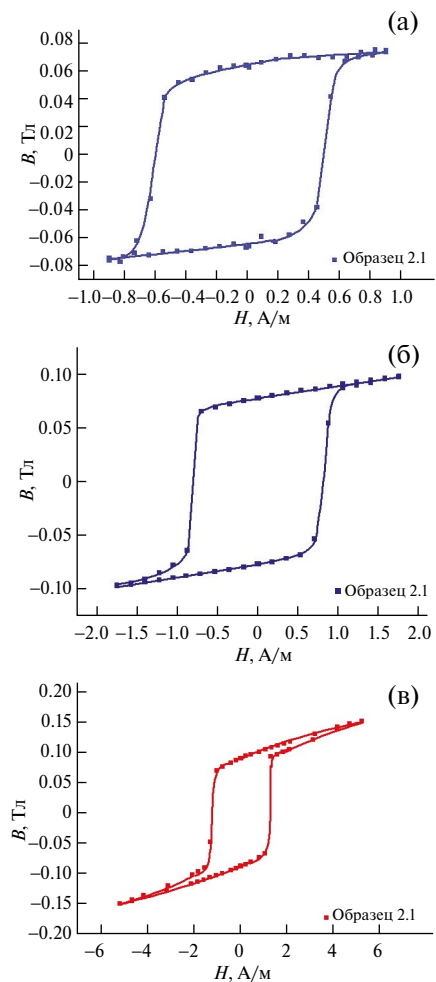


Рис. 8. Петли гистерезиса образца 2.1, измеренные в области постоянства (а), максимума (б) магнитной проницаемости и (в) смещения 90-градусных доменных границ.

Петля гистерезиса, измеренная в области постоянства магнитной проницаемости, представлена на рис. 8а. Видно, что в этом случае тоже имеет место полевой сдвиг петли гистерезиса со значениями коэрцитивных полей 0.60 и 0.50 А/м и различием между ними в 20 %. И в этом случае полевой сдвиг петли гистерезиса может быть связан с межслойным взаимодействием поверхностного слоя меньшей толщины и объема ленты. Отличительной особенностью является заметное отсутствие асимметрии петли гистерезиса. Сравнение петлей гистерезиса обеих частей ленты, измеренных в одной области магнитного поля, позволяет заключить, что полевой сдвиг петлей гистерезиса связан с межслойным взаимодействием поверхности и объема ленты, а формированию асимметричных петлей гистерезиса способствует последовательный вклад слоев в процессы намагничивания и перемагничивания. Этому свидетельствует также сравнение вида петлей гистерезиса образцов обеих частей ленты, измеренных в поле, соответствующем максимуму магнитной проницаемости образца 2.1 и второму максимуму образца 2.2. В обоих случаях отсутствует полевой сдвиг петлей гистерезиса с близкими значениями коэрцитивной силы: 0.84 и 0.81 А/м для образцов 2.2 и 2.1 соответственно. Отличие заключается в значениях максимальной индукции, соответствующей вершине петли гистерезиса, и меньшей прямоугольности петли гистерезиса образца 2.1 (рис. 8б).

Петля гистерезиса образца 2.1, измеренная в области смещения 90-градусных доменных границ, также не имеет особенностей, ее форма отличается меньшей прямоугольностью и большей коэрцитивной силой: 1.27 А/м (рис. 8в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования аморфного магнитомягкого сплава на основе кобальта АМАГ-172 (Co–Ni–Fe–Cr–Mn–Si–B) показали, что неоднородность магнитных свойств в лентах двух разных производителей различна. Это подтверждает выводы предыдущих работ [1, 2] о влиянии технологических условий производства ленты на неоднородность распределения намагниченности и магнитные характеристики. В закаленном состоянии неоднородность максимальной магнитной проницаемости по ширине ленты производства МСТАТОР (Боровичи) существенно ниже. Это связано с более однородным распределением намагниченности в ленте, следовательно, и уровня внутренних напряжений. Тем не менее, аналогично ленте производства НИИМЭТ (Калуга), имеет место неоднородность ленты по толщине, которая способствует формированию бимодальной полевой

зависимости магнитной проницаемости. Это может быть следствием неоднородной концентрации по ширине ленты внедренных в ее поверхность атомов водорода и кислорода при взаимодействии с атмосферным паром и наличии градиентов температуры в процессе изготовления.

Анализ зависимостей остаточной индукции от максимальной представленных в работе образцов ленты производства МСТАТОР показал, что практически вся намагниченность в ленте ориентирована вдоль ее оси. Следовательно, эти образцы можно использовать в качестве модельных для выявления особенностей процессов намагничивания в этих материалах. Подробное изучение начальных участков кривых намагничивания обнаружило наличие горизонтальной ступеньки в области первого максимума магнитной проницаемости. С учетом скачкообразного характера процессов намагничивания в области поля, соответствующего максимумам магнитной проницаемости, можно заключить, что формирование первого максимума полевой зависимости связано в этом случае с независимым перемагничиванием поверхностного слоя. В формировании второго максимума участвует основной слой ленты. В образцах ленты с бимодальной полевой зависимостью магнитной проницаемости производства НИИМЭТ ступенчатый начальный участок кривой намагничивания имеет сглаженную форму, что соответствует постепенному вовлечению в процессы намагничивания и перемагничивания основного слоя ленты.

Сравнение петлей гистерезиса обеих частей ленты, измеренных в одной области магнитного поля, позволяет заключить, что полевой сдвиг петлей гистерезиса связан с межслойным взаимодействием поверхности и объема ленты. Формирование асимметричных петлей гистерезиса происходит с участием второго слоя при постепенном вовлечении его в процессы намагничивания и перемагничивания. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации FEUZ–2023–0020.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скулкина Н.А., Некрасов Е.С., Денисов Н.Д., Кузнецов П.А., Мазеева А.К. Неоднородность магнитных характеристик аморфного сплава на основе кобальта в закаленном состоянии // ФММ. 2021. Т. 122. № 11. С.1135–1141. DOI: 10.31857/S0015323021110140
2. Скулкина Н.А., Некрасов Е.С. Неоднородность процессов намагничивания в закаленном состо-

- янии ленты аморфного сплава на основе кобальта // ФММ. 2023. Т. 124. № 8. С. 703–709. DOI: 10.31857/S0015323021110140
3. Яминский И.В., Тишин А.М. Магнитная силовая микроскопия поверхности // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 3. С. 187–193.
 4. Kools J.C.S. Exchange-Biased Spin-Valves for Magnetic Storage // IEEE Trans. Magn. 1996. V. 4(32). P. 3165–3184.
 5. Dan Dahlberg E., Miller B., Hill B., Jonsson B.J., Strom V., Rao K.V., Nogues J., Schuller I.K. Measurements of the ferromagnetic/antiferromagnetic interfacial exchange energy in CO/CoO and Fe/FeF₂//J. Appl. Phys. 1998. V. 83. P. 6893.
 6. Berkowitz A.E., Takano K. Exchange anisotropy // J. Magn. Magn. Mat. 1999. V. 200. P. 552–570.
 7. Чернышова Т.А. Магнитные и магниторезистивные свойства спиновых клапанов с синтетическим ферритмагнетиком и микрообъектов на их основе / Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.11. Екатеринбург: Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, 2018. 149 с.
 8. Flanders P.J., Liebermann H.H., Graham C.D. Changes in curie temperature, physical dimensions, and magnetic anisotropy during annealing of amorphous magnetic alloys // IEEE Trans. Magn. 1977. V. 13. № 5. P. 1541–1543.
 9. Bulavin L.A., Karbivskyy V., Artemyuk V., Karbivska L. Relaxation and vitrification processes of disordered iron-based systems// Springer Proceed. in Phys. 2018. V. 197. P. 331–372. <https://mstator.ru/ru>
 10. Dai J., Wang Y.G., Yang L., Xia G.T., Zeng Q.S., Lou H.B. Structural aspects of magnetic softening in Fe-based metallic glass during annealing //Scr. Mater. 2017. V. 127. P. 88–91.
 11. Орлова Н.Н. Влияние механических напряжений на структуру, фазовые превращения и свойства аморфных сплавов / Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. Черноголовка: Институт физики твердого тела РАН, 2014. 133 с.
 12. Evenson Z., Koschine T., Wei S., Gross O., Bednarcik J., Gallino I., Kruzic J.J., Rätzke K., Faupel F., Busch R. The effect of low-temperature structural relaxation on free volume and chemical short-range ordering in a Au-⁴⁹Cu_{26.9}Si_{16.3}Ag_{5.5}Pd_{2.3} bulk metallic glass // Scr. Mater. 2015. V. 103. P. 14–17.
 13. Nagel C., Rätzke K., Schmidtke E., Wolff J. Free-volume changes in the bulk metallic glass Zr_{46.7}Ti_{8.3}Cu_{7.5}Ni₁₀B_{27.5} and the undercooled liquid // Physical review B. 1998. V. 57. P. 10224.
 14. Скулкина Н.А., Иванов О.А., Павлова И.О., Минаева О.А. Длительность изотермической выдержки во время термообработки на воздухе и магнитные свойства лент аморфных магнитомягких сплавов на основе железа // ФММ. 2011. Т. 112. № 6. С. 613–619.
 15. Скулкина Н.А., Иванов О.А., Павлова И.О., Минаева О.А. Влияние параметров термообработки на магнитные свойства и распределение намагниченности в лентах аморфных магнитомягких сплавов на основе железа // ФММ. 2013. Т. 114. № 5. С. 411–418.
 16. Скулкина Н.А., Иванов О.А., Шубина Л.Н., Блинова О.В. Распределение намагниченности в исходном состоянии ленты аморфного магнитомягкого сплава и эффективность термической обработки // ФММ. 2016. Т. 117. № 11. С. 1121–1129. DOI:0.7868/S0015323016110127
 17. Скулкина Н.А. Распределение намагниченности и магнитные свойства кристаллических, аморфных и нанокристаллических магнитомягких материалов / Дис. ... д-ра. физ.-мат. наук: 01.04.11. Екатеринбург: Уральский государственный университет, 2008. 340 с.
 18. Скулкина Н.А., Иванов О.А., Мазеева А.К., Кузнецов П.А., Степанова Е.А., Блинова О.В., Михалицына Е.А., Денисов Н.Д., Чекис В.И. Влияние полимерного покрытия и прессующего давления на магнитные свойства аморфных сплавов на основе кобальта // ФММ. 2017. Т. 118. № 12. С. 1248–1256. DOI: 10.7868/S0015323017120026
 19. Dong X.Z., Gröger B., Kronmüller H. Annealing effect of domain patterns of the nearly non-magnetostrictive amorphous alloy Co₅₈Ni₁₀Fe₅Si₁₁B₁₆ //Appl. Phys. A 1982. V. 28. P. 103–107.
 20. Lopatina E., Soldatov I., Budinsky V., Marsiliusc M., Schultz L., Herzer G., Schäfer R. Surface crystallization and magnetic properties of Fe_{84.3}Cu_{0.7}Si₄B₈P₃ soft magnetic ribbons //Acta Mater. 2015. V. 96. P. 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.05.051>Get rights and content

MAGNETIZATION PROCESSES FEATURES IN THE TAPES OF COBALT-BASED AMORPHOUS ALLOY

N. A. Skulkina^{1,*}, E. S. Nekrasov¹, Yu. D. Eremin¹, N. V. Kuznetsov¹

¹Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002 Russia

*e-mail: nadezhda-skulkina@yandex.ru; nadezhda.skulkina@urfu.ru; ntesla2016@yandex.ru

Studies of the amorphous cobalt-based soft magnetic alloy AMAG-172 (Co–Ni–Fe–Cr–Mn–Si–B) from different manufacturers have shown that in the as-quenched state there is nonuniformity of the magnetic characteristics, and therefore the level of internal stresses across the width of the tape produced by MSTATOR

(Borovich) significantly lower. However, similar to the tape produced by NIIMET (Kaluga), there is nonuniformity of the tape in thickness, which contributes to the formation of a bimodal field dependence of magnetic permeability. This may be a consequence of the non-uniform concentration along the width of the tape of hydrogen and oxygen atoms embedded in its surface during interaction with atmospheric vapor and the presence of temperature gradients during the manufacturing process. A stepwise shape of the initial sections of the magnetization curves in the region of the first maximum of magnetic permeability was discovered. The abrupt nature of the magnetization processes in the region of weak fields allows us to conclude that in the samples of tape produced by MSTATOR, the formation of the first maximum of the field dependence is associated with an independent magnetization reversal of the surface layer, while the main layer of the tape participates in the formation of the second maximum. The smoothed shape of the stepped initial section of the magnetization curve of samples produced by NIIMET corresponds to the gradual involvement of the main layer of the tape in the processes of magnetization and remagnetization. A comparison of the hysteresis loops of both parts of the tape, measured in the same magnetic field region, shows that the field shift of the hysteresis loops is associated with the interlayer interaction of the surface and volume of the tape, and the formation of asymmetric hysteresis loops occurs with the participation of the second layer with its gradual involvement in the processes of magnetization and magnetization reversal.

Keywords: amorphous soft-magnetic alloys, as-quenched state, heat treatment, magnetic permeability, magnetization distribution, magnetic characteristics nonuniformity

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.633.2

КОНТАКТНАЯ РАЗНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛОВ В ОТСУТСТВИЕ ТОКА ЧЕРЕЗ ОБРАЗЕЦ В РЕЖИМЕ КВАНТОВОГО ЭФФЕКТА ХОЛЛА В ГЕТЕРОСТРУКТУРЕ InGaAs/InAlAs

© 2024 г. С. В. Гудина^а, В. Н. Неверов^{а, *}, К. В. Туруткин^а,
И. С. Васильевский^б, А. Н. Виниченко^б

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

^б Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Каширское шоссе, 31, Москва, 115409 Россия

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

Поступила в редакцию 24.11.2023 г.

После доработки 27.11.2023 г.

Принята к публикации 28.11.2023 г.

Представлены экспериментальные результаты возникновения напряжения на потенциальных контактах в отсутствие внешнего тока через образец в области плато квантового эффекта Холла в гетероструктуре с квантовой ямой InGaAs/InAlAs. Возникновение напряжения связано с неэквивалентностью протекания краевого тока в потенциальных контактах в магнитном поле в системе с двумерным электронным газом.

Ключевые слова: квантовый эффект Холла, двумерный электронный газ, геометрия холловского мостика

DOI: 10.31857/S0015323024020059, **EDN:** YPJWRA

ВВЕДЕНИЕ

Целочисленный квантовый эффект Холла (КЭХ) проявляется в квантовании холловского сопротивления или проводимости двумерного электронного газа (ДЭГ) в сильных магнитных полях и при низких температурах. КЭХ может быть интерпретирован на основе модели краевых состояний. Экспериментальный образец с ДЭГ имеет границу, задаваемую литографическим краем или краем области под затвором. Возле края формируется обедняющее электрическое поле, приводящее к зависимости нуля отсчёта уровней Ландау от координаты, поэтому электронные уровни Ландау “изгибаются” вверх вблизи края. Как известно, в скрещенных магнитном и электрическом полях заряженная частица дрейфует вдоль линий постоянной энергии — эквипотенциалей. Электроны заполняют состояния согласно статистике Ферми–Дирака до уровня Ферми. При факторе заполнения, близком к целочисленному значению, вдали от краёв формируются локализованные состояния, не участвующие в проводимости, а вблизи краёв — краевые токовые состояния. При этом ток на противоположных краях образца имеет противоположное направление, которое задаётся знаком квантующего магнитного поля.

В этой работе мы сообщаем о возникновении напряжения на контактах образца в магнитных полях, отвечающих плато квантового эффекта Холла в отсутствие тока, протекающего через образец. Условия проведения эксперимента довольно близко отвечают измерениям по подбарьерному переносу заряда между несвязанными краевыми состояниями при изменении магнитного поля в двумерных системах [1–3]. При этом без пропускания электрического тока через образец на контактах возникает напряжение, знак которого определяется увеличением или убыванием магнитного поля. Мы сообщаем о наблюдении возникновения напряжения на потенциальных контактах, связанных одним краевым состоянием в магнитном поле без пропускания электрического тока. Такой эффект наблюдали ранее и другие исследователи, но эти данные не были опубликованы [4].

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследована полупроводниковая гетероструктура с квантовой ямой InAlAs/InGaAs/InAlAs и метаморфным буфером $\text{InAl}_{1-x}\text{As}$, выращенная методом молекулярно-лучевой эпитаксии на установке RIBER Compact 21 в Институте функ-

циональной ядерной электроники Национального исследовательского ядерного университета “МИФИ”. Использованы подложки InP (Wafer Technology Co.) с ориентацией (100). Последовательность слоев и параметры образца приведены в табл. 1 (из работы [5]). Плотность электронов $n = 6.8 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$, подвижность $\mu = 20 \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Профиль состава (концентрация индия x) в метаморфном буфере $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ технологически задавали линейным; в гетероструктуру вводили сверхрешетку для подавления роста дислокаций в активную область. Метаморфный буфер дополняли инверсионным слоем с линейным уменьшением x для предотвращения проникновения упругих деформаций в активную область. Затем был выращен толстый слой псевдоподложки $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ в качестве подложки для последующих активных слоев квантовой ямы (КЯ) $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$, спейсерного: слоя $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$, δ -слоя легирующего кремния, барьера $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ и нелегированного защитного слоя $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$. Образец на подложках InP содержал псевдоморфно напряженную КЯ, параметр решетки которой превышал параметр решетки барьерных слоев. В качестве донорной примеси использовали кремний, концентрация атомов Si составляла $1.5 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-2}$.

Образцы имели форму двойного холловского мостика. Контакты были изготовлены вручную и несколько отличались друг от друга (рис. 1). Измерения проводили в жидком гелии при температурах 4.2 К и 1.8 К. Магнитное поле было направлено перпендикулярно плоскости двумерного электронного газа и изменялось в диапазоне

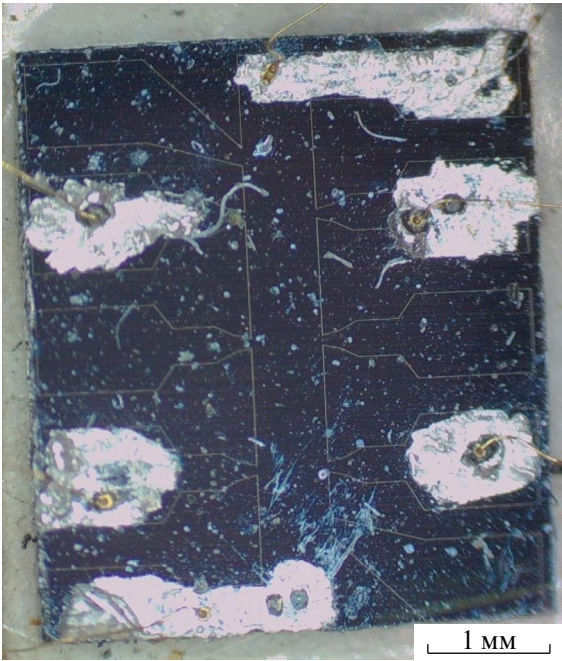


Рис. 1. Фотография образца.

от 0 до 13 Тл. Измерения сопротивления проводили в режиме постоянного тока. Измерение напряжения между различными парами контактов проводили вольтметром Keithley 2001 Multimeter с большим входным сопротивлением ($>10 \text{ ГОм}$).

Измерения выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” Института физики металлов имени Михеева УрО РАН.

Таблица 1. Структура образцов

Последовательность слоев структуры	Толщина слоя и его параметры
Покрывающий слой $i\text{-In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$	6 нм
Барьерный слой $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$	$x=0.81 \quad L_b=96 \text{ нм}$
Легирование (Si)	d
Спейсер $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$	$x=0.81 \quad L_s=12 \text{ нм}$
Квантовая яма $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$	$y=0.90 \quad L_w=14 \text{ нм}$
Сглаживающий (залечивающий, псевдоподложечный) слой $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$	$x=0.81 \quad 140 \text{ нм}$
Инверсный слой $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$	$x=0.83 \rightarrow 0.81 \text{ лин.}$ 19 нм
Метаморфный буфер $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$	$x=0.55 \rightarrow 0.83$ 1350 нм
Сверхрешетка	$[\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}/\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}] \times 6 \quad y=0.53, x=0.57$ 78 нм
Буфер $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$	$x=0.52 \quad 42 \text{ нм}$
Подложка	(100) InP

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В магнитных полях, отвечающих середине плато КЭХ, в отсутствие тока через образец экспериментально наблюдались пики напряжения на потенциальных контактах (рис. 2а–г) в образце с геометрией холловского мостика (рис. 2е). Знак и амплитуда пиков напряжения имеют случайный характер от образца к образцу. Эффект четный по магнитному полю (рис. 2а).

С понижением температуры значение напряжения в пике увеличивается (рис. 2). Кроме того, оно довольно сильно зависит от степени спиновой поляризации. Как известно, в центре зеemannовских щелей (плато с нечетными номерами) спиновая поляризация имеет максимум, и она растет с уменьшением номера плато. Для плато с нечетными номерами 7 и 5 сигнал не заметен при $T=4.2$ К и имеет небольшое (значительно уступающее четным номерам плато) значение при 1.8 К (рис. 3). Для $i=3$ этот эффект меняет знак. А для плато с номером 2 наблюдается сложная зависимость со сменой знака при увеличении магнитного поля (роста спиновой поляризации).

В квантующем магнитном поле энергетический спектр носителей заряда становится дискретным:

$$E_N^{\pm} = \left(N + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_C \pm g \mu_B B,$$

где N – номер уровня Ландау, $\omega_C = eB/m_{\text{eff}}$ – циклотронная частота, m_{eff} – эффективная масса,

g – фактор Ланде, μ_B – магнетон Бора, $\hbar$ – постоянная Планка.

Спиновая поляризация немагнитных двумерных систем полностью определяется степенью заполнения уровней Ландау с разным направлением спина, поскольку очередность заполнения (опустошения) уровней Ландау четко задана значением магнитного поля. Спиновая поляризация равна нулю, когда заполнены оба спин-поляризованных подуровня N^+ и N^- одного уровня Ландау (центры четных плато КЭХ). По мере опустошения уровня Ландау N^+ (отвечающего четному плато КЭХ) степень спиновой поляризации растет с ростом разности заполнения подуровней с разными направлениями спина, отвечающими одному номеру N . Спиновая поляризация достигает максимума, когда заполнен только один отщепленный по спину подуровень N^- (центры нечетных плато КЭХ), и затем начинает уменьшаться по мере опустошения этого уровня и становится равной 0 при его опустошении (четный фактор заполнения).

При вводе и выводе магнитного поля гистерезис не наблюдался, в отличие от работ по подбарьерному переносу заряда [1, 2], независимо от режима ввода-вывода поля (измерения в стационарных полях или при развертке магнитного поля). Величина напряжения в пике остается постоянной от времени и не проявляет никаких признаков релаксации (магнитное поле было за-

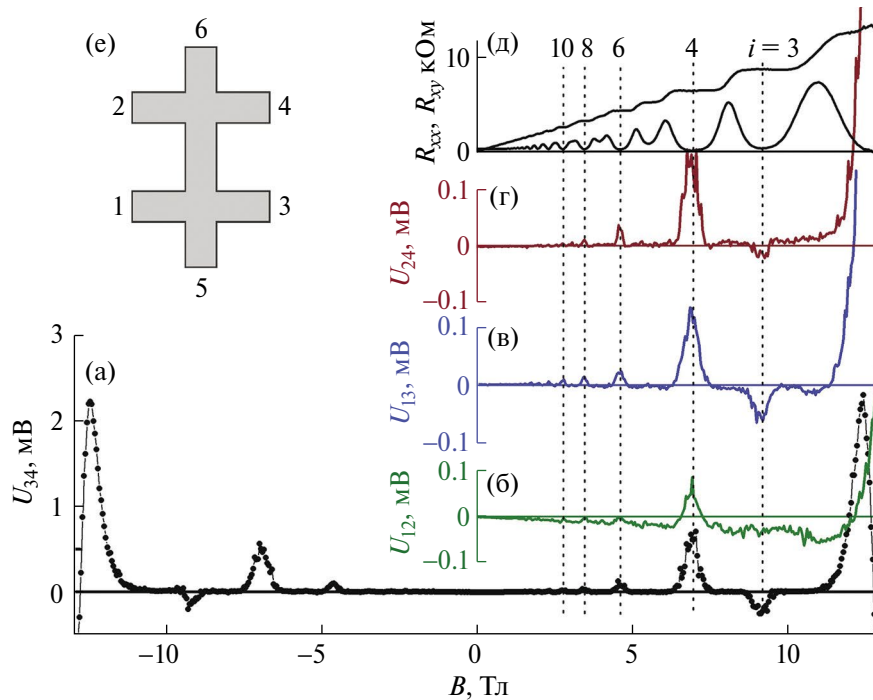


Рис. 2. Зависимости напряжения, регистрируемого на разных парах потенциальных контактов, от магнитного поля при $T=4.2$ К (а–г); зависимости продольного (R_{xx}) и холловского (R_{xy}) сопротивлений от магнитного поля, пунктирные линии проведены через центры плато квантового эффекта Холла (д); схематичный вид холловского мостика. 1–4 – потенциальные контакты, 5–6 – токовые контакты (е).

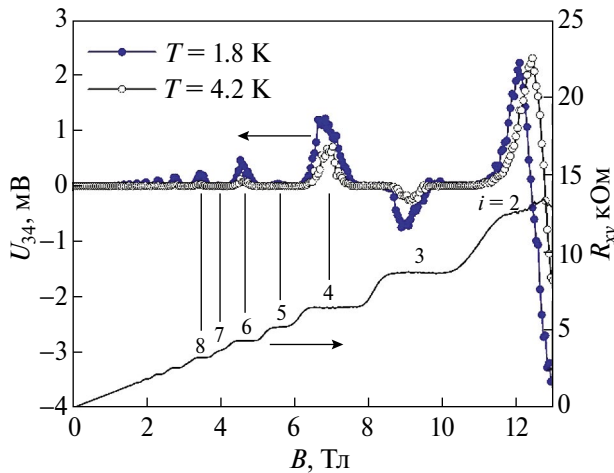


Рис. 3. Зависимости напряжения на потенциальных контактах 3–4 от магнитного поля при температурах 4.2 К (серая кривая, незакрашенные символы) и 1.8 К (синяя кривая, закрашенные символы). Черной жирной линией обозначено холловское сопротивление при $T=4.2$ К (правая ось). Цифрами указаны номера плато КЭХ.

фиксировано на плато с номером 4 более 2 часов). Когда магнитное поле отвечает переходной области между плато КЭХ, напряжение на потенциальных контактах становится равным нулю, что можно связать с шунтированием напряжения, возникающего на потенциальных контактах, проводимостью по объему образца.

Геометрия двойного холловского мостика для двумерных систем является естественным переносом геометрии образцов с отростками для трехмерных систем. Потенциальные контакты, расположенные в отростках, позволяют избежать изменения сопротивления образца, связанного с проникновением металла контакта в материал исследуемого образца, и изменения химического состава исследуемого материала.

Ток через образец течет в объеме образца (прямоугольник, соединяющий токовые контакты 5–6 рис. 2е) и не заходит в отростки потенциальных контактов (1–4). В потенциальные контакты через отростки передается только напряжение, возникающее на образце.

Ситуация меняется, когда мы находимся в области плато КЭХ, и ток течет по краевым состояниям. В этом случае ток заходит в отростки, и протекает вблизи потенциальных контактов (1–4 рис. 2е). Но вследствие того, что продольная компонента тензора магнетосопротивления ρ_{xx} в области плато КЭХ стремится к нулю, она не дает вклада в потенциал контакта. Кроме того, вклад от ρ_{xx} возможен только в случае протекания внешнего тока в цепи образца, а он равен нулю.

В двумерной системе в магнитном поле в области плато КЭХ существует равновесный (иногда его называют диамагнитный) краевой ток, кото-

рый охватывает область двумерного электронного газа (физические размеры образца). Величина этого тока определяется внешним магнитным полем, в котором находится образец. Этот равновесный ток протекает по границе вокруг образца, и он существует как в присутствии внешнего тока через образец, так и без него.

Мы считаем, что наличие пиков в области плато КЭХ связано с различной геометрией протекания тока в контактах, а именно с влиянием магнитного поля, создаваемого краевым током вблизи контакта, на краевой ток в контакте (аналог силы Ампера).

С любым током, протекающим в системе, связано магнитное поле. Согласно закону Био–Савара – Лапласа элемент проводника $d\mathbf{l}$ с током I создает в некоторой точке А индукцию поля, равную [6]:

$$d\mathbf{B} = \mu_0 \frac{I}{4\pi r^3} [d\mathbf{l} \times \mathbf{r}], \quad (1)$$

где $\mathbf{r}$ – радиус-вектор, проведенный от элемента $d\mathbf{l}$ проводника в точку А.

Если ток протекает не по прямой, то магнитное поле от одних участков протекания тока будет действовать на другие участки (сила Ампера), которые не лежат на одной прямой:

$$d\mathbf{F}_A = I [d\mathbf{l} \times \mathbf{B}], \quad (2)$$

где $d\mathbf{l}$ – элемент проводника с током.

Изменение потенциала $\Delta\phi$, создаваемое силой $\mathbf{F}_A$, обратно пропорционально заряду q , на который действует сила:

$$\Delta\phi = \frac{F_A}{q}. \quad (3)$$

Таким образом, из формул (1)–(3) следует, что потенциал в контакте, связанный с данным механизмом, пропорционален квадрату тока, протекающему по краевому каналу:

$$\Delta\phi_j = \alpha_j I^2, \quad (4)$$

α_j – коэффициент, зависящий от геометрии протекания токов вблизи j -го контакта.

Разность этих потенциалов на разных парах контактов наблюдается на эксперименте

$$\Delta U_{ij} = \Delta\phi_i - \Delta\phi_j \quad (5)$$

и определяется различием коэффициентов α_i и α_j , описывающих неэквивалентность контактов.

Предложенная модель является классической и описывает токи бесспиновых электронов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты измерения напряжения на потенциальных контактах в отсут-

ствии внешнего тока через образец в области плато КЭХ в гетероструктуре с квантовой ямой InGaAs/InAlAs. Возникновение напряжения связано с неэквивалентностью потенциальных контактов и наличием краевых токов в системе с двумерным электронным газом, возникающих в магнитном поле. Знак эффекта определяется степенью спиновой поляризации, при увеличении степени спиновой поляризации эффект меняет знак.

Мы связываем возникновение напряжения с разной геометрией протекания краевых токов в области потенциальных контактов. Предложена классическая модель возникновения напряжения для бесспиновых электронов, при этом величина электрических потенциалов будет изменяться пропорционально квадрату равновесного краевого тока (аналог силы Ампера для проводников с током).

Геометрия холловского мостика позволяет избежать влияния контактов при измерении магнетосопротивления, когда ток течет по объему образца. В режиме КЭХ, когда ток течет по краевым каналам, становится важным устройство контакта. Неэквивалентность контактов может до некоторой степени исказить измерения кванта проводимости на плато КЭХ. Очевидно, что вклад этого эффекта будет уменьшаться при увеличении тока через образец.

Дальнейшие исследования возникновения напряжения на потенциальных контактах в отсутствие внешнего тока через образец в области плато КЭХ желательно проводить на специальных образцах с контролируемой неэквивалентностью контактов. Также необходимо использовать адекватное теоретическое описание, учитывающее спин носителей заряда.

Данный эффект позволяет довольно простым способом контролировать величину равновесного краевого тока в образце, что открывает дополни-

тельные возможности в исследовании КЭХ. Величиной напряжения, возникающего из-за неэквивалентности контактов, можно управлять путем изменения величины равновесного краевого тока или (и) изменением геометрии протекания тока в области контакта, что открывает возможности создания устройств на базе этого эффекта.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, грант № 075–15–2020–797 (13.1902.21.0024).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dolgoplov V.T., Shashkin A.A., Zhitenev N.B., Dorozhkin S.I., Klitzing K.V. Quantum Hall effect in the absence of edge currents // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. P. 12 560–12 567.
2. Huels J., Weis J., Smet J., Klitzing K.V., Wasilewski Z.R. Long time relaxation phenomena of a two-dimensional electron system within integer quantum Hall plateau regimes after magnetic field sweeps // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 085 319(6).
3. Похабов Д.А., Погосов А.Г., Буданцев М.В., Жданов Е.Ю., Бакаров А.К. Неравновесный химический потенциал в двумерном электронном газе в режиме квантового эффекта Холла // ФТП. 2016. Т. 50. С. 1070–1074.
4. В.А. Кульбачинский, неопубликованные данные.
5. Гудина С.В., Арапов Ю.Г., Ильченко Е.В., Неве-ров В.Н., Савельев А.П., Подгорных С.М., Шелушина Н.Г., Якунин М.В., Васильевский И.С., Виниченко А.Н. Неуниверсальное скейлинговое поведение ширины пиков проводимости в режиме квантового эффекта Холла в структурах InGaAs/InAlAs // ФТП. 2018. V. 52. P. 1447–1455.
6. Калашиников С.Г. Электричество. М.: Наука, 1970. 668 с.

CONTACT POTENTIAL DIFFERENCE IN THE ABSENCE OF CURRENT THROUGH THE SAMPLE IN THE QUANTUM HALL EFFECT REGIME IN INGAAS/INALAS HETEROSTRUCTURE

S. V. Gudina¹, V. N. Neverov^{1, *}, K. V. Turutkin¹, I. S. Vasil'evskii², A. N. Vinichenko²

¹ M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Division of Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia

² National Research Nuclear University MEPhI, Moscow, 115409 Russia

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

The paper presents experimental results of the appearance of voltage at potential contacts in the absence of an external current through the sample in the plateau region of the quantum Hall effect in a heterostructure with an InGaAs/InAlAs quantum well. The occurrence of voltage is associated with the non-equivalence of edge current in potential contact areas in a magnetic field in a system with a two-dimensional electron gas.

Keywords: quantum Hall effect, two-dimensional electron gas, Hall-bar geometry

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.715

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МАЛЫХ ДОБАВОК Sc И Zr НА МИКРОСТРУКТУРУ СПЛАВА Al–Mg–Si С ИЗБЫТКОМ КРЕМНИЯ ПРИ МНОГОСТУПЕНЧАТОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

© 2024 г. Е. В. Арышенский^{a, b, *}, М. А. Лапшов^b, Д. Ю. Распосиенко^c,
С. В. Коновалов^{a, b}, А. М. Дриц^b, В. В. Макаров^c

^a Сибирский государственный индустриальный университет, ул. Кирова, 42, Новокузнецк, 654007 Россия

^b Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева,
Московское шоссе, 34, Самара, 443086 Россия

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

*e-mail: arishenskiy_ev@sibsiu.ru

Поступила в редакцию 24.08.2023 г.

После доработки 16.10.2023 г.

Принята к публикации 05.11.2023 г.

Работа посвящена изучению влияния многоступенчатой термической обработки на формирование микроструктуры сплава серии Al–Mg–Si, легированного скандием и цирконием при соотношении Mg/Si=0.3. Для этого был отлит “базовый” сплав AlMgSi, не содержащий скандия и циркония, и его модификация AlMgSiScZr с добавками данных элементов. Многоступенчатая термообработка сплава AlMgSiScZr состояла из 4-х этапов отжига: 550 °С, 8 ч + 440 °С, 8 ч + 500 °С, 0.5 ч + 180 °С, 5 ч. Для сплава AlMgSi она включала в себя две ступени 550 °С, 8 ч + 180 °С, 5 ч. Исследование микроструктуры сплава AlMgSiScZr проводили в литом состоянии, а также после каждого шага термической обработки с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, сплава AlMgSi – в литом состоянии и после заключительной термообработки. После каждого шага термической обработки измеряли микротвердость исследованных сплавов. Установлено, что в процессе охлаждения слитка в рассматриваемых сплавах образуются крупные интерметаллиды типа $\text{Fe}_2\text{Mg}_7\text{Si}_{10}\text{Al}_{18}$, которые частично растворяются при последующей термообработке. В то же время в сплаве с добавками скандия и циркония на межзеренных границах присутствуют частицы, которые можно отнести либо к $(\text{AlSi})_3\text{ScZr}$, либо к τ (фазе) AlSc_2Si_2 . Следов прерывистого распада пересыщенного скандием твердого раствора при остывании слитка обнаружено не было. Термическая обработка при 550 °С, 8 ч + 440 °С, 8 ч приводит к появлению фазы, которая может являться как AlSc_2Si_2 , так и Al_3SiZr_2 , в то же время наночастицы $(\text{AlSi})_3\text{ScZr}$ не образуются. Нагрев при 500 °С в течение 30 мин позволяет полностью растворить частицы, содержащие магний. На заключительном этапе в исследуемых сплавах образуются частицы β'' (Mg_5Si_6), при этом скандий не оказывает на их формирование существенного влияния.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, авиали, многоступенчатая термообработка, электронная микроскопия, наноразмерные частицы, интерметаллиды, скандий, микротвердость

DOI: 10.31857/S0015323024020067, **EDN:** YPJWMS

ВВЕДЕНИЕ

Алюминиевые сплавы находят все более широкое применение в различных отраслях современной промышленности благодаря высокой пластичности, коррозионной стойкости, свариваемости и приемлемому уровню прочности [1–3]. Одним из наиболее популярных типов алюминиевых сплавов, называемых авиалиями, является система Al–Mg–Si (6xxx) [4–6]. Основное упрочнение в сплавах данного типа достигается за счет выделения высокодисперсной метастабильной β'' -фазы (Mg_5Si_6), являющейся модификацией

стабильной фазы β (Mg_2Si) [6]. При соотношении Mg/Si=1.73 магний с кремнием полностью реагируют друг с другом, образуя Mg_2Si . Большее содержание кремния приводит к улучшению прочностных свойств за счет возрастания количества и более равномерного распределения частиц β'' [7]. Кроме того, избыток кремния ускоряет процесс их формирования, уменьшая тем самым время старения [8].

С помощью легирования скандием и цирконием можно дополнительно улучшить прочностные свойства алюминиевых сплавов, в том числе и принадлежащих к системе Al–Mg–Si [9]. Добав-

ки скандия в алюминиевые сплавы способствуют значительному повышению удельной прочности, свариваемости, коррозионной стойкости и деформируемости [10]. Высокие механические свойства алюминиевых сплавов с добавками Sc объясняются тем, что в ходе их термической обработки выделяются наноразмерные частицы типа Al_3Sc . Кроме того, скандий является наиболее эффективным модификатором литой структуры [8, 11]. Для термостабилизации частиц Al_3Sc добавляют цирконий [8], который так же уменьшает содержание скандия, необходимое для эффективного измельчения литой структуры [11]. Однако легирование скандием сплавов системы Al-Mg-Si — непростая задача [12]. Это связано с тем, что кремний и скандий склонны к образованию т-фазы AlSc_2Si_2 , которая не является упрочняющей [12]. Образование данной фазы способствует снижению количества скандия, необходимого для формирования упрочняющих частиц Al_3Sc . В [13] сделано предположение, что при содержании Si свыше 0.4 мас.% скандий перестает оказывать упрочняющее воздействие. Однако в сплавах Al-Mg-Si с большим содержанием кремния при добавлении в них скандия и циркония наблюдались частицы типа Al_3Sc , Al_3ScZr и $(\text{AlSi})_3\text{ScZr}$, когерентные и полуккогерентные алюминиевой матрице. Кроме того, в результате легирования скандием и цирконием наблюдалось повышение механических свойств [14, 15, 16, 17]. Отчасти это можно объяснить тем, что в Al-Mg-Si при соотношении $\text{Mg/Si} \geq 1.73$ магний реагирует с большей частью кремния, поэтому последнего становится недостаточно для образования фазы AlSc_2Si_2 . Упрочняющие наночастицы указанного типа наблюдались в том числе и в сплавах с сильным избытком кремния [14, 16, 17, 18]. Также они были найдены в литом состоянии в сплавах с соотношением $\text{Mg/Si}=0.3$ [18]. Это позволяет полагать, что в сплавах с подобным соотношением Mg/Si возможно формирование частиц $(\text{AlSi})_3\text{ScZr}$ уже в процессе последующей термической обработки. Таким образом, существуют предпосылки получения повышенных прочностных свойств за счет скандиевых добавок даже при избытке в сплаве кремния. Однако для этого необходима специальная многоступенчатая термическая обработка, позволяющая сначала выделить частицы $(\text{AlSi})_3\text{Sc}$, а затем — фазу β'' . Например, в [19] для этого предложена четырехступенчатая схема термической обработки. Первый её этап — высокотемпературный отжиг с целью растворения частиц Mg_2Si и $(\text{AlSi})_3\text{ScZr}$. Второй этап — отжиг с целью выделения скандия и циркония в виде частиц $(\text{AlSi})_3\text{ScZr}$. Третий этап — кратковременный высокотемпературный отжиг для растворения, образовавшихся на предыдущем шаге частиц

Mg_2Si . Заключительный этап — искусственное старение для выделения частиц фазы β'' (Mg_2Si).

Особенно интересны для такой многоступенчатой термической обработки сплавы с содержанием Sc меньше 0.07 мас.%. При такой концентрации скандия в процессе высокотемпературного нагрева его можно полностью растворить в алюминиевой матрице. Это дает возможность растворить скандиевокремниевые интерметаллиды, которые могут появиться в результате неравновесной кристаллизации или в ходе прерывистого распада пересыщенного твердого раствора. Таким образом, снижение концентрации скандия увеличит эффективность его применения. Это очень важно, учитывая высокую стоимость данного металла [11].

Цель данной статьи — изучение влияния многоступенчатой термической обработки на формирование микроструктуры и свойств в авиалах с соотношением $\text{Mg/Si}=0.3$ при добавках скандия ≤ 0.07 мас.%.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

Для изучения были выбраны сплавы $\text{Al0.3Mg1Si0.05Sc0.15Zr}$ и базовый Al0.3Mg1Si (далее сплав AlMgSiScZr и AlMgSi соответственно). Исследование химического состава проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии при помощи детектора ARL 3460 в диапазоне энергий 0–10 кэВ (энергетическое разрешение детектора составляет 122 эВ), испытания проводили по ГОСТ 25086. Химический состав отражен в табл. 1, погрешность измерений составляла от 0.002 до 0.03 мас.% в зависимости от содержания элемента. Образцы сплавов были отлиты в стальной кокиль для обеспечения скоростей кристаллизации и охлаждения слитка, близких к реальным промышленным условиям [20]. Масса отлитых слитков составила 4.5 кг. В качестве шихты для сплава использовали следующие материалы: алюминий марки А85, магний марки МГ90, лигатура Al12Si , лигатуры Al-Sc2 и Al-Zr5 . Температура литья составляла 720–740 °С. Перед заливкой расплавленного металла в изложницу, его рафинировали карналитовым флюсом, добавляемым из расчета 5 г на 1 кг шихты. Затем с поверхности расплавленного металла удаляли окалину и разливали металл в стальную форму. После кристаллизации слитков

Таблица 1. Химический состав исследуемых сплавов

Сплав	Химический состав, мас. %					
	Mg	Si	Sc	Zr	Fe	Al
AlMgSiScZr	0.32	1.01	0.05	0.16	0.06	Осн.
AlMgSi	0.29	1.02	—	—	0.05	Осн.

извлекали из формы и охлаждали в воде и разреза-
ли на кубики размером 20×20×20 мм.

Литой металл подвергали многоступенчатой
термической обработке. После каждого её эта-
па проводили охлаждение в воде для фиксации
структуры. Для сплава AlMgSiScZr термическая
обработка включала в себя отжиг с целью раство-
рения магния и кремния в твердом растворе при
температуре 550 °С в течение 8 ч выдержки. По-
следующий отжиг — при температуре 440 °С в те-
чение 8 ч для выделения частиц Al₃(Sc, Zr) из алю-
миниевого твердого раствора. Кратковременный
отжиг — при температуре 500 °С в течение 30 мин
с целью повторного растворения, выделившихся
на предыдущем шаге кремния и магния. Заклю-
чительное старение — при температуре 180 °С
в течение 5 ч для выделения β"-фазы. Для спла-
ва AlMgSi проводили отжиг в течение 8 часов при
температуре 550 °С с целью растворения магния
и кремния в пересыщенном твердом растворе
и старение при температуре 180 °С в течение 5 ч
для выделения частиц β".

Параметры термической обработки сведены
в табл. 2.

Таблица 2. Режимы многоступенчатых отжигов спла-
вов AlMgSiScZr и AlMgSi

Сплав	Этапы термической обработки			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
AlMgSiScZr	550 °С 8 ч	440 °С 8 ч	500 °С 30 мин	180 °С 5 ч
AlMgSi	550 °С 8 ч	—	—	180 °С 5 ч

Измерение микротвердости сплавов в ли-
том состоянии и после упрочняющей термиче-
ской обработки проводили на цифровом ста-
ционарном твердомере модели HV-1000 по
методу Микро-Виккерса (испытательное усилие
0.2452 Н). Для исключения влияния границ зерен
и крупных интерметаллидов измерения проводи-
ли в теле зерна.

Зеренную структуру сплавов в литом состоянии
исследовали на оптическом микроскопе CarlZeiss
Axiovert-40 MAT. Подготовка микрошлифов
включала вырезку образцов, механическое шли-
фование, полирование, а также электрополи-
рование во фтороборном электролите состава:
борная кислота — 11 г, фтористо-водородная кис-
лота — 30 мл, вода дистиллированная — 2200 мл.
Для каждого образца методом секущих измеряли
средний размер зерна.

На образцах, обработанных по режимам,
представленным в табл. 3, с помощью сканиру-
ющего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL

6390A определяли размер и изучали химический
состав крупных интерметаллических соедине-
ний ($r > 1$ мкм). Методика подготовки образцов
состояла из механической шлифовки, поли-
ровки и электрополировки. Электрополировку
проводили при температуре 85–110 °С и напря-
жении 10–30 В в электролите следующего соста-
ва: 500 мл H₃PO₄; 300 мл H₂SO₄; 50 г CrO₃; 50 мл
H₂O. Изучение химического состава структур-
ных составляющих методом энергодисперсион-
ной (EDS) спектроскопии при помощи детектора
X–Max 80T в диапазоне энергий 0–10 кэВ (энер-
гетическое разрешение детектора составляет
122 эВ). Для каждой обнаруженной частицы из-
мерения проводили 3 раза, после чего определяли
усредненное значение.

Таблица 3. Образцы, исследуемые при помощи СЭМ

Сплав	Термическая обработка
AlMgSi	Литое состояние 550 °С 8 ч
AlMgSiScZr	Литое состояние 550 °С 8 ч + 440 °С 8 ч + 500 °С 0.5 ч

Изучение тонкой микроструктуры сплавов по-
сле режимов обработки, приведенных в таблице
4, проводили методами электронной просвечи-
вающей микроскопии (ПЭМ) на оборудовании
ЦКП ИФМ УрОРАН на микроскопе высокого
разрешения Tescan G2 30 Twin, оснащенный си-
стемой энергодисперсионного рентгеновского
анализа EDAX, при ускоряющем напряжении
300 кВ с использованием стандартных методик:
светлопольных, темнопольных изображений
и электронной микродифракции. Линейные раз-
меры элементов структуры определяли прямыми
измерениями в плоскости наблюдения. Пробо-
подготовку проводили на аппаратах Metaserv 250,
TenuPol-5, UltratonicDiskCutter, PIPS II инстру-
ментальными методами.

Таблица 4. Образцы, исследуемые при помощи ПЭМ

Сплав	Термическая обработка
AlMgSiScZr	Литое состояние 550 °С 8 ч
	550 °С 8 ч + 440 °С 8 ч
	550 °С 8 ч + 440 °С 8 ч + 500 °С 0.5 ч + 180 °С 5 ч
AlMgSi	Литое состояние 550 °С 8 ч + 180 °С 5 ч

РЕЗУЛЬТАТЫ

Литое состояние

Структура сплава AlMgSi (рис. 1а) из крупных, дендритных зёрен, средний размер которых составляет 1380 мкм. Легирование Sc и Zr позволяет значительно уменьшить средний размер зерна, до 373 мкм (рис. 1б). В тоже время образование не-дендритной равноосной структуры не происходит. Следует отметить, что для её появления при совместном легировании с цирконием необходима концентрация скандия не менее чем 0.2 % [11]. Поэтому содержания скандия 0.05 % недостаточно для формирования равноосной структуры.

В то же время уменьшение размера зерен можно связать в первую очередь с действием циркония, который, согласно [21], при концентрации больше, чем 0.11 %, образует в жидкости первичные интерметаллиды Al_3Zr и служит достаточно эффективным модификатором литой структуры [22].

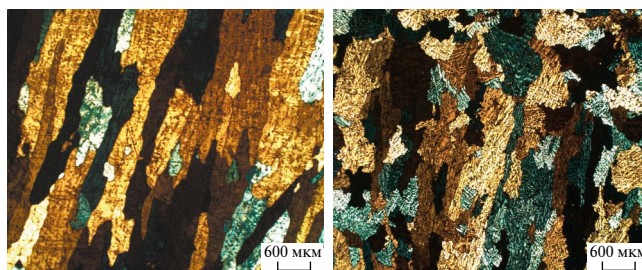


Рис. 1. Изображения зёрновой структуры сплавов, полученные с помощью оптической микроскопии: а – AlMgSi; б – AlMgSiScZr.

На рис. 2 представлены результаты, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии. В литом сплаве AlMgSi (рис. 2а) обнаружены железокремниевые частицы, которые, исходя из результатов анализа химического состава, можно отнести к $\text{Fe}_2\text{Mg}_7\text{Si}_{10}\text{Al}_{18}$ (табл. 5, рис. 2в) [23]. Это первичные интерметаллиды, которые образуются в процессе кристаллизации

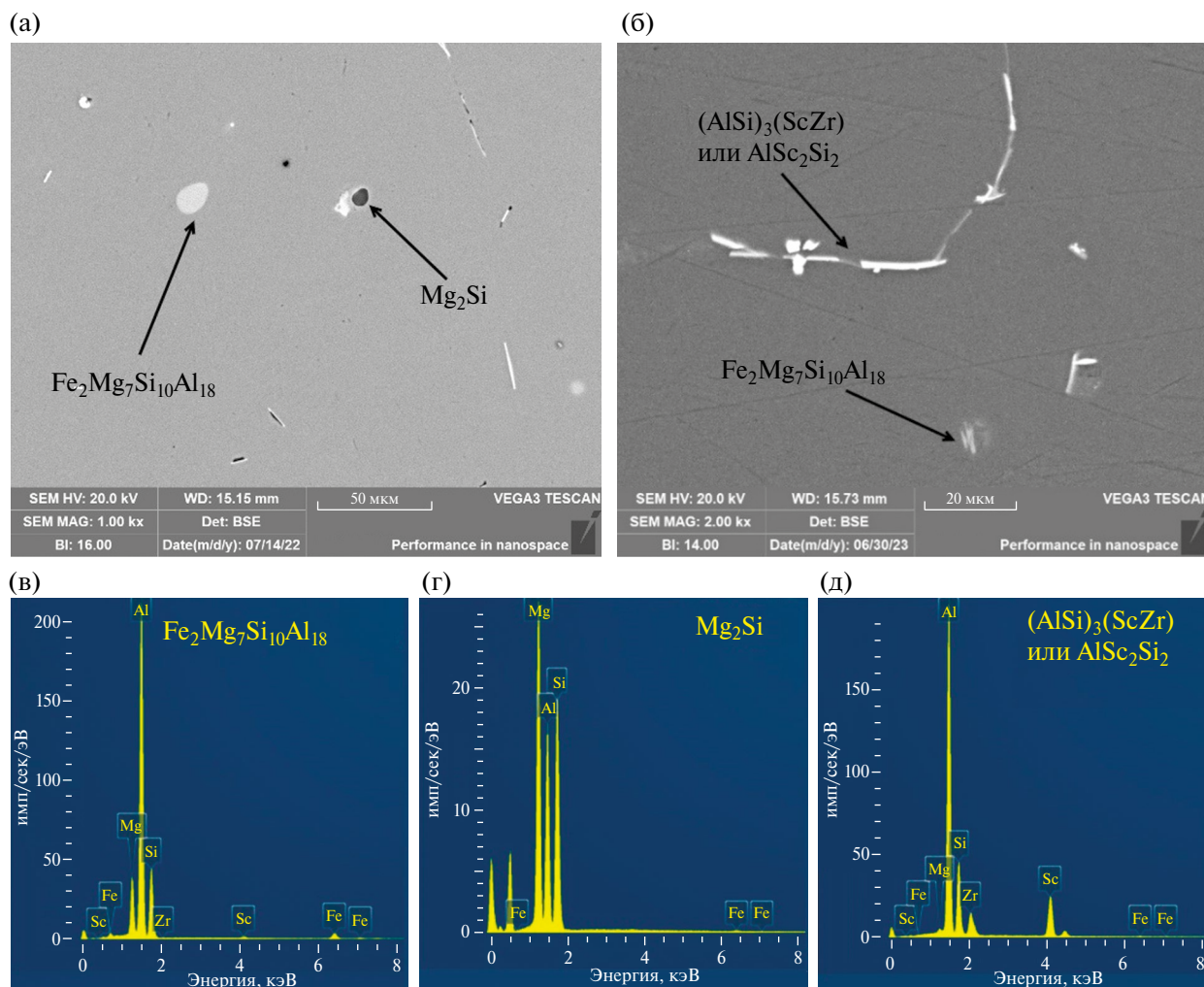


Рис. 2. Результаты СЭМ-исследований сплавов в литом состоянии: а, б – изображения микроstructures сплавов, полученные в обратно рассеянных электронах: а – AlMgSi; б – AlMgSiScZr; в, г, д – EDS-анализ обнаруженных частиц (энергодисперсионная рентгеновская спектрограмма).

Таблица 5. Химический состав предполагаемых частиц, согласно СЭМ

Сплав/ Состояние	Предполагаемая частица	Хим. состав, мас. %					
		Mg	Si	Fe	Sc	Zr	Al
AlMgSi/ Литое состояние	$\text{Fe}_2\text{Mg}_7\text{Si}_{10}\text{Al}_{18}$	10.3	16.49	2.67	—	—	Остальное
	Mg_2Si	32.02	39.34	0.21	—	—	
AlMgSiScZr/ Литое состояние	$\text{Fe}_2\text{Mg}_7\text{Si}_{10}\text{Al}_{18}$	10.45	24.03	2.49	0.36	0.03	
	$(\text{AlSi})_3(\text{ScZr})$ или $\tau(\text{AlSc}_2\text{Si}_2)$	0.71	21.52	0.15	12.19	5.63	
AlMgSi/550 °С 8 ч	$\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$	0.13	16.22	8.02	—	—	
AlMgSiScZr/ 550 °С 8 ч + 440 °С 8 ч + 500 °С 0.5 ч	$\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$	0.16	15.15	11.18	0.79	0.43	

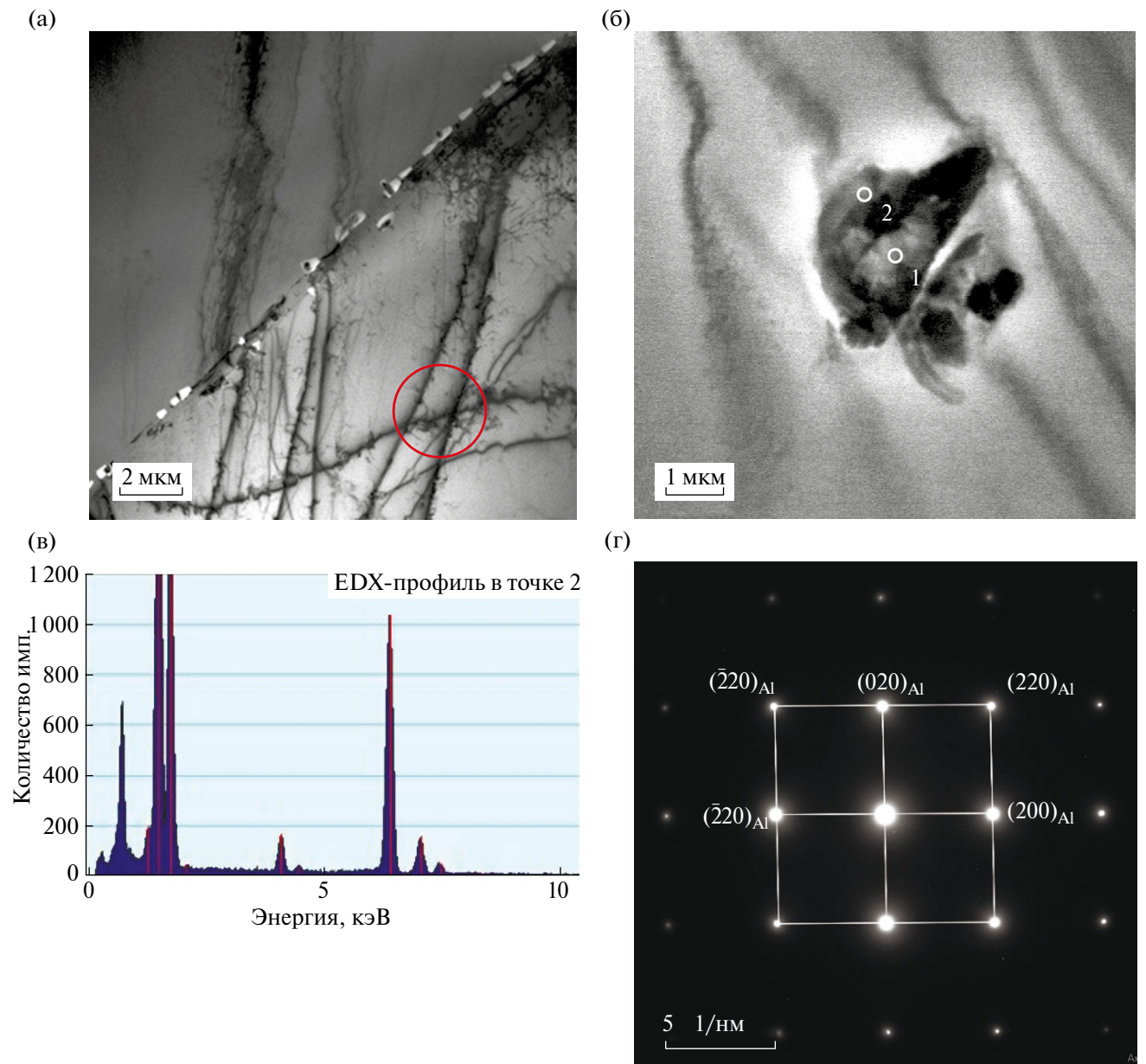


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения микроструктуры сплава AlMgSiScZr в литом состоянии: а – светлопольное изображение; б – светлопольное изображение в режиме сканирования на просвет (STEM); в – спектр характеристического излучения в точке 2 на рисунке 3б; г – микроэлектроннограмма, ось зоны [001]_{Al} (с области обозначенной кружком на рис. 3а).

и являются типичными для сплавов системы Al–Mg–Si. Обнаруженные частицы характеризуются формой, близкой к равноосной, с диаметром около 20 мкм. Второй тип обнаруженных выделений – частицы, имеющие округлую форму, размером 5–10 мкм, содержащие магний и кремний. Они близки по своему химическому составу к Mg_2Si (табл. 5, рис. 2г) [24, 25].

В сплавах, дополнительно легированных Sc и Zr, также обнаружены крупные интерметаллиды, содержащие железо и кремний (рис. 2б). Они представлены двумя типами морфологии. Первая, шарообразная, характерна для частиц с размером до 30 мкм, находящихся в центре зерна. Второй тип морфологии представлен расположенными на межзеренных границах частицами вытянутой формы длиной до 50 мкм с толщиной 5 мкм. Согласно химическому составу, их с определенной долей вероятности можно отнести к $Fe_2Mg_7Si_{10}Al_{18}$. Кроме того, были обнаружены частицы, содержащие в себе Sc, Zr и Si: они могут быть как первичными $(AlSi)_3(ScZr)$ [26], так и принадлежать к уже упоминавшейся $\tau(AlSc_2Si_2)$ фазе (рис. 2д). Данные частицы характеризуются вытянутой формой, с длиной 100 мкм и толщиной, варьирующейся от 1 до 5 мкм. Данные интерметаллиды не способны к модификации зеренной структуры, так как образуют ободок около межзеренных границ. В тоже время интерметаллиды способствующие измельчению зерна при литье должны быть расположены в центре кристаллитов [22].

В сплаве, содержащем скандий и цирконий, отсутствуют частицы типа Mg_2Si . Этот факт можно объяснить тем, что свободный кремний в первую очередь участвует в образовании частиц типа $(AlSi)_3(ScZr)$ и $\tau(AlSc_2Si_2)$. Можно предположить, что частицы Mg_2Si просто не успевают образовываться. Это происходит из-за того, что слиток находится в благоприятном для их формирования температурном интервале довольно короткое время. Необходимо отметить, что частицы Al_3Zr не были выявлены с помощью методов сканирующей микроскопии. Причина этому может заключаться в том, что данные интерметаллиды имеют большие размеры 30–110 мкм [22], поэтому площадь, на которой проводили сканирование, может быть для их обнаружения недостаточной.

Данные просвечивающей микроскопии показывают, что в исходном литом состоянии структура сплава AlMgSiScZr в объеме зерен является однофазной (рис. 3а). Однако по границам кристаллитов алюминиевого твердого раствора выявляются крупные интерметаллидные частицы кристаллизационного происхождения размером до нескольких микрон (рис. 3б). Энергодиспер-

сионный анализ химического состава включений позволил установить, что в большинстве своем они представляют собой фазы на основе Si. Также было обнаружено, что некоторые из них обогащены атомами Zr и Sc (рис. 3в). Эти данные хорошо коррелируются с теми, что были получены с использованием СЭМ. На микроэлектронограммах, полученных в объеме зерен, рефлексов, соответствующих выделениям вторых фаз, обнаружено не было (рис. 3г). На электронно-микроскопических изображениях структуры сплава визуализируются только единичные дислокации и дислокационные сетки.

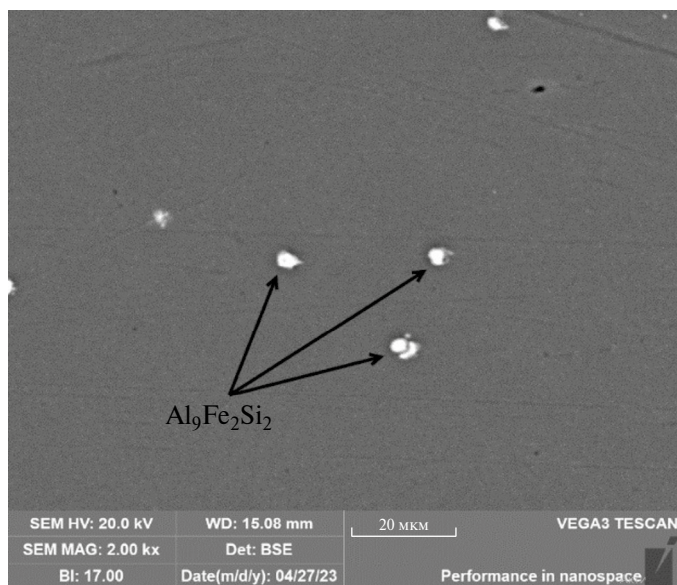
После отжига 550 °С, 8 ч

На рис. 4 представлены результаты СЭМ-исследования для AlMgSi после отжига при температуре 550 °С, 8 ч. Данная температура позволяет полностью растворить магний и частично кремний в пересыщенном твердом растворе. Подтверждение тому – обнаруженные частицы, похожие на $Fe_2Mg_7Si_{10}Al_{18}$, однако в них отсутствует Mg и количество Si значительно меньше. Эти частицы имеют равноосную форму, размер около 5 мкм и, вероятнее всего, имеют формулу $Al_9Fe_2Si_2$ (рис. 4а, б). Они, вероятно, представляют собой остатки $Fe_2Mg_7Si_{10}Al_{18}$, образовавшихся в ходе литья, из которых в ходе высокотемпературного отжига вышел, магний и частично кремний.

Также следует отметить отсутствие частиц типа Mg_2Si , что подтверждает наши предположения о практически полном растворении магния и кремния. Освободившиеся Mg и Si будут задействованы в ходе искусственного старения для образования упрочняющих дисперсных частиц Mg_2Si_6 .

После отжига сплава AlMgSiScZr при 550 °С в течение 8 ч с помощью ПЕМ обнаружены интерметаллиды типа $Al_9Fe_2Si_2$ (рис. 5а, б) [27]. Они, по всей видимости, представляют собой остатки более крупных интерметаллидов $Fe_2Mg_7Si_{10}Al_{18}$, из которых в ходе высокотемпературного отжига вышел магний и частично кремний. Интерметаллиды $Al_9Fe_2Si_2$ наблюдаются по границам зерен в виде грубых пластин шириной более 2 мкм и длиной в десятки микрон. Также обнаружены частицы, которые по своей морфологии можно было отнести к $AlSc_2Si_2$ (рис. 5в, г). Однако наличие в них циркония указывает на фазу Al_3SiZr_2 [28]. Содержание в них скандия объясняется его склонностью вступать в реакцию с кремнием, а также его способностью частично растворяться (около 5%) в алюминиды, содержащих цирконий [9]. Частицы Al_3SiZr_2 (или $AlSc_2Si_2$) выделяются в виде протяженных стержней длиной

(a)



(б)

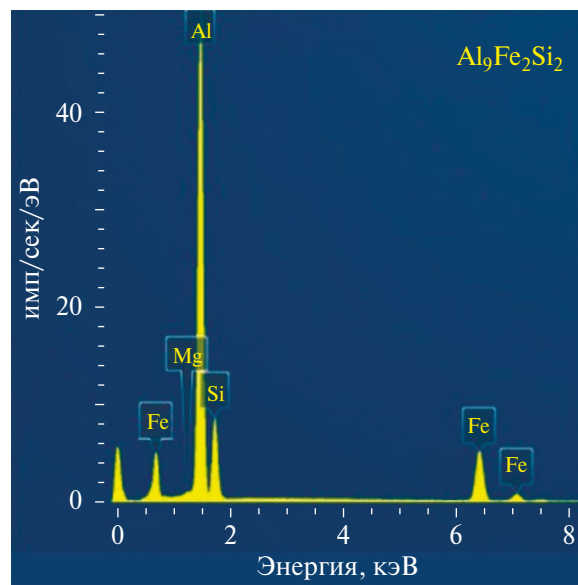


Рис. 4. Результаты СЭМ-исследований сплава AlMgSi после отжига 550°C, 8 ч: а – изображение микроструктуры, полученное в обратно рассеянных электронах; б – EDS-анализ обнаруженных частиц (энергодисперсионная рентгеновская спектрограмма).

от 400 до 1000 нм и диаметром от 50 до 110 нм, отдельные выделения имеют длину до 2.5 мкм (рис. 5д). Спектр, полученный с протяженных частиц, близок представленному на рис. 5г.

Подробный анализ химического состава частиц фазы Al_5SiZr_2 показал, что выделения характеризуются переменным составом. Соотношение концентраций Sc, Zr и Si в них не является постоянной величиной. Например, в более крупных выделениях содержание Si выше. Также в значительном количестве частиц обнаруживаются примеси Fe.

После отжигов 550°C 8 ч + 440°C 8 ч

Отжиг продолжительностью 8 ч при температуре 440°C привел к изменению фазового состава исследуемого сплава AlMgSiScZr. С одной стороны, как и после отжига при 550°C, 8 ч в микроструктуре сплава сохраняются равномерно распределенные в объеме зерен выделения Al_5SiZr_2 , AlSc_2Si_2 в виде стержней длиной 400–2500 нм (рис. 6а, б) и частицы $\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$, о причинах появления которых было сказано выше. С другой стороны, дополнительный отжиг при более низкой температуре 440°C приводит к образованию частиц на основе Si в виде пластин в форме многоугольников с размерами 300–700 нм (рис. 6в, г).

Таким образом, можно предположить, что в процессе высокотемпературного отжига 550°C, 8 ч в твердом растворе алюминия устанавливается равновесная концентрация Sc и Zr. Поэто-

му распада при последующем отжиге при пониженной температуре не происходит. Однако, в то же время сохраняется пересыщение Si в составе твердого раствора. Поэтому последующая термообработка приводит к распаду твердого раствора с образованием фазы с кремнием. Также было обнаружено небольшое количество частиц Mg_2Si размером до 1 мкм.

После отжигов

550°C 8 ч + 440°C 8 ч + 500°C 0.5 ч

На рис. 7 представлены результаты СЭМ-исследований для AlMgSiScZr после отжига 550°C, 8 ч + 440°C, 8 ч + 500°C, 0.5ч. Данные сканирующей микроскопии свидетельствуют о том, что после термообработки при температуре 500°C на протяжении 30 мин в структуре все так же наблюдаются уже упоминавшиеся труднорастворимые интерметаллиды, содержащие железо и кремний, типа $\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ (рис. 7а, б). Они характеризуются равноосной формой, их размер уменьшился и составляет 2–5 мкм. Это говорит о частичном растворении в алюминиевой матрице элементов, входящих в состав этих интерметаллидов. Также следует отметить, что, как Mg_2Si , так и других частиц с магнием, обнаружено не было. Исходя из этого, можно предположить, что весь магний находится в твердом растворе. Поэтому на следующем этапе термической обработки, т.е. искусственном старении, будет возможность выделить его совместно с кремнием в виде частиц β'' (Mg_2Si_6).

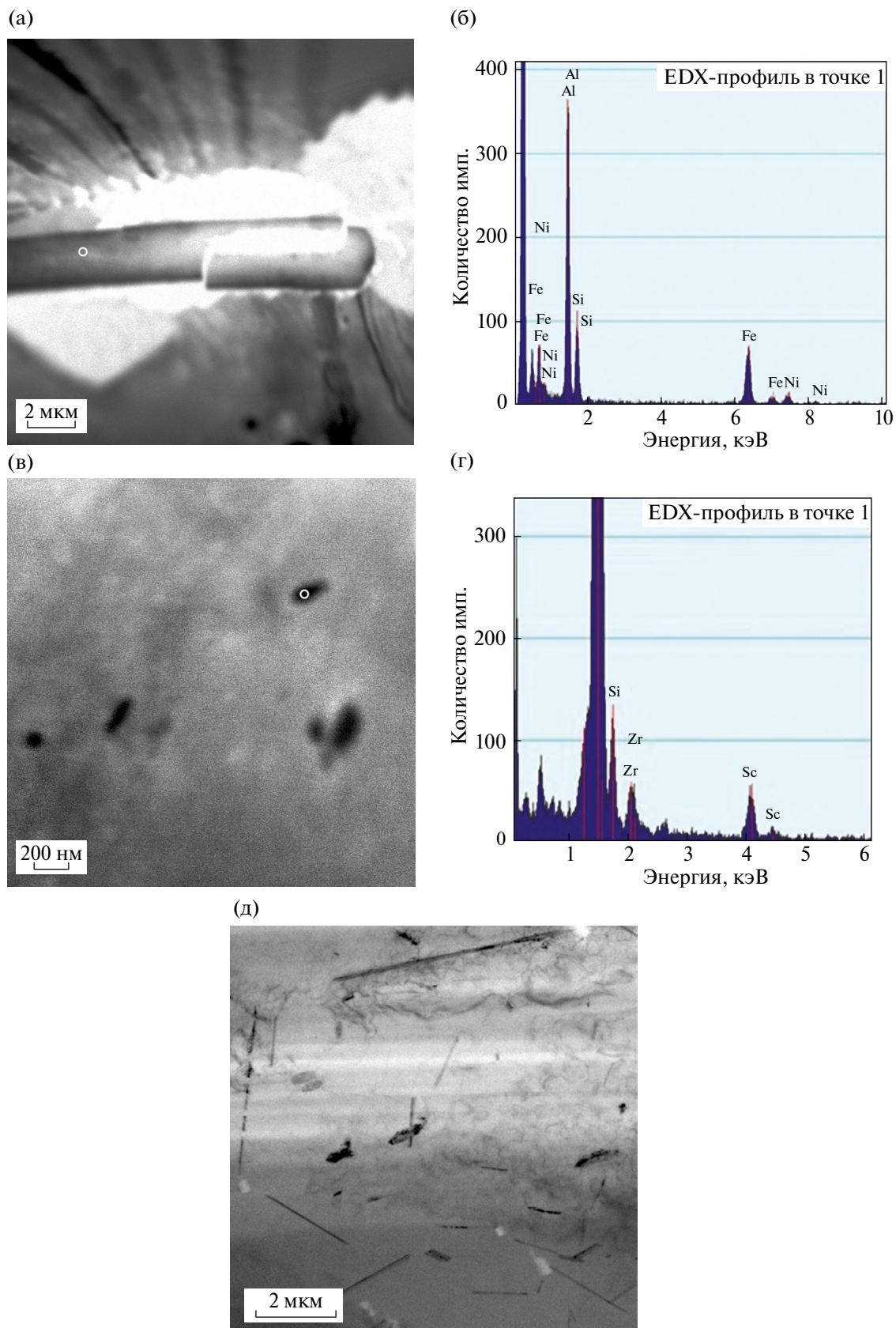


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения микроструктуры сплава AlMgSiScZr после отжига 550°C, 8 ч: а, в, д – светопольные изображения в режиме сканирования на просвет (STEM); б, г – спектры характеристического излучения в точке: б – 1 на рис. 5а; г – 1 на рис. 5в.

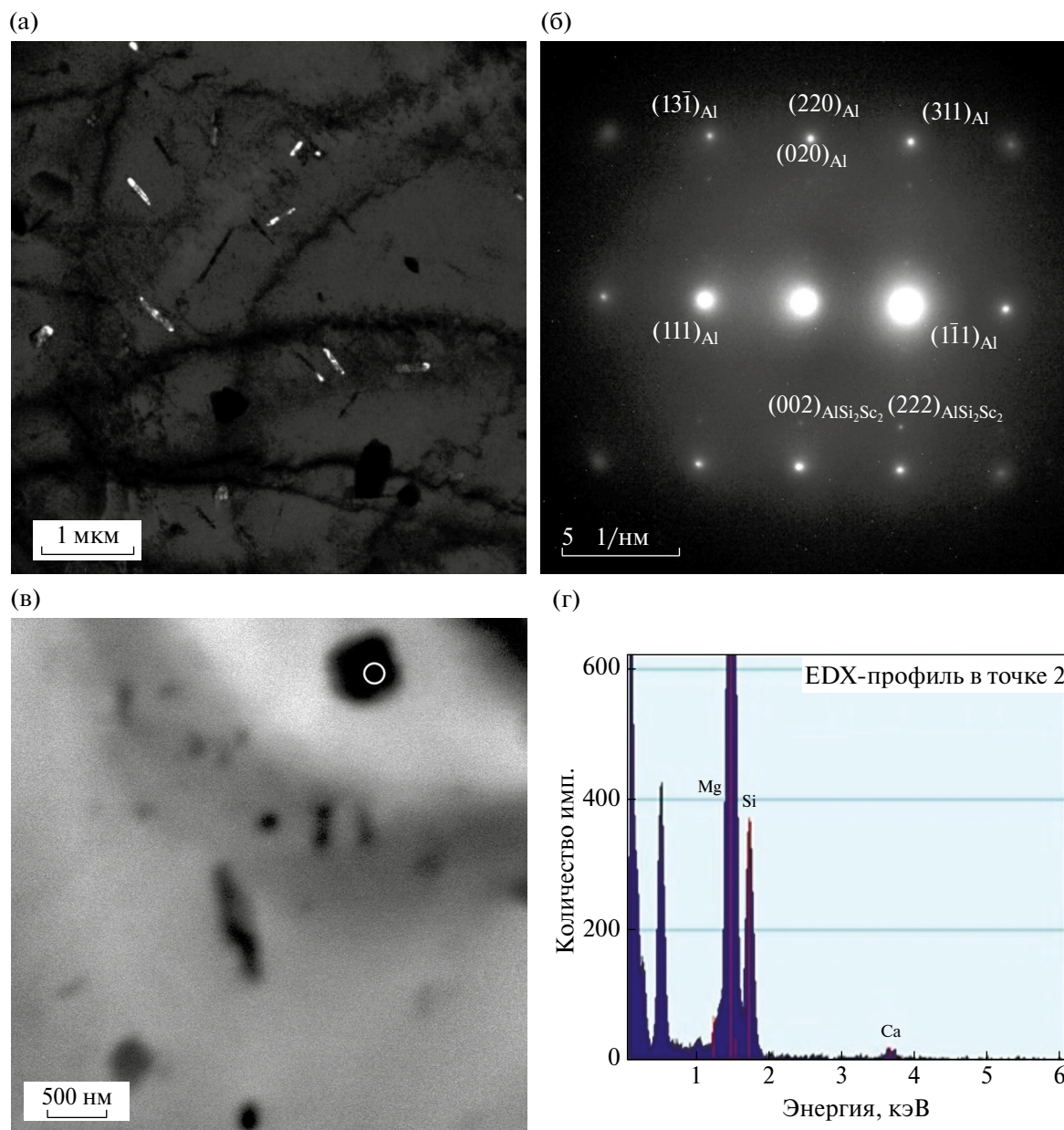


Рис. 6. Электронно-микроскопические изображения микроstructures сплава AlMgSiScZr после отжига 550 °C 8 ч + 440 °C 8 ч: а – темнопольное изображение в рефлексе $(222)_{\text{AlSi}_2\text{Sc}_2}$; б – микроэлектроннограмма, ось зоны $[11\bar{2}]_{\text{Al}}$; в – светлопольное изображение в режиме сканирования на просвет (STEM); г – спектр характеристического излучения в точке 2 на рис. 6в.

**После отжига 550 °C 8 ч + 440 °C 8 ч +
+ 500 °C 0.5 ч + 180 °C 5 ч**

После старения микроstructure сплава представлена крупными стержневидными выделениями фазы Al_3SiZr_2 длиной 400–1000 нм и диаметром 50–110 нм, образовавшимися в процессе отжига при 550 °C (рис. 8а). Спектр, полученный с таких частиц, близок к спектру, представленному на рис. 5г. Следует отметить, что после отжига данные частицы не изменяют свое количество и размеры. При ис-

кусственном старении 180 °C, 5 ч происходит распад пересыщенного твердого раствора с выделением фаз β -типа (Mg_2Si) (рис. 8). Данные высокодисперсные выделения, расположенные в плоскости снимка или по нормали к ней вдоль взаимно перпендикулярных направлений $\langle 100 \rangle_{\text{Al}}$, однородно распределены по всему объему матрицы и характеризуются высокой плотностью распределения в пространстве. Подобные выделения представляют собой зоны Гинье–Престона (ЗГП), образующиеся в виде очень тонких игл длиной до 20 нм и диамет-

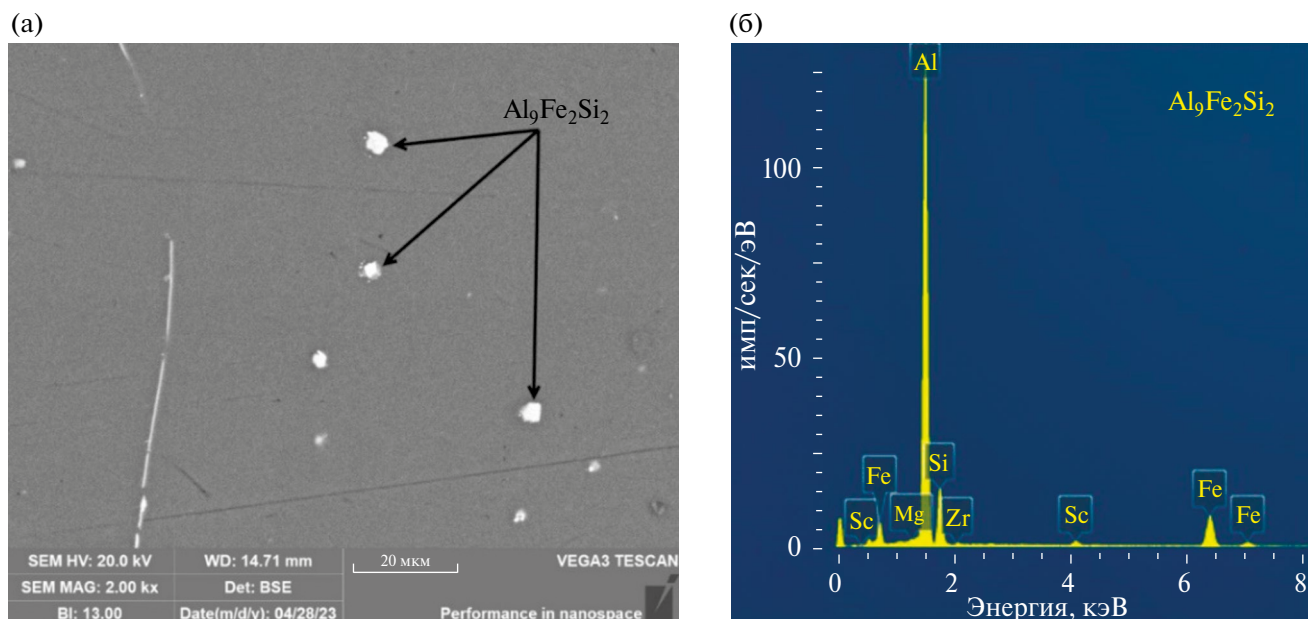


Рис. 7. Результаты СЭМ-исследований сплава AlMgSiScZr после многоступенчатого отжига: 550°C , 8 ч + 440°C , 8 ч + 500°C , 0.5 ч: а — изображение микроstructures, полученное в обратно рассеянных электронах; б — EDS-анализ обнаруженных частиц (энергодисперсионная рентгеновская спектрограмма).

ром 1–3 нм, и более крупные частицы фазы β'' (рис. 8б). Отметим, что согласно многочисленным литературным данным: к ЗГП относят равноосные выделения диаметром 1–3 нм или в виде игл длиной до 20 нм и диаметром 1–3 нм, к β'' -фазе — более грубые частицы длиной 30–100 нм и диаметром 4 и более нм [29–31].

Образование высококогерентных ЗГП приводит к появлению на изображениях микроstructures характерного контраста в виде двух дуг вокруг игл, обусловленного полями упругих напряжений. Последние возникают из-за несоответствия кристаллических решеток алюминиевой матрицы и выделений. В сплаве AlMgSiScZr

β'' -фаза выделяется в виде игл или очень тонких реек, характеризующихся длиной 70–120 нм и диаметром (шириной) до 5 нм (рис. 8в). Увеличение размеров частиц β'' не приводит к потере их когерентности с алюминиевой матрицей, о чем свидетельствует сохранение характерного контраста.

В сплаве AlMgSi при высокотемпературном отжиге происходит выделение фаз на основе Si в виде многоугольников неправильной формы размерами до 300 нм (рис. 9а). При искусственном старении 180°C , 5ч образуются высокодисперсные иглообразные выделения ЗГП и β'' -фазы (рис. 9б, в). В целом, после старения структу-

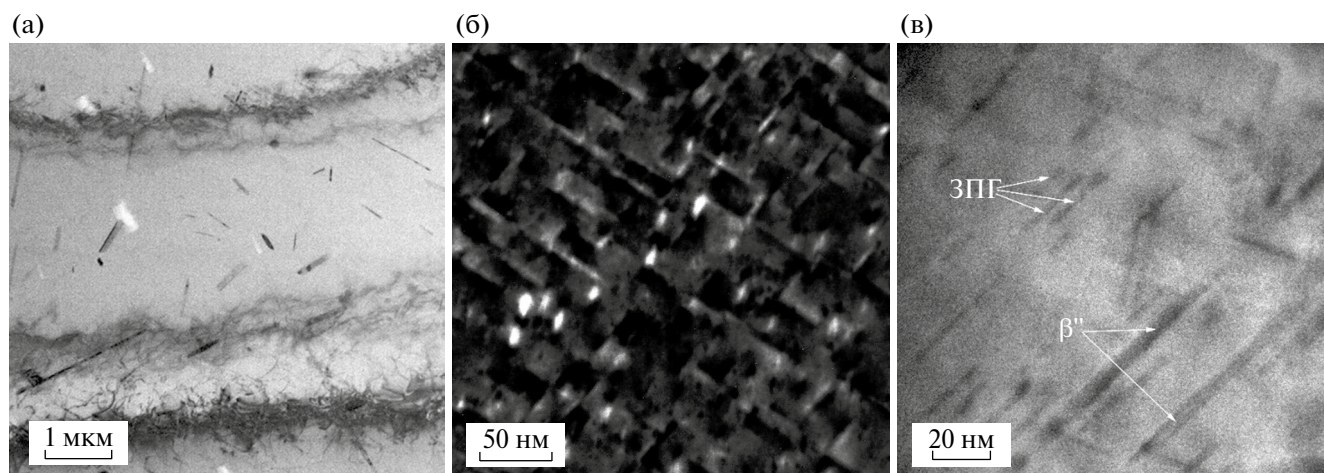


Рис. 8. ПЭМ-изображения микроstructures сплава AlMgSiScZr после многоступенчатого отжига: 550°C , 8 ч + 440°C , 8 ч + 500°C , 0.5 ч + 180°C , 5 ч: а — светопольное изображение в режиме сканирования на просвет (STEM); б — темнопольное изображение в рефлексе $(212)_{\beta'}$; в — светопольное изображение.

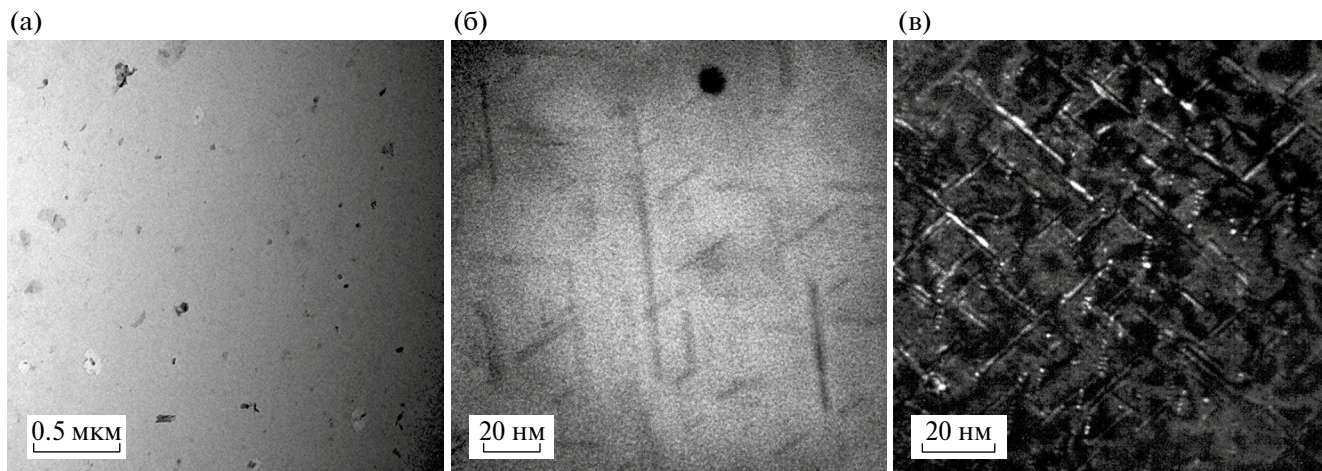


Рис. 9. Электронно-микроскопические изображения микроструктуры сплава AlMgSi после отжига: 550 °С, 8 ч + 180 °С, 5 ч: а, б – светлопольные изображения; в – темнопольное изображение в рефлексах фаз.

ра сплава AlMgSi схожа со структурой сплава AlMgSiScZr после четырехступенчатой термообработки.

ОБСУЖДЕНИЕ

В литом состоянии в обоих сплавах наблюдается схожая микроструктура, однако добавление Sc и Zr приводит к появлению интерметаллидов вдоль межзеренных границ. Образование данных первичных интерметаллидов ведет к уменьшению концентрации Sc и Zr в твердом растворе и, как следствие, к снижению объемной доли упрочняющей фазы Al_3Sc . По всей видимости, данные интерметаллиды представляют собой неравновесную эвтектику. При термической обработке они постепенно уменьшаются в размерах, но полного растворения не происходит. Несмотря на наличие описанных выше частиц в литом состоянии, часть переходных элементов растворяется в алюминиевой матрице.

На рис. 10 отображены значения микротвердости в литом состоянии, а также после термической обработки рассматриваемых сплавов. В результате твердорастворного упрочнения в литом сплаве AlMgSiScZr наблюдаются повышенные значения микротвердости по сравнению с литым сплавом AlMgSi. Также повышение прочностных свойств литого сплава AlMgSiScZr можно объяснить уменьшением размера зерна, в соответствии с законом Холла-Петча [32]. При дальнейшей термической обработке выделяется нежелательная фаза Al_3SiZr_2 , наличие скандия в которой объясняется тем, что последний склонен соединяться с кремнием. После отжига при 550 °С количество, размеры и морфология данной фазы существенно не меняются.

В процессе искусственного старения β'' -фаза и ЗГП в обоих сплавах выделяются в достаточ-

ном объеме. Это вызывает упрочнение в сплаве AlMgSiScZr на 29 HV, а в сплаве AlMgSi – на 34 HV. Таким образом, можно предположить, что в обоих случаях происходит растворение магния в пересыщенном твердом растворе, и содержания магния достаточно для формирования β'' -фазы.

В то же время первая ступень термической обработки сплава AlMgSiScZr, заключающаяся в отжиге при 550 °С в течение 8 ч, неспособна растворить неравновесные частицы на основе циркония, содержащие в себе также скандий. В результате содержания скандия становится недостаточно для формирования упрочняющих частиц Al_3ScZr в ходе отжига сплава AlMgSiScZr при температуре 440 °С. Поэтому роста прочности, вызываемого этими частицами, не наблюдается.

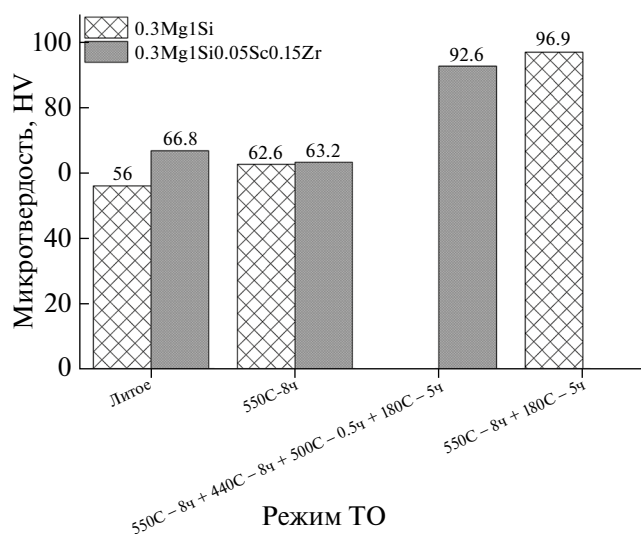


Рис. 10. Микротвердость сплавов AlMgSi и AlMgSiScZr в литом состоянии и после термической обработки.

Таблица 6. Фазовые превращения, происходящие в ходе термической обработки

Сплав	Состояние				
	Литое	550 °C 8 ч	550 °C 8 ч + 440 °C 8 ч	550 °C 8 ч + 440 °C 8 ч + 500 °C 0.5 ч	550 °C 8 ч + 180 °C 5 ч/ 550 °C 8 ч + 440 °C 8 ч + 500 °C 0.5 ч + 180 °C 5 ч
AlMgSi	$\text{Fe}_2\text{Mg}_7\text{Si}_{10}\text{Al}_{18}$, Mg_2Si	$\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$	—	—	$\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$, 3ГП, Mg_5Si_6
AlMgSiScZr	$\text{Fe}_2\text{Mg}_7\text{Si}_{10}\text{Al}_{18}$, $(\text{AlSi})_3(\text{ScZr})/\text{AlSc}_2\text{Si}_2$	$\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$, Al_5SiZr_2 / AlSc_2Si_2	$\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$, Al_5SiZr_2 / AlSc_2Si_2	$\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$	$\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ 3ГП, Mg_5Si_6 , Mg_2Si Al_5SiZr_2

Все фазовые превращения внесены в табл. 6. Установлено, что скандий и цирконий не оказывают значительного влияния на образование фазы-β" (Mg_5Si_6), так как значительных отличий в количестве данных частиц и уровне прочностных свойств исследованных сплавов не наблюдается. Стоит отметить, что косвенное влияние данных легирующих компонентов всё же присутствует. Цирконий и скандий способствуют образованию кремний-содержащих первичных интерметаллидов, которые невозможно растворить в ходе последующей термической обработки. В свою очередь, отсутствие или уменьшение содержания циркония может позволить реализовать схему двойного упрочнения в сплавах данного типа.

ВЫВОДЫ

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

Добавки скандия и циркония в сплав AlMgSi серии способствуют увеличению прочностных характеристик в литом состоянии. Увеличение микротвердости содержащего скандий и цирконий сплава связано как с твердорастворным упрочнением, так и с измельчением зерна.

В ходе кристаллизации в сплаве AlMgSiScZr образуются крупные частицы Al_5SiZr_2 . Данные частицы не растворяются при последующей многоступенчатой термической обработке. В результате чего концентрация скандия в пересыщенном твердом растворе становится недостаточной для формирования упрочняющих фаз $\text{Al}_3(\text{ScZr})$.

Оба сплава после завершения многоступенчатой обработки имеют одинаковый уровень прочности. Это упрочнение в обоих сплавах связано с формированием в ходе искусственного старения упрочняющих частиц β" (Mg_5Si_6).

Работы выполнены при поддержке проекта РНФ № 21–19–00548, <https://rscf.ru/project/21-19-00548/>.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алаттар А.Л., Никитина Л.Н., Бажин В.Ю. Повышение физико-механических свойств алюминиевых сплавов, армированных частицами карбида бора // *Электротехнология*. 2022. № 7. С. 13–22.
2. Kosov Y.I., Bazhin V.Y. Synthesis of an aluminum–erbium master alloy from chloride–fluoride melts // *Russian Metal. (Metally)*. 2018. V. 2018. № 2. P. 139–148.
3. Bazhin V.Y., Kosov Y.I., Lobacheva O.L., Dzhevaga N.V. Synthesis of aluminum-based scandium–yttrium master alloys // *Russian Metal. (Metally)*. 2015. V. 2015. № 7. P. 516–520.
4. Edwards G.A., Stiller K., Dunlop G.L., Couper M.J. The precipitation sequence in Al–Mg–Si alloys // *Acta Mater.* 1998. V. 46. № 11. P. 3893–3904.
5. Murayama M., Hono K. Pre-precipitate clusters and precipitation processes in Al–Mg–Si alloys // *Acta Mater.* 1999. V. 47. № 5. P. 1537–1548.
6. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. МИСИС, 2005.
7. Meyruey G., Massardier V., Lefebvre W., Perez M. Over-ageing of an Al–Mg–Si alloy with silicon excess // *Mater. Sci. Eng.: A*. 2018. V. 730. P. 92–105.
8. Zakharov V.V. Combined alloying of aluminum alloys with scandium and zirconium // *Metal. Sci. Heat Treatment*. 2014. V. 56. № 5–6. P. 281–286.
9. Røyset J., Ryum N. Scandium in aluminium alloys // *Intern. Mater. Rev.* 2005. V. 50. № 1. P. 19–44.
10. Elagin V.I., Zakharov V.V., Rostova T.D. Prospects in alloying of aluminium alloys with scandium // *Tsvetnye Metally*. 1982. P. 96–99.
11. Davydov V.G., Elagin V.I., Zakharov V.V., Rostova T.D. Alloying aluminum alloys with scandium and zirconium additives // *Metal. Sci. Heat Treatment*. 1996. V. 38. № 8. P. 347–352.
12. Рохлин Л.Л., Бочвар Н.Р., Табачкова Н.Ю., Суханов А.В. Влияние скандия на кинетику и упрочнение при старении сплавов системы Al–Mg 2Si // *Технология легких сплавов*. 2015. № 2. С. 53–62.
13. Davydov V.G., Rostova T.D., Zakharov V.V., Filatov Y.A., Yelagin V.I. Scientific principles of making an alloying addition of scandium to aluminium alloys // *Mater. Sci. Eng.: A*. 2000. V. 280. № 1. P. 30–36.

14. Vlach M., Smola B., Stuliková I., Očenášek V. Microstructure and mechanical properties of the AA6082 aluminium alloy with small additions of Sc and Zr // Intern. J. Mater. Research. 2009. V. 100. № 3. P. 420–423.
15. Ikeda K., Akiyoshi R., Takashita T., Mitsuhashi M., Hata S., Nakashima H., Kaneko K. Precipitation Morphology in Al–Mg–Si–Sc–Zr Hot-Rolled Sheet / ICAA13 Pittsburgh: Proceedings of the 13th International Conference on Aluminum Alloys. – Springer International Publishing, 2016. P. 1181–1185.
16. Jiang S., Wang R. Grain size-dependent Mg/Si ratio effect on the microstructure and mechanical/electrical properties of Al–Mg–Si–Sc alloys // J. Mater. Sci. Technol. 2019. V. 35. № 7. P. 1354–1363.
17. Cabibbo M., Evangelista E. A TEM study of the combined effect of severe plastic deformation and (Zr),(Sc+Zr)-containing dispersoids on an Al–Mg–Si alloy // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. P. 5329–5338.
18. Aryshenskii E., Lapshov M., Hirsch J., Konovalov S., Bazhenov V., Drits A., Zaitsev D. Influence of the small sc and zr additions on the as-cast microstructure of al–mg–si alloys with excess silicon // Metals. 2021. V. 11. № 11. P. 1797.
19. Babaniaris S., Ramajayam M., Jiang L., Langan T., Dorin T. Tailored precipitation route for the effective utilisation of Sc and Zr in an Al–Mg–Si alloy // Materials. 2020. V. 10. P. 100656.
20. Aryshenskii E., Lapshov M., Konovalov S., Hirsch J., Aryshenskii V., Sbitneva S. The Casting Rate Impact on the Microstructure in Al–Mg–Si Alloy with Silicon Excess and Small Zr, Sc Additives // Metals. 2021. V. 11. № 12. P. 2056.
21. Murray J., Peruzzi A., Abriata J.P. The Al–Zr (aluminum–zirconium) system // J. Phase Equilibria. 1992. V. 13. № 3. P. 277–291.
22. Wang F., Qiu D., Liu Z.L., Taylor J.A., Easton M.A., Zhang M.X. The grain refinement mechanism of cast aluminium by zirconium // Acta Mater. 2013. V. 61. № 15. P. 5636–5645.
23. Du Y., Chang Y.A., Liu S., Huang B., Xie F.Y., Yang Y., Chen S.L. Thermodynamic description of the Al–Fe–Mg–Mn–Si system and investigation of microstructure and microsegregation during directional solidification of an Al–Fe–Mg–Mn–Si alloy // Intern. J. Mater. Research. 2022. V. 96. № 12. P. 1351–1362.
24. Kumar S., Babu N.H., Scamans G.M., Eskin D.G., Fan Z. Solidification behaviour of an AA5754 Al alloy ingot cast with high impurity content // Intern. J. Mater. Research. 2012. V. 103. № 10. P. 1228–1234.
25. Engler O., Miller-Jupp S. Control of second-phase particles in the Al–Mg–Mn alloy AA 5083 // J. Alloys and Compounds. 2016. V. 689. P. 998–1010.
26. Norman A.F., Prangnell P.B., McEwen R.S. The solidification behaviour of dilute aluminium–scandium alloys // Acta Mater. 1998. V. 46. № 16. P. 5715–5732.
27. Lech-Grega M., Boczekal S. Iron Phases in Model Al–Mg–Si–Cu Alloys // Materials Science Forum. – Trans Tech Publications Ltd. 2011. V. 674. P. 135–140.
28. Hirano T., Ohtani H., Hasebe M. Thermodynamic analysis of the Al–Si–Zr ternary system // High Temperature Mater. and Processes. 2010. V. 29. № 5–6. P. 347–372.
29. Yang W., Ji S., Huang L., Sheng X., Li Z., Wang M. Initial Precipitation and Hardening Mechanism during Non-isothermal Ageing in an Al–Mg–Si–Cu 6005A Alloy // Mater. Characterization. 2014. V. 94. P. 170–177.
30. Vissers R., van Huis M.A., Jansen J., Zandbergen H.W., Marioara C.D., Andersen S.J. The crystal structure of the β' phase in Al–Mg–Si alloys // Acta Mater. 2007. V. 55. № 11. P. 3815–3823.
31. Yang W., Huang L., Zhang R., Wang M., Li Z., Jia Y., Lei R., Sheng X. Electron microscopy studies of the age-hardening behaviors in 6005A alloy and microstructural characterizations of precipitates // J. Alloys Compounds. 2012. V. 514. P. 220–233.
32. Cordero Z.C., Knight B.E., Schuh C.A. Six decades of the Hall–Petch effect—a survey of grain-size strengthening studies on pure metals // Intern. Mater. Rev. 2016. V. 61. № 8. P. 495–512.

STUDY OF MINOR Sc AND Zr ADDITIONS EFFECT ON SILICON RICH Al–Mg–Si ALUMINUM ALLOY MICROSTRUCTURE DURING Sc MULTISTAGE THERMAL TREATMENT

E. V. Aryshenskii^{1,2,*}, M. A. Lapshov², D. Y. Rasposienko³,
S. V. Konovalov^{1,2}, A. M. Drits², V. V. Makarov³

¹ Siberian State Industrial University (SibSIU), Novokuznetsk, 654007 Russia

² Samara State University, Samara, 443086 Russia

³ Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia

*e-mail: arishenskiy_ev@sibsiu.ru

Abstract – The study addresses the effect of multistage thermal treatment on microstructure formation of Al–Mg–Si series alloy with scandium and zirconium additions in Mg/Si = 0.3 proportion. Basic alloy AlMg–Si without Sc and Zr and them modification AlMgSiZrSc were cast. AlMgSiScZr alloy multi-stage thermal treatment included the following 4 annealing stages –550 °C 8 h + 440 °C 8 h + 500 °C 0.5 h + 180 °C 5 h.

For AlMg1Si alloy it was performed following 550 °C 8 h + 180 °C 5 h practice. AlMgSiScZr microstructure was examined using scanning (SEM) and transmission (TEM) microscopy both in as-cast state and after each stage of thermal treatment, for AlMg1Si – both in as-cast state and after final thermal treatment. Coarse intermetallic particles were examined using SEM, while fine particles were examined using TEM. Besides, microhardness values were measured after various thermal treatment stages. It was found out, that coarse intermetallic compounds of $Fe_2Mg_7Si_{10}Al_{18}$ type are formed in both alloys during as-cast structure cooling down with such compounds partial dissolution during further thermal treatment. At the same time particles, that can be attributed either to $(AlSi)_3ScZr$ or to $AlSc_2Si_2\tau$ -phase, occur in inter-grain boundary of alloys with scandium-zirconium additions. No traces of scandium solid solution discontinuous decomposition have been identified during ingot cooling down. Thermal treatment during 8 h at 550 °C 8 and 8 h at 440 °C results in formation of the phase, which can represent both $AlSc_2Si_2$ and Al_5SiZr_2 . At the same time nanoparticles $(AlSi)_3ScZr$ do not form during this thermal treatment stage. Heating to 500 °C during 30 min interval allows complete dissolution of magnesium in supersaturated aluminum solid solution. During the final stage β'' particles (Mg_2Si_6), representing the major type, form in both alloys; in these conditions scandium does not produce significant effect on their formation.

Keywords: Aluminum alloy, Avial, multistage thermal treatment, electron microscopy, nano-size particles, intermetallic particles, scandium, microhardness

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 669.74'26'71'784

КАПИЛЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РАСПЛАВА МЕДИ С ПЛОТНОЙ И ПОРИСТОЙ МАХ-ФАЗОЙ (Cr, Mn)₂AlC

© 2024 г. С. Н. Жевненко^а, М. В. Горшенков^а *

^а *Национальный исследовательский технологический университет МИСИС,
Ленинский просп., 4, стр.1, Москва, 119049 Россия*

** e-mail: myg@isis.ru*

Поступила в редакцию 10.09.2023 г.

После доработки 03.11.2023 г.

Принята к публикации 09.11.2023 г.

В работе экспериментально исследовали взаимодействие расплава чистой меди с плотной МАХ-фазой (Cr, Mn)₂AlC, полученной в результате спекания электроимпульсным плазменным методом, и пористой, компактированной прессованием при комнатной температуре. Пористая фаза (пористость 20 %) впитывает расплав меди при температурах выше 1200 °С. Измерена кинетика впитывания с использованием скоростных термо- и видео камер. Эксперименты проводили в вакууме 10⁻³ Па. Исследования методами сканирующей электронной микроскопии, микрорентгеноспектральным анализом и рентгеновской дифракции показали, что происходит химическое взаимодействие МАХ-фазы с расплавом меди с образованием раствора алюминия и хрома в меди и разложением МАХ-фазы до карбидов хрома (стабильных или метастабильных). Плотный, спечённый образец также активно взаимодействует с расплавом, хотя контактные углы смачивания составляют более 100°. Отличие пористого и плотного образцов заключается в кинетике взаимодействия. Результаты сравнивали с экспериментами по смачиванию МАХ-фазы Cr₂AlC расплавом Cu (0.8 ат. % Cr), проведенными ранее. Описанные условия экспериментов и результаты определения химических и фазовых изменений в процессе капиллярного взаимодействия указывают на возможность создания композиционного материала с субмикронной структурой карбида хрома пропитанной алюминиевой бронзой.

Ключевые слова: МАХ-фазы, (Cr, Mn)₂AlC, расплав Cu, капиллярное взаимодействие, композиционный материал

DOI: 10.31857/S0015323024020075, **EDN:** YPHYSX

ВВЕДЕНИЕ

МАХ-фазы различного состава стали объектом интенсивных исследований последние 20 лет в связи с присущим этим материалам комплексом свойств, сочетающим типичные свойства металлов и керамики [1–3]. Cr₂AlC появилась одной из первых в многочисленном ряду МАХ-фаз, и для нее характерны высокая электропроводность, термостойкость, жаропрочность, коррозионная стойкость, высокая ударная прочность и т. д. [4–7]. Вместе с тем МАХ-фазы также являются и прекурсорами для создания максенов, тонких (двумерных) листов, которые интенсивно ищут свое, потенциально широкое применение [8, 9]. Cr₂AlC кроме прочего, не содержит редких и дорогих компонентов, методы получения ее относительно просты и разнообразны [10–14].

МАХ-фазы на основе Cr₂AlC, с марганцем и другими компонентами находят и классические

применения в качестве коррозионностойких покрытий, работающих при высоких температурах, как компоненты композиционных материалов, хорошо показавших себя на трение и износ [15, 16]. Введение в состав МАХ-фазы марганца, частично замещающего хром, придает ей интересные магнитные свойства. Теоретически существует наличие конкурирующих ферромагнитного (ФМ) и антиферромагнитного (АФМ) взаимодействий, а значит магнитные свойства соединения могут быть изменены за счет уровня легирования марганцем [17, 18]. Все эти применения требуют методов соединения МАХ-фаз на основе (Cr, Mn)₂AlC с элементами конструкций (пайка, сварка) и методов создания композиционных материалов на основе МАХ-фаз (капиллярная пропитка, спекание). Таким образом, изучение процессов взаимодействия расплавов металлов с МАХ-фазами являются практически важной задачей.

Необычное сочетание свойств МАХ-фаз обусловлено в первую очередь их структурой, в случае $(\text{Cr}, \text{Mn})_2\text{AlC}$ она представляет собой слой двумерных карбидов, соединенные между собой моноатомной прослойкой алюминия [19]. Алюминий, по-видимому, весьма подвижен вдоль слоев и относительно легко может быть удален из них. Насколько быстро Al “выходит” из МАХ-фазы, какие расплавы образуют термодинамически предпочтительные растворы с алюминием (провоцируя распад фазы), какая структура формируется после удаления алюминия при высоких температурах — это вопросы фундаментального характера, которые пока не освещены в литературе в должной мере. Нами было обнаружено, что Cr_2AlC может быть успешно смочена (контактный угол смачивания около 35°) при температурах выше 1150°C расплавом меди, содержащим хром [20]. При этом оказалось, что МАХ-фаза разлагается до карбида хрома, алюминий при этом переходит в раствор на основе меди и заполняет освободившийся объем. В результате формируется структура из субмикронного каркаса карбида хрома, заполненного алюминиевой бронзой, содержащей хром. Процесс разложения фазы происходит при контакте с расплавом меди и этим обусловлена “квазирadiaльная” структура распавшейся области под каплей, напоминающей по форме процесс пропитки пористого тела из точечного источника расплава. Исходная МАХ-фаза Cr_2AlC , однако, была спеченной, с плотностью, близкой к теоретической. Таким образом, образование пористой структуры и заполнение ее расплавом происходит согласованно, одновременно.

Данная работа является продолжением наших исследований, два вопроса лежат в ее основе: если макроскопический угол смачивания будет больше 90° , будет ли протекать процесс взаимодействия, разложения МАХ-фазы; и насколько состав МАХ-фазы влияет на процесс взаимодействия с плотным и пористым телом? Для решения первого вопроса использовали медь в качестве расплава и МАХ-фазу, содержащую марганец $(\text{Cr}_{0.75}\text{Mn}_{0.25})_2\text{AlC}$, частично замещающий хром. Этим был достигнут большой угол смачивания. Второй вопрос был решен путем определения кинетики впитывания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема измерений изображена на рис. 1а, подробное описание установки можно найти в работе [21]. Эксперименты проводили с использованием плотного, чистого графита в качестве

материала дозатора, с помощью которого выдавливали расплав на подложку. Элементы камеры выполнены также из графита, включая нагреватель. Нагрев производился постоянным током, температуру столика контролировали вольфрам-рениевой термопарой ВВР 5/20 и термовизионной камерой. Термовизионное измерение температуры капли затруднено вследствие ее неплоской поверхности, поэтому температуру усредняли по площади капли, дополнительно температуру контролировали измерением на плоской боковой поверхности подложки термопарой. Расхождение между показаниями термопары и тепловизионным определением температуры на подложке составляло около 10°C . Скорость видеосъемки скоростной видеокамерой CP70–2-M/C-1000 составляла от 500 до 7000 кадров/с, термовизионную съемку производили камерой Optiris PI 1M на скорости 1000 кадров/с. Эксперименты сводились к выдавливанию капли расплава меди из дозатора при постоянной температуре 1200°C с переносом на полированную подложку плотной или пористой фазы $(\text{Cr}_{0.75}\text{Mn}_{0.25})_2\text{AlC}$ в вакууме 10^{-3} Па и наблюдению за каплей. Вакуум создается диффузионным насосом с водоохлаждаемой ловушкой, работающим в паре с пластинчато-роторным насосом. Определяли контактный угол смачивания и объем лежащей капли. Изменения объема лежащей капли позволяет определить динамику впитывания расплава. Форма капли описывалась фигурой вращения. Объем капли рассчитывали с помощью программы DropShape (Open Science Ltd., Москва, Россия).

Два вида подложек МАХ-фазы использовали в экспериментах: спеченные методом искрового плазменного спекания с плотностью, близкой к теоретической, и пористые, полученные холодным прессованием, с пористостью 20 %. Поликристаллические объемные образцы $(\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x})_2\text{AlC}$, содержащие МАХ-фазу с номинальной концентрацией марганца $x = 0.25$, первоначально синтезировали с помощью оптимизированной технологии дуговой плавки [22] с использованием в качестве прекурсора карбида хрома (Cr_3C_2) , алюминий и марганец были добавлены в виде порошков чистых металлов (марганец Mn чистотой 99.95 %, алюминий Al чистотой 99.999 %, карбид хрома Cr_3C_2 чистотой 99.95 %). Несколько граммов смешанных порошков помещали в медный тигель с водяным охлаждением и спекали в аргоно-дуговой печи Arcast. Плавку проводили в атмосфере аргона высокой чистоты (99.9998 %) под давлением 10 бар. После выплавки образцы подвергали

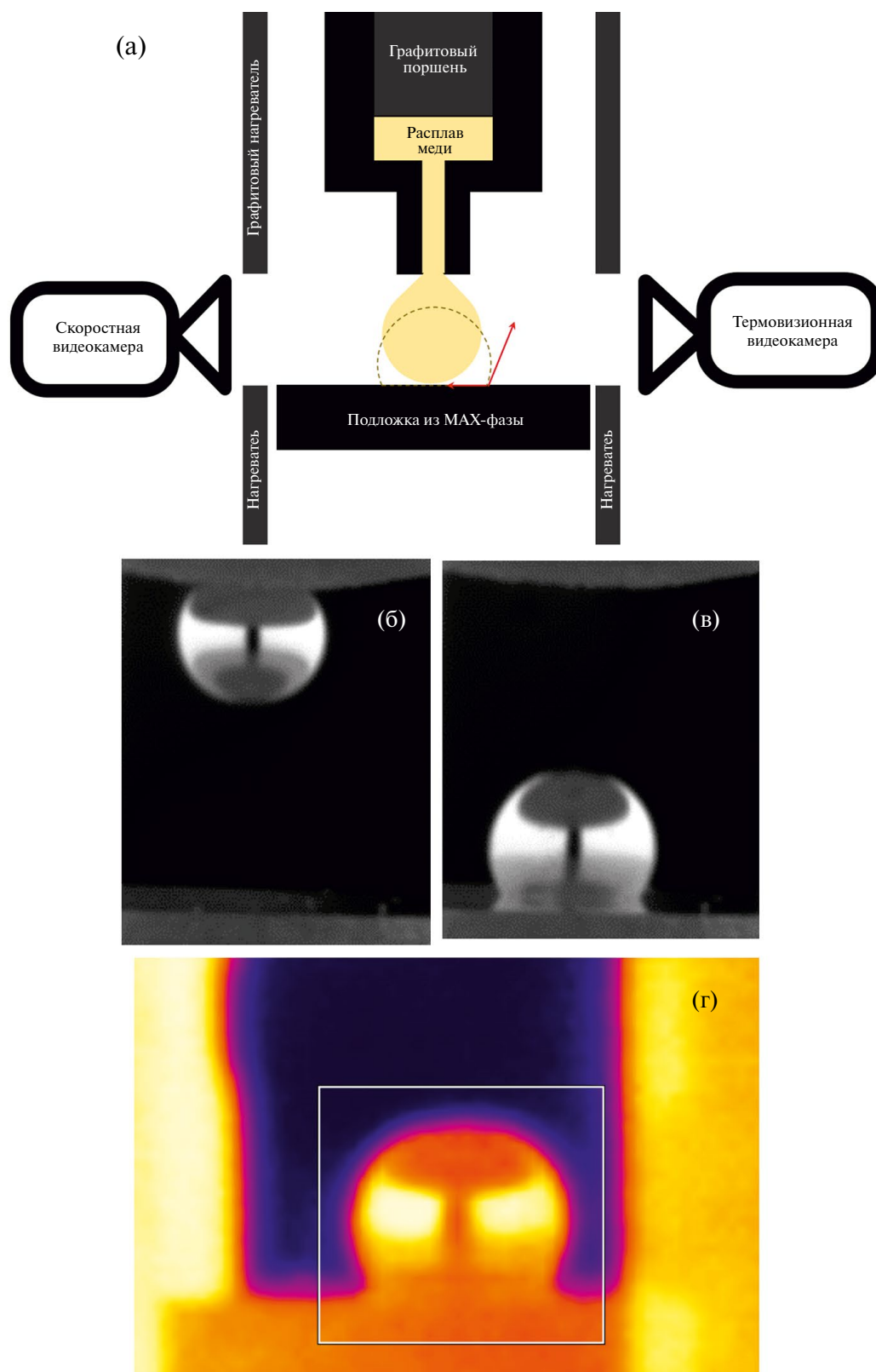


Рис. 1. Схема эксперимента (а) и вид капли меди в видеокамере при высокой температуре в подвешенном состоянии (б) и лежащей на МАХ-фазе $(\text{Cr}_{0.75}\text{Mn}_{0.25})_2\text{AlC}$ (в). На (г) изображен вид капли в термовизионной камере. Стрелки на (а) показывают измеряемый контактный угол.

отжигу в печи в вакуумированных кварцевых ампулах. Отжиг проводили при температуре 900 °С в течение 120 ч для гомогенизации. Образцы размалывали в порошок и затем помещали в водный раствор 20 % HCl для удаления интерметаллических фаз. Более подробно методику синтеза МАХ-фаз, содержащих марганец, можно найти в работе [23]. Компактирование образцов для смачивания проводили методом искрового плазменного спекания на установке Labox 650 (SinterLand, Япония). Спекание в графитовой пресс-форме проводили при следующих параметрах: вес порошка 0.9 грамм, температура спекания 1300 °С, время спекания 10 мин, скорость нагрева 100 °С/мин, вакуум, давление 50 МПа. Плотность образца, полученного после спекания, составила 5.3 ± 0.2 г/см³.

Исследование структуры проводили методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Tescan Vega 3, микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) с помощью приставки Oxford Instruments. Рентгеновские дифракционные спектры были получены на дифрактометре ДРОН-4 с использованием монохроматизированного Cu K α -излучения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведен спектр рентгеновской дифракции порошка ($\text{Cr}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$)AlC после очистки в соляной кислоте. На спектре хорошо видно, что практически все линии принадлежат отражению от МАХ-фазы. Период решетки МАХ-фазы отличается от периодов не допированных марганцем Cr_2AlC , линии сдвинуты

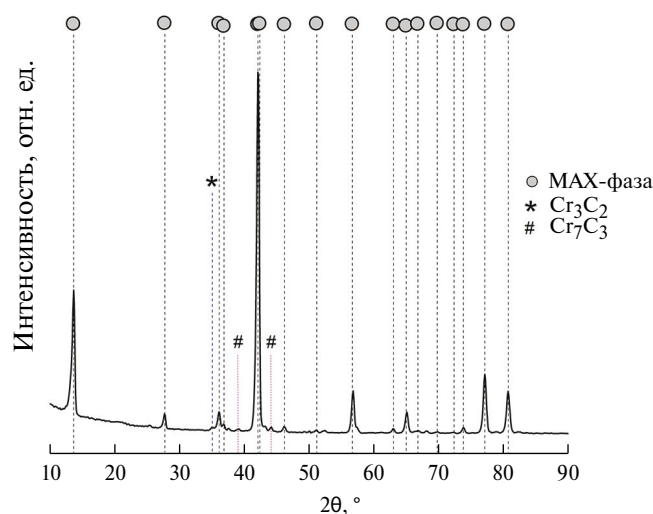


Рис. 2. Спектр рентгеновской дифракции порошка ($\text{Cr}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$)AlC после синтеза и очистки в водном растворе HCl.

в сторону больших углов. Незначительное количество карбидов хрома Cr_3C_2 и Cr_7C_3 также присутствует в образце после очистки в соляной кислоте.

На рис. 3 представлены рентгенограммы от образца порошка после искрового плазменного спекания и взаимодействия с расплавом меди. На рентгенограмме образца после спекания видно, что изменения фазового состояния образца не происходит, и МАХ-фаза остается основной фазой. Тем не менее, в результате нагрева образца при искровом плазменном спекании происходит незначительное увеличение доли фазы Cr_7C_3 , интенсивность её пиков растёт. При взаимодействии спеченного образца с медью на рентгенограмме появляются линии твердого раствора на основе меди, отмечены на рентгенограмме. Увеличивается интенсивность линий карбида Cr_7C_3 . Линии МАХ-фазы также присутствуют на рентгенограмме, но они смещаются в область меньших углов.

Исследования поперечного шлифа методами сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектральным анализом показывают изменение структуры, фазового и химического состава области, непосредственно прилегающей к контактной поверхности расплава, плотного, полированного образца (рис. 4а). Рис. 4в и д демонстрируют изменение структуры на фронте, отделяющем светлую и темную область внутри спеченной МАХ-фазы, и непосредственно под поверхностью капли соответственно. Изображения на рис. 4б, г, е аналогичны по расположению и химическим изменениям рис. 4а, в, д, но получены на пористом образце,

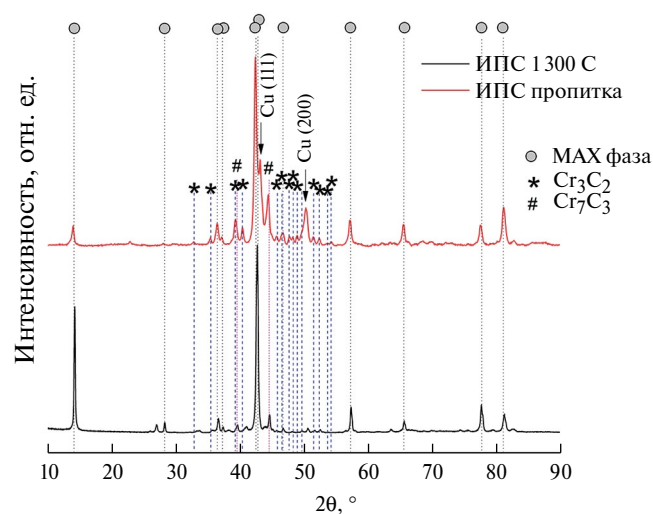


Рис. 3. Спектры рентгеновской дифракции порошка ($\text{Cr}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$)AlC после искрового плазменного спекания (нижний спектр) и взаимодействия с расплавом меди (верхний спектр).

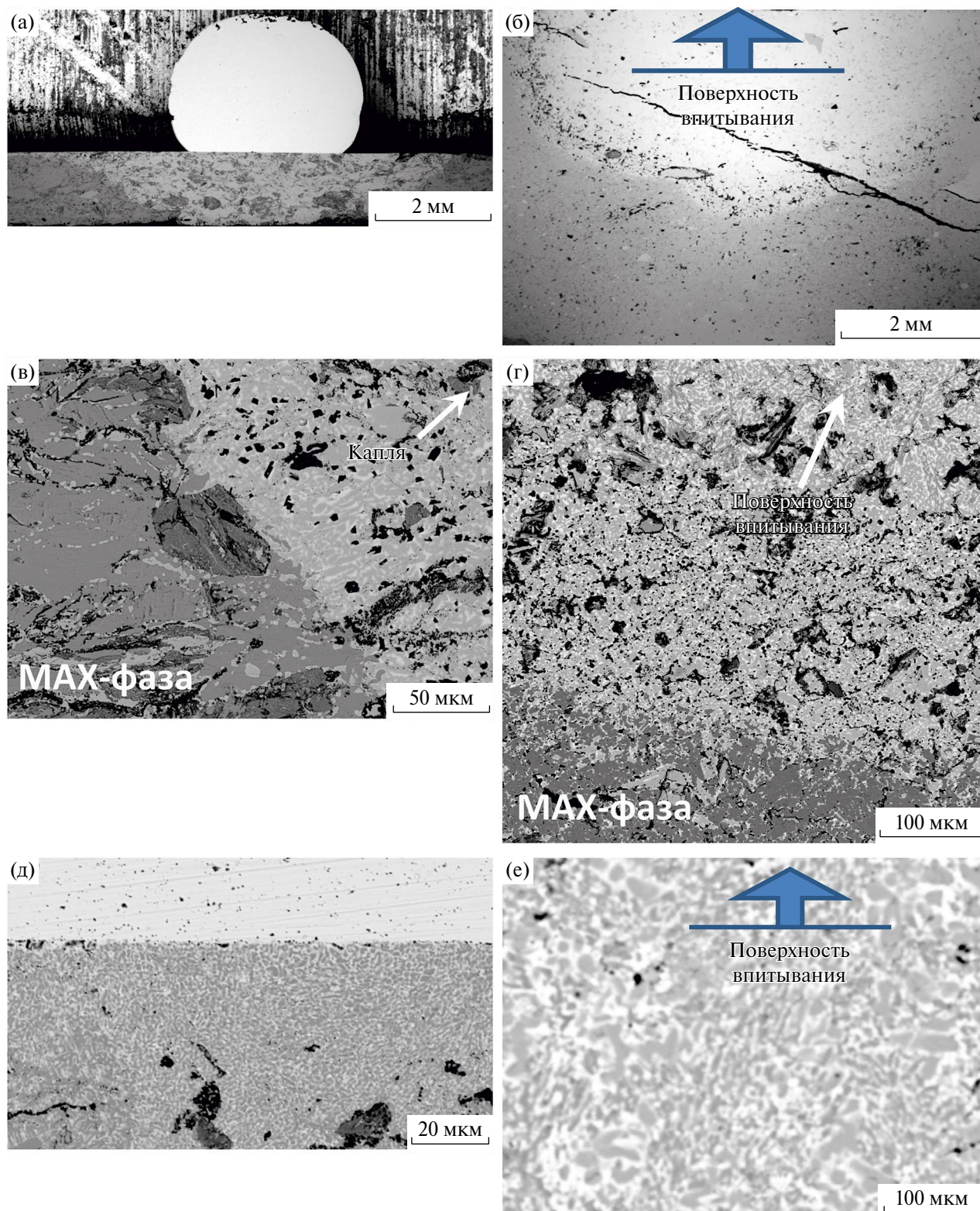


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения поперечных шлифов спеченного, плотного образца $(\text{Cr}_{0.75}\text{Mn}_{0.25})_2\text{AlC}$ под каплей меди (а, в, д) и пропитанной медью пористой подложки (б, г, е). а — капля меди и область изменения состава под ней (светлее в сравнении с областью МАХ-фазы); б — область, пропитанная медью (светлая). Впитавшаяся капля находилась непосредственно над верхним краем изображения; в, г — переходная область распавшейся и сохранившейся МАХ-фазы на плотном и пористом образцах соответственно; д, е — микроструктура области, непосредственно контактировавшей с медной каплей (для плотного и пористого образцов соответственно).

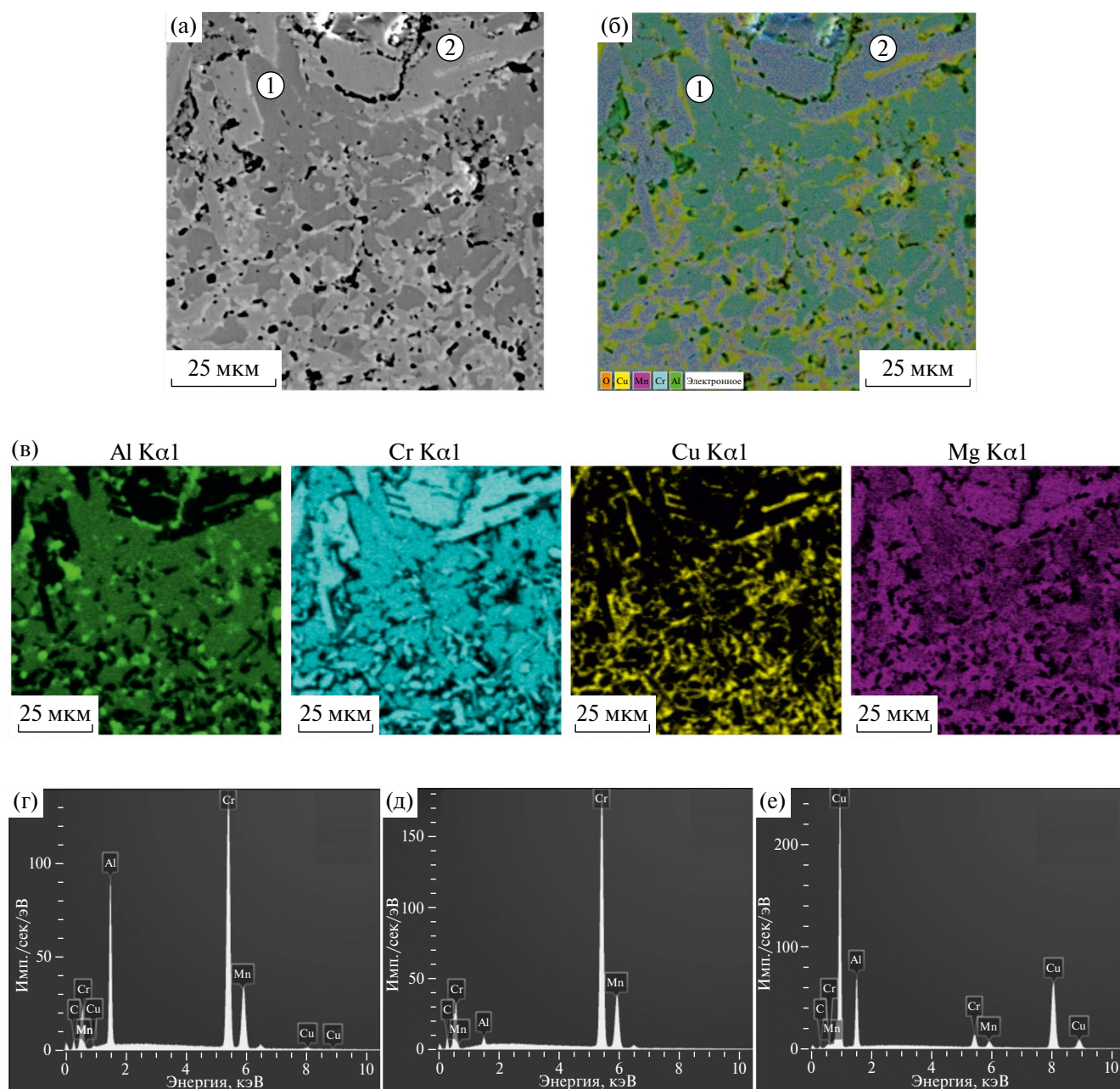


Рис. 5. СЭМ-изображение (а) и карты распределения хрома, алюминия, меди и марганца у фронта формирования и распространения расплава (б–в) внутри пористого $(\text{Cr}_{0.75}\text{Mn}_{0.25})_2\text{AlC}$ после пропитки. Приведены МРСА-спектры для МАХ-фаз (г, спектр 1) и карбида хрома, содержащего марганец (д, спектр 2). Спектр на (е) получен с области расплава (прослойки между фазовыми составляющими 1 и 2).

контактировавшим с медной каплей и полностью впитавшем ее. Были получены карты распределения химических элементов и МРСА спектры различных областей поперечного шлифа (рисунки 5, 6). В целом, изменения, происходящие под контактной поверхностью, подобны как для плотного и пористого образцов $(\text{Cr}_{0.75}\text{Mn}_{0.25})_2\text{AlC}$, так и для Cr_2AlC , исследованного при смачивании расплавом $\text{Cu}(0.8\% \text{ Cr})$

в работе [20]. Отличия заключаются только в кинетике взаимодействия (в пористом образце процесс распространения фронта расплава внутри МАХ-фазы идет быстрее) и температуре формирования адгезионного контакта (“закрепление” капли на поверхности в случае МАХ-фазы с марганцем происходит при более высоких температурах). Как в случае с Cr_2AlC , МАХ-фаза распадается с образованием карбидов Cr_3C_2 , Cr_7C_3 (см.

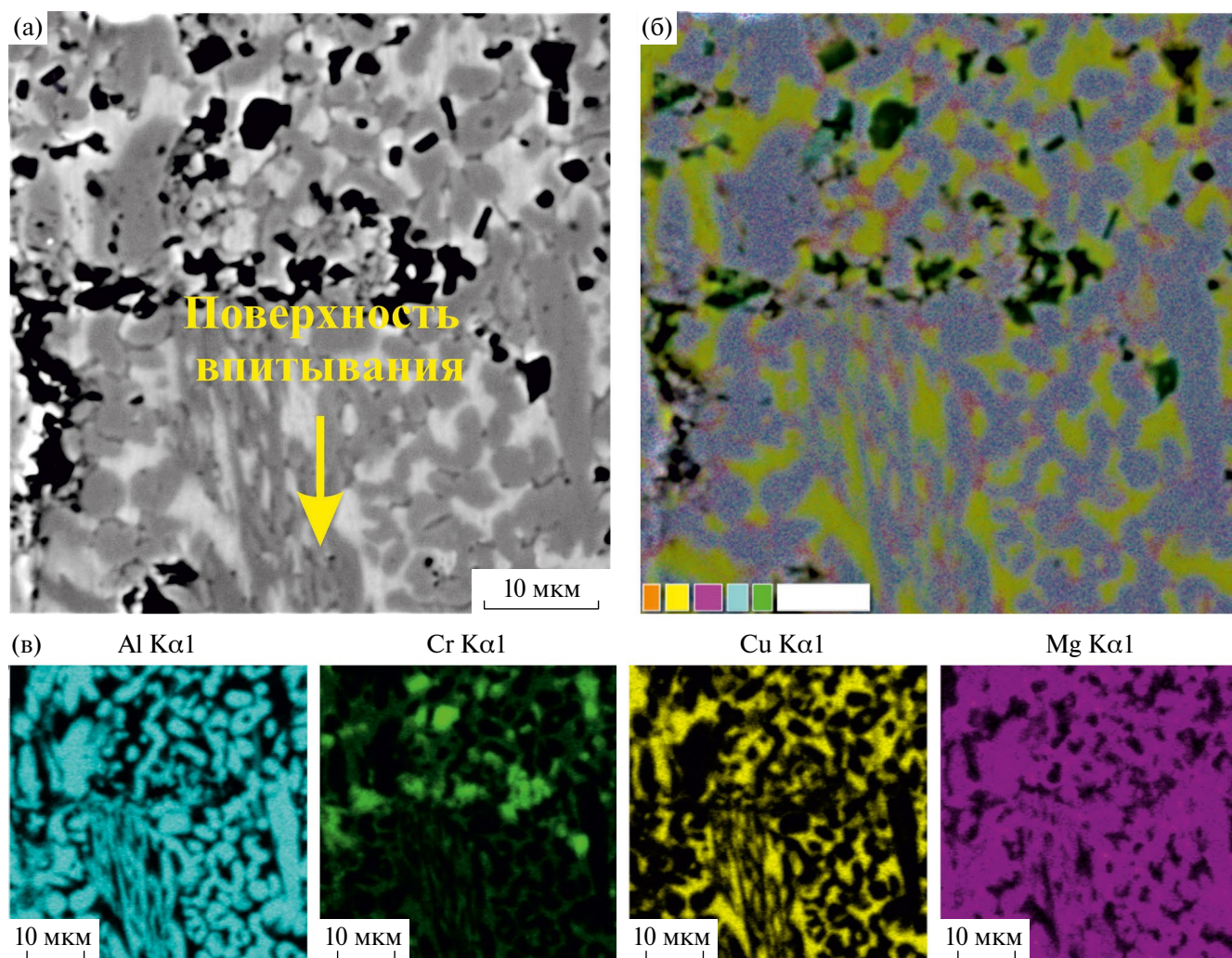


Рис. 6. СЭМ-изображение (а) и карты распределения хрома, алюминия, меди и марганца у поверхности контакта расплава с подложкой (б–в) внутри пористого $(Cr_{0.75}Mn_{0.25})_2AlC$ после пропитки. Наблюдается только карбид хрома (с марганцем), расплав и фаза Al_2O_3 .

спектры рентгеновской дифракции на рис. 3), при этом алюминий переходит в расплав меди (спектр на рис. 5е и распределение элементов на рис. 6). Хром также в небольшом количестве переходит в расплав вместе с марганцем. Образующийся расплав смачивает карбиды хрома. Все эти элементы переходят в каплю расплава в случае смачивания плотного образца, хотя заметного изменения объема капли на поверхности не происходит. Структуры образующегося каркаса из карбидов подобны по форме и характерным размерам.

Влияние марганца заключается в капиллярных эффектах. Установившийся контактный угол расплава меди на спеченной и полированной МАХ-фазе $(Cr_{0.75}Mn_{0.25})_2AlC$ составляет $135 \pm 2^\circ$ (рис. 7а), что гораздо выше в сравнении с расплавом $Cu(0.8\% Cr)$ на поверхности спеченного

Cr_2AlC (35° при $1150^\circ C$, рис. 7б). Объем капли на поверхности спеченной $(Cr_{0.75}Mn_{0.25})_2AlC$ заметно не меняется в течение 15 с контакта при $1200^\circ C$. Поверхностное натяжение меди оценивается в 0.65 ± 0.1 Н/м в соответствии с методом лежащей капли (измерено с помощью программы DropShape). Лежащая на поверхности пористого образца капля демонстрирует угол $150 \pm 2^\circ$ (рис. 7в) и впитывается. Увеличение контактного угла можно качественно объяснить большей шероховатостью пористой поверхности в сравнении с плотной. Контактный диаметр около 2 мм устанавливается быстро, с характерной для гидродинамического растекания скоростью примерно 0.5 м/с, и не меняется за время впитывания (рис. 7в, время эксперимента 60 с). Это, в свою очередь указывает на то, что очевидное химическое взаимодействие с распадом МАХ-фазы

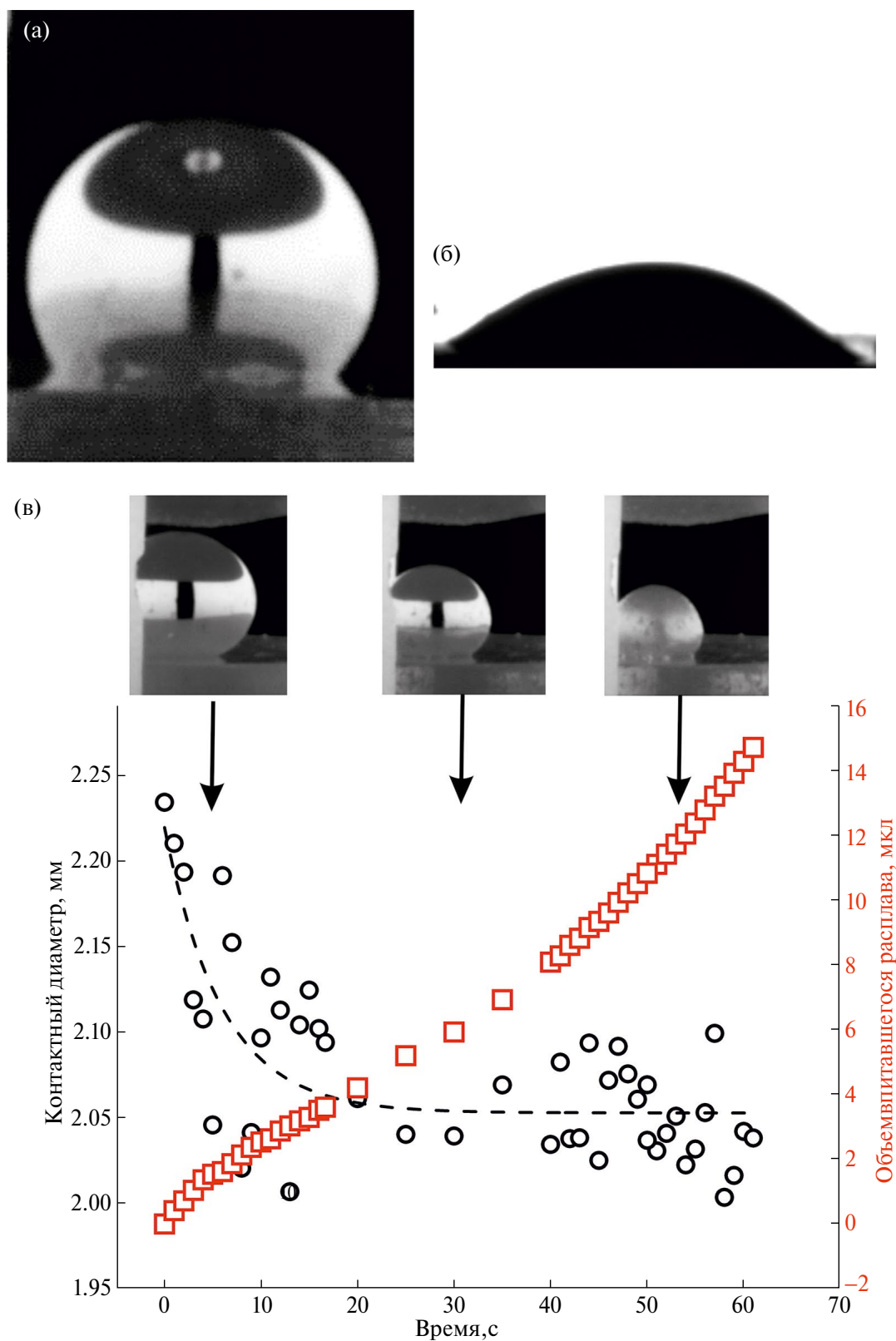


Рис. 7. Капли расплавов меди на поверхности плотных, спеченных МАХ-фаз $(\text{Cr}_{0.75}\text{Mn}_{0.25})_2\text{AlC}$ (а) и Cr_2AlC (б). Кинетика впитывания расплава меди в пористую фазу $(\text{Cr}_{0.75}\text{Mn}_{0.25})_2\text{AlC}$ и изображения капель в процессе впитывания, а также контактный диаметр капли в процессе впитывания (в).

и образованием жидкого раствора Cu–Al–Cr–Mn происходит после инерциальной стадии. Скорость фильтрации [24] расплава можно оценить по тангенсу угла наклона графика на рис. 7в, она составляет $7 \cdot 10^{-5}$ м/с.

Такое значительное изменение контактного угла и низкое поверхностное натяжение расплава меди трудно объяснимо в рамках моделей жидких расплавов алюминия, хрома или марганца в меди — все они хотя и являются поверхностно активными, но снизить более чем в два раза поверхностное натяжение не могут [25, 26]. Более правдоподобное объяснение может быть связано с влиянием кислорода и образованием сложных оксидов на поверхности расплава. Вакуум 10^{-3} Па не является достаточным для предотвращения окисления алюминия и хрома. Это косвенно подтверждается матовостью (отсутствием металлического блеска) поверхности капли в конце впитывания (рис. 7в) и выделениями оксида алюминия в области впитывания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовали влияние марганца в МАХ-фазе $(\text{Cr}_{0.75}\text{Mn}_{0.25})_2\text{AlC}$ на капиллярное взаимодействие расплава меди при температуре 1200°C в вакууме. Эксперименты показали, что углы смачивания расплавом плотной и пористой подложек МАХ-фазы составляют 135° и 150° соответственно. Вместе с тем при контакте с расплавом происходит распад МАХ-фазы на карбиды хрома, алюминий при этом переходит в раствор меди и заполняет карбидный каркас. Таким образом, расплав проникает в объем МАХ-фазы либо в результате распада фазы в случае плотной $(\text{Cr}_{0.75}\text{Mn}_{0.25})_2\text{AlC}$, либо одновременно путем пропитывания и проникновения внутрь фазы в результате распада в случае пористой структуры. Скорость фильтрации расплава при 1200°C в $(\text{Cr}_{0.75}\text{Mn}_{0.25})_2\text{AlC}$ пористостью около 20 % была оценена как $7 \cdot 10^{-5}$ м/с. Полученные результаты указывают на возможность создания композиционного материала, путем взаимодействия расплава меди с МАХ-фазой при температурах выше 1200°C . Композиционный материал будет представлять собой каркас из карбидов хрома Cr_3C_2 , Cr_7C_3 частично или полностью пропитанных расплавом алюминиевой бронзы, содержащей хром и марганец.

Работа выполнена при поддержке грантом РНФ 23–19–00657.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sokol M., Natu V., Kota S. and Barsoum M.W. On the chemical diversity of the MAX phases // Trends in Chem. 2019. V. 1. № 2. P. 210–223.
2. Lei X. and Lin N. Structure and synthesis of MAX phase materials: a brief review // Critical Rev. Solid State Mater. Sci. 2022. V. 47. № 5. P. 736–771.
3. Горшков В.А., Милосердов П.А., Хоменко Н.Ю., Милосердова О.М. Литые керамические материалы на основе max фаз в системе: Mn–Cr–Al–C, полученные методом СВС / Живучесть и конструкционное материаловедение (ЖивКоМ-2020): Сб. трудов V Международной научно-технической конференции в дистанционном формате, Москва, 27–29 октября 2020 года. Москва: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения им. А.А. Благонравова Российской академии наук, 2020. С. 90–91.
4. Barsoum M.W., E-Raghy T. The MAX phases: Unique new carbide and nitride materials // Amer. Sci. 2001. V. 89. No. 4. P. 336–345.
5. Barsoum M.W., Radovic M. Elastic and mechanical properties of the MAX phases // Annu. Rev. Mater. Res. 2011. V. 41. P. 195–227.
6. Li H., Li S., Zhou Y. Cyclic thermal shock behavior of a Cr_2AlC ceramic // Mater. Sci. Eng. A. 2014. V. 607. P. 525–529.
7. Горшков В.А., Милосердов П.А., Карпов А.В., Шукин А.С., Сычев А.Е. Исследование состава и свойств материала на основе МАХ-фазы Cr_2AlC , полученного методом СВС-металлургии // ФММ. 2019. Т. 120. № 5. 512–517.
8. Jun B.M., Kim S., Heo J., Park C.M., Her N., Jang M., Huang Y., Han J. and Yoon Y. Review of MXenes as new nanomaterials for energy storage/delivery and selected environmental applications // Nano Research. 2019. V. 12. P. 471–487.
9. Wei Y., Zhang P., Soomro R.A., Zhu Q. and Xu B. Advances in the synthesis of 2D MXenes // Advanced Mater. 2021. V. 33. № 39. P. 2103148.
10. Panigrahi B.B., Min-Cheol Chu, Yong-Il Kim, Seong-Jai Cho, Jose J. Gracio Reaction Synthesis and Pressureless Sintering of Cr_2AlC Powder // J. American Ceramic Society. 2010. V. 93. P. 1530–1533.
11. Xiao D., Zhu J., Wang F., Tang Y. Synthesis of Nano Sized Cr_2AlC Powders by Molten Salt Method // J. Nanosci. Nanotechnol. 2015. V. 15. P. 7341–7345.
12. Duan X., Shen L., Jia D., Zhou Y., Zwaag S., Sloof W.G. Synthesis of high-purity, isotropic or textured Cr_2AlC bulk ceramics by spark plasma sintering of pressure-less sintered powders // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V. 35. P. 1393–1400.

13. Miloserdov P.A., Gorshkov V.A., Yukhvid V.I. High-temperature synthesis of cast Cr_2AlC at an inert gas overpressure // *Inorg. Mater.* 2013. V. 49. No. 8. P. 781–785.
14. Xiao L.O., Li S.B., Song G. and Sloof W.G. Synthesis and thermal stability of Cr_2AlC // *Journal of the European Ceramic Society.* 2011. V. 31. № (8). P. 1497–1502.
15. Shamsipoor A., Farvizi M., Razavi M., Keyvani A. Influences of processing parameters on the microstructure and wear performance of Cr_2AlC MAX phase prepared by spark plasma sintering method // *J. Alloy. Compd.* 2020. V. 815. P. 152345.
16. Tabares E., Kitzmantel M., Neubauer E., Jimenez-Morales A. and Tsipas S.A. Sinterability, Mechanical Properties and Wear Behavior of Ti_3SiC_2 and Cr_2AlC MAX Phases // *Ceramics.* 2022. V. 5. № 1. P. 55–74.
17. Mockute A., Dahlqvist M., Emmerlich J., Hultman L., Schneider J.M., Per Persson O.Å., Rosen J. Synthesis and ab initio calculations of nanolaminated $(\text{Cr}, \text{Mn})_2\text{AlC}$ compounds // *Phys. Rev. B.* 2013. V. 87. № 9. P. 094113.
18. Sobolev K., Pazniak H., Farle M., Rodionova V. and Wiedwald U. Synthesis, phase purification and magnetic characterization of the $(\text{Cr}_{1-x}, \text{Mn}_x)_2\text{AlC}$ MAX-phase // *J. Mater. Chem. C.* 2021. V. 9. № 46. P. 16516–16522.
19. Ramzan M., Lebègue S. and Ahuja R. Correlation effects in the electronic and structural properties of Cr_2AlC // *Phys. status solidi (RRL)—Rapid Research Letters.* 2011. V. 5. № 3. P. 122–124.
20. Zhevnenko S.N., Gorshenkov M.V. Wetting and spreading of Cu(Cr) melt over the Cr_2AlC MAX phase // *Mater. Letters.* 2022. V. 324. P. 132711.
21. Zhevnenko S.N., Gorshenkov M.V., Petrov I.S. Effect of B on improving wetting and imbibition of sintered porous Ta by Cu melt // *Journal of Alloys and Compounds.* 2021. V. 860. P. 157886.
22. Sobolev K., Pazniak A., Shylenko O., Komanicky V., Provino A., Manfrinetti P., Peddis D., Rodionova V. Complex optimization of arc melting synthesis for bulk Cr_2AlC MAX-phase // *Ceramics Intern.* 2021. V. 47. № 6. P. 7745–7752.
23. Sobolev K., Gorshenkov M., Manfrinetti P., Peddis D., Pazniak A., Rodionova V. Synthesis of phase-pure highly-doped MAX-phase $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{AlC}$ // *Ceramics International.* 2021. V. 47. № 15. P. 21069–21076.
24. Senotrusov S.K., Perezhogina V.A. Method of determining the kinetics of infiltration of capillary-porous solids by melts // *Powder Metall Met Ceram.* 1986. V. 25. P. 467–470.
25. Lu H.M. and Jiang Q. Surface tension and its temperature coefficient for liquid metals // *The Journal of Physical Chemistry B.* 2005. V. 109. № 32. P. 15463–15468.
26. Katayama I., Oura K., Shoji F. and Hanawa T. Evidence for solute segregation on Cu-Mn alloy surfaces studied by low-energy ion scattering // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 38. № 3. P. 2188.
27. Yen P.S. and Datta R. Butler–Sugimoto monomolecular bilayer interface model: The effect of oxygen on the surface tension of a liquid metal and its wetting of a ceramic // *J. Colloid Interface Sci.* 2014. V. 426. P. 314–323.

CAPILLARY INTERACTION OF COPPER MELT WITH DENSE AND POROUS MAX PHASE $(\text{Cr}, \text{Mn})_2\text{AlC}$

S. N. Zhevnenko¹, M. V. Gorshenkov^{1,*}

¹ National Research Technological University MISiS, Moscow, 119049 Russia

* e-mail: myg@mis.ru

In the present work, we experimentally studied the interaction of a pure copper melt with a dense MAX-phase $(\text{Cr}, \text{Mn})_2\text{AlC}$ after sintering by the electric pulse plasma method and a porous phase obtained by pressing at room temperature. The porous phase (20% porosity) absorbs molten copper at temperatures above 1200 °C; the kinetics of absorption was directly measured using high-speed thermal and video cameras. The experiments were carried out in a vacuum of 10–3 Pa. Studies using scanning electron microscopy, EDX spectral analysis and X-ray diffraction have shown that a chemical interaction of the MAX-phase with a copper melt occurs with the formation of a solution of aluminum and chromium in copper and the decomposition of the MAX-phase to chromium carbides (stable or metastable). The dense, sintered sample also actively interacts with the melt, although the contact angles exceed 100°. The difference between porous and dense samples lies in the kinetics of interaction. The results were compared with experiments on wetting the Cr_2AlC MAX-phase with a Cu (0.8 at.% Cr) melt conducted earlier. The described experimental conditions

and the results of determining chemical and phase changes in the process of capillary interaction indicate the possibility of creating a composite material with a submicron structure of chromium carbide impregnated with aluminum bronze.

Keywords: MAX phases, $(\text{Cr, Mn})_2\text{AlC}$, Cu melt, capillary interaction, composite material

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.24'295:536.425:539.25

ОСОБЕННОСТИ РАСПАДА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАРЕЮЩЕГО СПЛАВА $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$ С ЭФФЕКТАМИ ПАМЯТИ ФОРМЫ, ПОДВЕРГНУТОГО ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

© 2024 г. Н. Н. Куранова^{a, b}, В. В. Макаров^a, В. Г. Пушин^{a, b, *}

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

^b Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

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

Поступила в редакцию 22.08.2023 г.

После доработки 19.10.2023 г.

Принята к публикации 14.11.2023 г.

Изучены особенности микроструктуры сплава $\text{Ti}-51 \text{ ат. \% Ni}$ с эффектами памяти формы после старения при различных температурах. В комплексе с исследованиями методами оптической и электронной микроскопии и рентгеновского анализа выполнены испытания механических свойств на растяжение при комнатной температуре. Установлено, что сплав в состаренном состоянии отличается высоким уровнем механических свойств (предел прочности до 1200 МПа при относительном удлинении до 35 %) благодаря высокодисперсному гомогенному распаду и эффекту одновременного упрочнения и повышения пластичности в результате деформационно индуцированного мартенситного превращения.

Ключевые слова: сплавы с эффектами памяти формы, старение, гомо- и гетерогенный механизмы распада, мартенситное превращение, механические свойства

DOI: 10.31857/S0015323024020083, **EDN:** YPEXWR

ВВЕДЕНИЕ

Материалы с термоупругими мартенситными превращениями (ТМП), вызванными температурными, механическими и другими воздействиями, отличаются наличием ряда необычных и практически важных физических явлений [1–6]. С ТМП связаны уникальные циклически обратимые эффекты памяти формы (ЭПФ), гигантские сверхупругость, демпфирование, разнообразные тепловые эффекты, включая эластокалорические, барокалорические, электрокалорические, магнитокалорические [1–3, 7, 8]. Особый класс данных конструкционных полифункциональных металлических smart-сплавов остро востребован в эффективных инновационно-привлекательных наукоемких и экологических технологиях [2, 6, 9–12].

Современная техника и технология нуждаются в создании таких smart-сплавов, которые могут быть использованы в изделиях, устройствах и механизмах, эксплуатируемых в широком диапазоне термосиловых и иных условий [2–13]. Поэтому все более важной становится задача разработки методов получения, оптимизации легирования и термомеханической обработки различных объемных прочных и пластичных поликристал-

лических smart-материалов, ориентированных на последующее разнообразное промышленное применение.

Термические и термомеханические обработки сплавов на основе $\text{Ti}-\text{Ni}$ могут обеспечить достаточно высокие механические свойства (предел прочности и относительное удлинение при благоприятных пределах фазовой текучести и обратимой деформации) [13, 14]. Эти сплавы способны развивать значительные усилия при изменении формы, не разрушаются при многократном механическом воздействии (например, более 20 миллионов циклов при знакопеременной деформации на 6 %) [15]. Поскольку данные сплавы характеризуются высокой коррозионной стойкостью, износостойкостью и вязкостью, они наиболее перспективны для практического применения в качестве smart-материалов с ТМП и связанными с ними ЭПФ.

Заметное улучшение прочностных и пластических характеристик сплавов на основе никелида титана может быть получено за счет формирования ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры [13–17]. В лабораторных научных исследованиях показано, что УМЗ-структура в данных сплавах может быть получена за счет использования

различных прогрессивных термометформационных технологий на основе ряда методов сверхбыстрой закалки [18–21] и мегапластической деформации, в том числе кручением под высоким давлением, равноканальным угловым прессованием, но как правило, на образцах небольших габаритов [22–26]. Однако в практике необходимы объемные крупногабаритные изделия из высокопрочных и пластичных сплавов с разнообразными ЭПФ. При этом целесообразно использовать традиционные термомеханические обработки, например, ковку, многопроходную прокатку или волочение в полосу, стержни и проволоку. Но подобные исследования практически не проводились [1–5, 13–15].

Цель данной работы – выявить особенности распада и механического поведения в объемном стареющем сплаве $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$ с ЭПФ при термической обработке.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

По данным рентгеновской дифрактометрии (РД) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исследуемый сплав $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$ находился в аустенитном $B2$ -состоянии с периодом кристаллической решетки $a_{B2} = 0.3010$ нм при комнатной температуре (КТ). Сплав был синтезирован из высокочистых компонентов Ti и Ni (чистотой 99.99 мас.%) в электродуговой печи и по данным спектрального анализа содержал 50.92 ат.%Ni, остальное Ti. Количество кислорода и углерода не превышало 0.07 и 0.10 мас.%, соответственно. Слиток сплава был подвергнут горячей ковке в прутки сечением 10×10 мм при 1173–1273 К и закалке в воде от 1173 К с выдержкой 10 минут. Последующий изотермический отжиг (ПТО) выполняли при температурах от 373 до 973 К через 100 К, как правило, в течение 1 ч, с охлаждением на воздухе.

Для механических испытаний на растяжение при КТ были вырезаны стандартные цилиндрические образцы с длиной рабочей части 20 мм и диаметром 3 мм. Способ вычисления механических свойств и вид диаграмм растяжения, типичных для метастабильных сплавов никелида титана, приведены в работах [16, 17]. Использовали испытательную машину Instron 5982.

Микроструктуру и фазовый состав изучали методами РД, ПЭМ и растровой электронной микроскопии (РЭМ), в том числе фрактографии. РД выполняли на аппарате ДРОН 3М в монохроматизированном излучении $\text{CuK}\alpha$. Использовали оптический микроскоп Альтами МЕТ 2С, а также оборудование отдела электронной микроскопии ЦКП ИФМ УрО РАН: Tecnai G² 30 при ускоряю-

щем напряжении 300 кВ и Quanta 200, оснащенный системой Pegasus, при ускоряющем напряжении 30 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а и 2а представлены типичные изображения твидового контраста микроструктуры сплава $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$ в предпереходном $B2$ -состоянии и на рис. 1в, г и рис. 2б – микроэлектроннограммы в рациональных сечениях $(100)^*_{B2}$ и $(111)^*_{B2}$ (соответственно осях зон отражающих плоскостей (о. з.) $[100]_{B2}$, $[111]_{B2}$), на которых видны диффузные тяжи $\langle 110 \rangle^*$ и сателлиты типа $1/3\langle 110 \rangle^*$, $1/2\langle 110 \rangle^*$. Природа наблюдаемого твидового контраста и диффузного рассеяния подробно описана в [13, 14, 27–32].

На рис. 1б также видны частицы фаз $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ и TiC глобулярной формы, которые могут присутствовать как в теле зерен, так и на границах. Образование фазы $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ в сплавах возможно даже при минимальном количестве кислорода и приводит к изменению химического состава матрицы сплава. Наличие таких частиц вызывает охрупчивание данных сплавов [15].

Сплавы данного состава являются дисперсионно-твердеющими и обнаруживают эффект упрочнения при термической обработке за счет старения [3, 15]. В соответствии с диаграммой фазовых равновесий обогащенные никелем сплавы TiNi становятся пересыщенными при темпера-

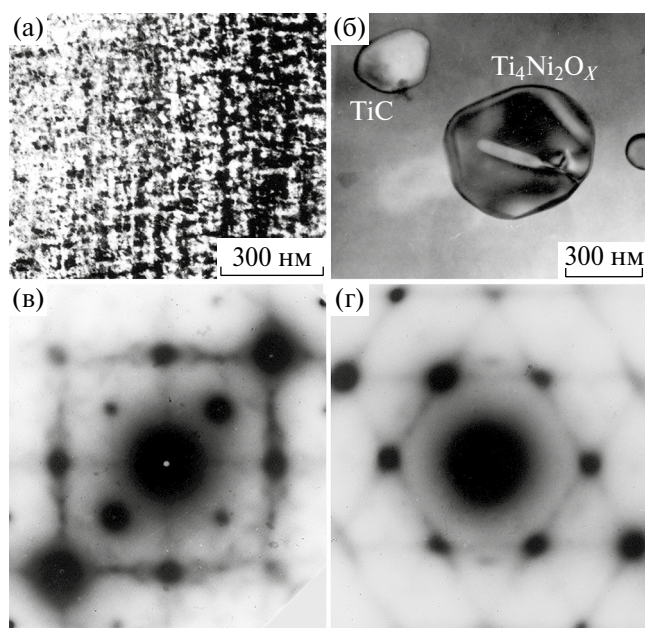


Рис. 1. Светлопольные (а, б) ПЭМ-изображения микроструктуры и соответствующие микроэлектроннограммы (о. з. $[100]_{B2}$ (в), о. з. $[111]_{B2}$ (г)) сплава $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$ в исходном закаленном состоянии.

турах ниже границы растворимости для $B2$ -фазы [5, 15]. Как известно, в процессе ПИО сплавы испытывают распад с выделением целого ряда избыточных фаз: метастабильных β' , $X\text{-Ni}_4\text{Ti}_3$, Ni_3Ti_2 и равновесной Ni_3Ti [5, 15].

На рис. 2–5 представлены типичные ПЭМ-изображения микроstructures исследованного сплава $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$, подвергнутого ПИО (в течение одного часа) при температурах 473–673 К. Установлено, что при температурах старения менее 673 К закаленный сплав испытывает распад, при котором выделение избыточных фаз происходит в два этапа [15].

Уже при 473–573 К на первом этапе отмечается гомогенное выделение равноосных когерентных β' -наночастиц размером около 3–5 нм (рис. 2, 3). Установлено, что электронно-микроскопический контраст типа ряби или твида как на светлопольных, так и на темнопольных (в брэгговских рефлексах) изображениях зависит от дифракционных условий, усиливаясь вблизи контуров экстинкции и меняя знак контраста при переходе через контур или погасая при изменении наклона образца. Инверсия знака контраста относительно средних линий контуров, определяемых точным выполнением условия отражения, обусловлено различием структурных факторов рассеяния матрицы и частиц, обогащенных Ni. Наконец, на первом этапе не были обнаружены собственные дифракционные отражения от данных наночастиц

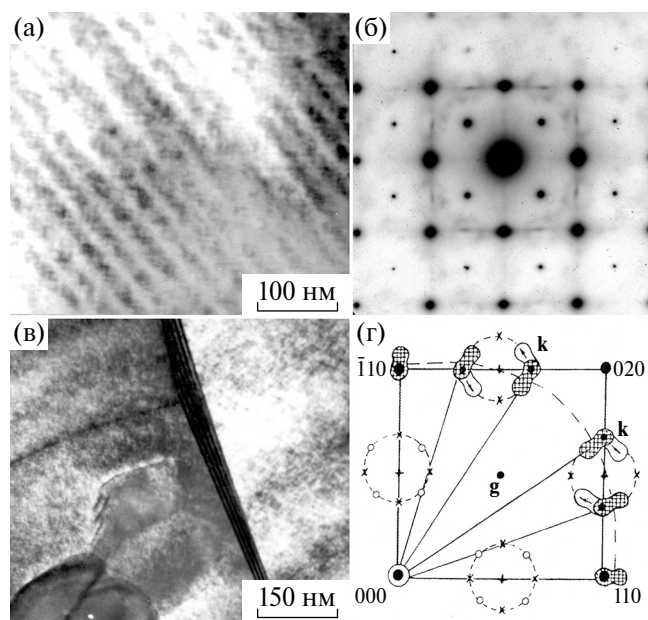


Рис. 2. Светлопольные (а, в) ПЭМ-изображения микроstructures сплава $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$ после закалки от 1073 К в воду и ПИО 473 К в течение одного часа, соответствующая микроэлектроннограмма (б, о. з. $[100]_{B2}$) и схема расшифровки сателлитных эффектов диффузного рассеяния в данном сечении (г).

(рис. 2б). Наблюдаемые дополнительные диффузные эффекты в виде гантелей (на схеме, рис. 2г, отмеченных штриховкой) связаны с сателлитами на $1/3\langle 110 \rangle^*$. Как показал анализ, они обусловлены преимущественно продольно-поляризованными (с параллельными векторами дифракционным $\mathbf{g}$, волновым $\mathbf{k}$ и поляризационным $\mathbf{e}$) смещениями атомов, вызванными модуляциями атомных концентраций. Поскольку они располагаются вблизи будущих рефлексов X -фазы можно заключить, что внутри изоструктурных β' -частиц, обогащенных Ni, постепенно формируется концентрационный и топологический ближние атомные порядки по типу будущей ромбоэдрической X -фазы.

Данные исследования позволяют заключить, что на первой стадии старения по гомогенному механизму распада происходит образование изоструктурных с $B2$ -матрицей и когерентных с ней равноосных высокодисперсных, обогащенных Ni частиц, названных нами β' . Обнаружено, что выделение пластинчатых наночастиц $X\text{-Ni}_4\text{Ti}_3$, в основном ответственных за упрочнение сплава, начинается на второй стадии после выдержки 1.5–2 ч при 523 К, 0.5 ч 573 К, 0.2 ч при 623 К, 0.1 ч при 673 К [5, 15]. Фаза $X\text{-Ni}_4\text{Ti}_3$ характеризуется ромбоэдрической решеткой ($a_{R-X}=0.672$ нм, $\alpha_{R-X}=114^\circ$) и на микроэлектроннограммах идентифицируется появлением собственных брэгговских рефлексов, в которых могут быть получены соответствующие темнопольные изображения (см. рис. 4–6). Схемы расшифровки составных микроэлектроннограмм $B2$ - и X -фаз приведены на рис. 3.7 в монографии [15].

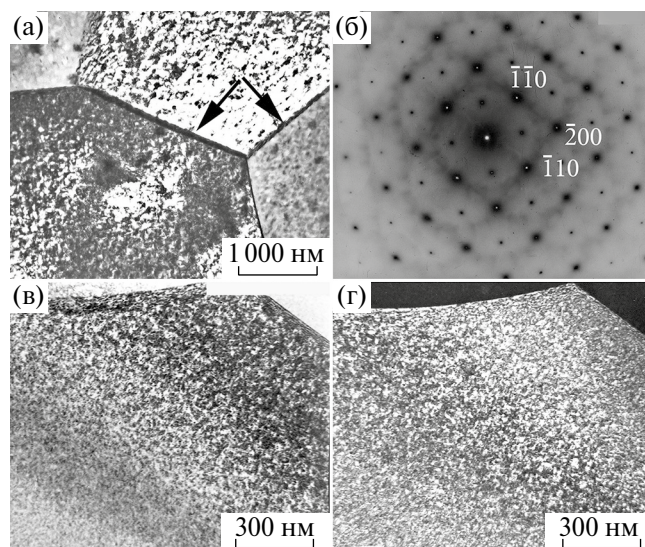


Рис. 3. Светло- (а, в) и темнопольное (г) – в матричном рефлексе $\bar{1}10_{B2}$ на микроэлектроннограмме 36, ПЭМ-изображения микроstructures и соответствующая микроэлектроннограмма (б, о. з. $[001]_{B2}$) сплава $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$ после ПИО при 573 К в течение 1 ч.

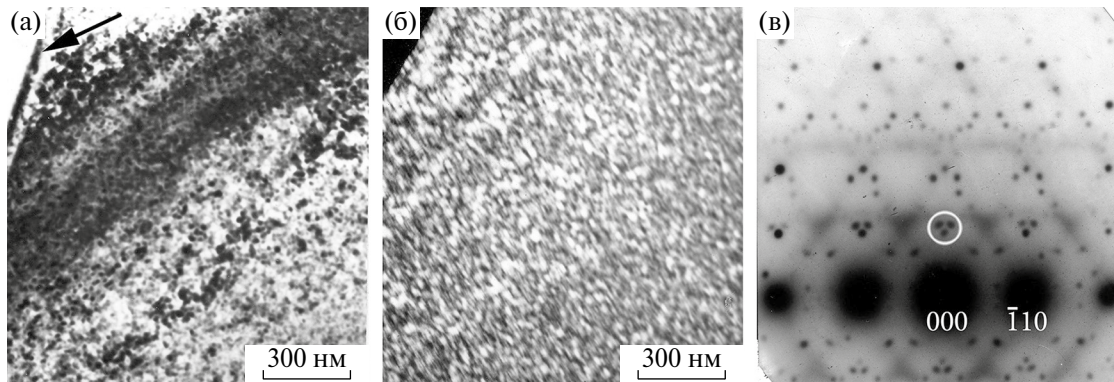


Рис. 4. Светло- (а) и темнопольное (б) — в трех рефлексах, обозначенных кольцом на микроэлектроннограмме 4в, ПЭМ-изображения микроstructures и соответствующая микроэлектроннограмма (в, о. з. $[115]_{B2}$) сплава $Ti_{49}Ni_{51}$ после ПИО при 623 K в течение 1 ч.

ПИО при более высоких температурах (выше 673 K) вызывает гомогенное старение в одну стадию, сразу начинаясь с выделения $X-Ni_4Ti_3$ фазы (рис. 6). Важно отметить, что по мере увеличения температуры и длительности старения кинетика выделения частиц $X-Ni_4Ti_3$ ускоряется, их размеры растут, а плотность в единице объема убывает (ср. рис. 4–7). Габитус частиц $X-Ni_4Ti_3$ близок $\{111\}_{B2}$. Ориентационные соотношения (о. с.) близки: $\{111\}_{B2} \parallel (111)_{R-X} \parallel (001)_{H-X}$; $\{321\}_{B2} \parallel (101)_{R-X} \parallel (010)_{H-X}$ (R -обозначен ромбоэдрический вариант решетки, H -гексагональный) [15]. Вследствие большого количества кристаллографически эквивалентных вариантов о. с. (до 48 в одном зерне) полная расшифровка микроэлектроннограмм затруднительна, но часть их расчетных схем для рациональных сечений приведена в работе [15].

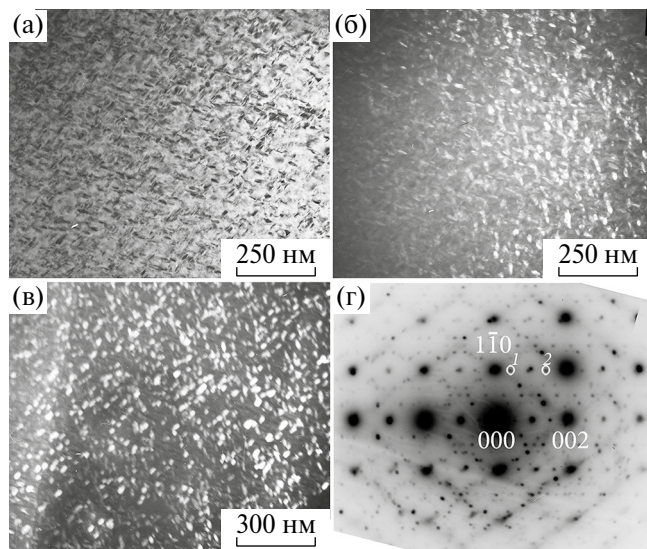


Рис. 5. Светло- (а) и темнопольные (б, в) в рефлексах, обозначенных цифрами 1 и 2 на микроэлектроннограмме 5г, ПЭМ-изображения микроstructures и соответствующая микроэлектроннограмма (г, о. з. $[110]_{B2}$) сплава $Ti_{49}Ni_{51}$ после ПИО при 673 K в течение 1 ч.

Наконец, с гомогенным внутризерненным конкурирует гетерогенный механизм распада, при котором имеет место выделение на границах зерен (см. рис. 3а, 4а, 6), субграницах и дислокациях (рис. 6б) (отмечено стрелками на рис. 3, 4, 6). Гетерогенный механизм распада, в том числе образуя зоны, свободные от выделений вблизи границ, играет негативную роль, в основном приводя к снижению пластичности стареющих сплавов.

На зависимости механических свойств сплава после ПИО, представленной на рис. 8 и в табл. 1, это отчетливо проявляется. Анализ показывает, что ПИО при 473 и 573 K, 1 ч закаленного сплава незначительно (в пределах экспериментальной погрешности $\pm 3\%$) уменьшает $\sigma_{0.2}$, приводя к снижению σ_B и значительно снижает δ , вследствие эффекта зернограницного выделения избыточных β' - и $X-Ni_4Ti_3$ -фаз.

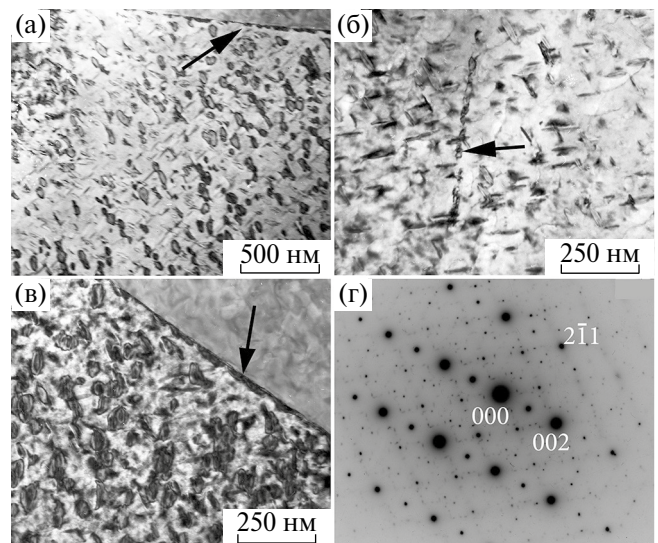


Рис. 6. Светлопольные (а–в) ПЭМ-изображения микроstructures и соответствующая микроэлектроннограмма (г, о. з. $[120]_{B2}$) сплава $Ti_{49}Ni_{51}$ после ПИО при 773 K в течение 1 ч.

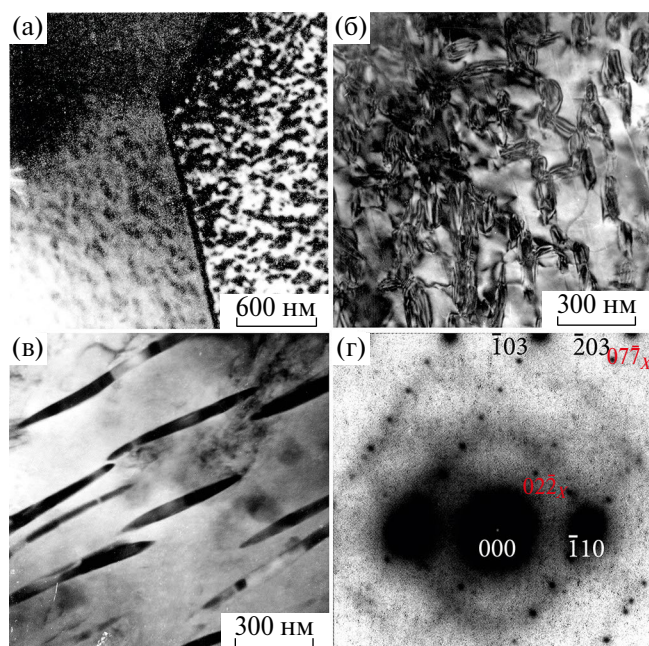


Рис. 7. Светлопольные (а–в) ПЭМ-изображения микроstructures и соответствующая микроэлектроннограмма (г, о. з. $[331]_{B2}$) сплава $Ti_{49}Ni_{51}$ после ПИО при 773 К в течение 2 (а, б), 5 ч (в).

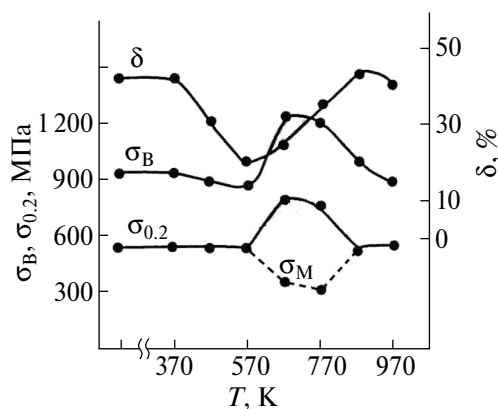


Рис. 8. Зависимости пределов прочности σ_B , дислокационной $\sigma_{0.2}$ и фазовой σ_M текучести и относительного удлинения δ от температуры старения закаленного сплава $Ti_{49}Ni_{51}$.

Таблица 1. Механические свойства сплава $Ti_{49}Ni_{51}$ после ПИО

Обработка	σ_B , МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_M , МПа	δ , %
закалка	940	550	—	42
ПИО 373К	920	530	—	43
ПИО 473К	870	520	—	31
ПИО 573К	850	530	—	21
ПИО 673К	1210	800	350	25
ПИО 773К	1180	770	310	36
ПИО 873К	970	510	—	44
ПИО 973К	870	530	—	41

Старение при 673 и 773 К, 1 ч с выделением упрочняющей фазы $X-Ni_4Ti_3$ сопровождается заметным снижением устойчивости $B2$ -матрицы по отношению к ТМП за счет ее обеднения Ni и коррелирует с появлением на инженерных кривых “ σ – ϵ ”-площадки фазовой псевдотекущести (σ_M) вследствие деформационно-индуцированного ТМП и одновременным повышением $\sigma_{0.2}$, σ_B и δ . Значения предела фазовой псевдотекущести σ_M близки (310–350) МПа (табл. 1).

По данным рис. 8 и табл. 1 видно, что ПИО при 673 К приводит к увеличению σ_B от 940 МПа до 1210 МПа, $\sigma_{0.2}$ от 550 МПа до 800 МПа и снижению δ от 42 до 25 %. Применение ПИО обусловило, начиная от 773 К вплоть до 973 К, плавное снижение σ_B и $\sigma_{0.2}$ и повышение δ (до 41 %). Отметим, что механические свойства сплава после ПИО при 873 и 973 К практически совпали со свойствами закаленного сплава.

Таким образом, этапу разупрочнения сплава при повышении температуры ПИО предшествовал промежуточный этап некоторого роста величины σ_B и $\sigma_{0.2}$ при относительно высоких значениях δ (25 и 36 %) в интервале температур 673–773 К. С учетом фазового состава и микроstructures можно заключить, что данный эффект упрочнения связан, во-первых, с развитием термдеформационно-индуцированных процессов распада с выделением высокодисперсных обогащенных никелем частиц Ni_4Ti_3 и, во-вторых, с мартенситным превращением при механических испытаниях [33]. Тогда как второй этап общего разупрочнения в основном обусловлен продолжающимся при ПИО огрублением частиц, в том числе вследствие ускорения кинетики распада и уменьшения или прекращения действия барьерного эффекта выделений, объемная доля которых при более высоких температурах существенно снижается, а размеры увеличиваются. Кинетику изотермического распада в интервале 1–5 ч наглядно иллюстрируют рис. 6, 7.

Очевидно, что в условиях отсутствия распада за тот же интервал выдержки ПИО при 973 К не изменил механические свойства сплава по сравнению со свойствами закаленного сплава (табл. 1). Фрактография образцов сплава $Ti_{49}Ni_{51}$ после механических испытаний на растяжение при КТ показала, что разрушение по деформационному и микроstructures признакам является вязким внутризерненным с высокой дисперсностью ячеек (или чашечек) отрыва (рис. 9). Фрактографические картины сплава после закалки и различных режимов старения практически не отличаются. Размеры ячеек (или чашечек) составляют в среднем несколько микрометров. На дне чашечек разруше-

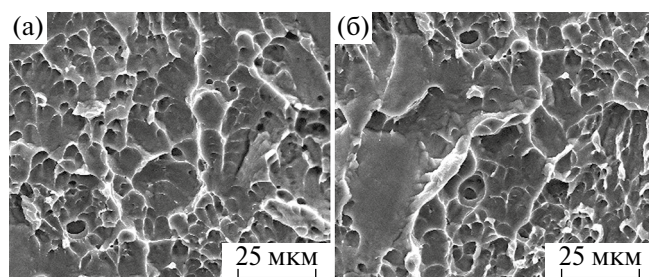


Рис. 9. Фрактография сплава $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$ после закалки от 1173 К (а) и ПИО при 673 К, 1 ч (б).

ния часто были видны глобулярные первичные карбонитриды и оксиды титана размерами около одного микрометра.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что микроструктура закаленного сплава $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$ обусловлена развитием в аустените при ПИО процесса выделения высокодисперсных частиц метастабильной фазы Ni_4Ti_3 в одну (при температуре выше 673 К) или две (ниже 673 К) стадии, в том числе гетерогенного на границах и субграницах зерен при повышенных температурах.

2. Обнаружено, что сплав благодаря старению при температурах 673–773 К характеризуется наряду с заметным упрочнением σ_B (вплоть до 1210 МПа), $\sigma_{0.02}$ (до 800 МПа) и σ_M (до 350 МПа) способностью к повышенной пластической деформации (δ до 36%) за счет эффекта одновременного повышения прочности и пластичности при мартенситном превращении.

3. По данным фрактографических исследований сплав в закаленном и состаренном состояниях отличается вязким мелкоячеистым разрушением внутризеренного типа как в аустенитном, так и в мартенситном состояниях образцов, подвергнутых разрушению при растяжении.

Работа выполнена в рамках Госзадания (шифр “Структура”) Г.р. № 122021000033–2 ИФМ УрО РАН с использованием научного оборудования ЦКП ИФМ УрО РАН.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю., Сэкигута Ю., Тадаки Ц., Хомма Т., Миядзаки С. Сплавы с эффектом памяти формы. М.: Металлургия, 1990. 224 с.
2. Duerig T.W., Melton K.L., Stockel D., Wayman C.M. (Eds.) Engineering Aspects of Shape Memory Alloys. Butterworth-Heinemann: London, UK. 1990. 512 p.
3. Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Никелид титана. Структура и свойства. М.: Наука, 1992. 159 с.

4. Pushin V.G. Alloys with a Thermomechanical Memory: Structure, Properties, and Application // Phys. Met. Metall. 2000. V. 90. Suppl. 1. P. S68–S95.
5. Brailovski V., Khmelevskaya I.Yu., Prokoshkin S.D., Pushin V.G., Rykлина E.P., Valiev R.Z. Foundation of heat and thermomechanical treatments and their on the structure and properties of titanium nickelide-based alloys // Phys. Met. Metall. 2004. V. 97. Suppl. 1. P. S3–S55.
6. Razov A.I. Application of titanium nickelide-based alloys in engineering // Phys. Met. Metall. 2004. V. 97. Suppl. 1. P. S97–S126.
7. Bonnot E., Romero R., Mañosa L., Vives E., Planes A. Elastocaloric effect associated with the martensitic transition in shape-memory alloys // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 125901.
8. Cui J. Shape memory alloys and their applications in power generation and refrigeration / In Mesoscopic phenomena in multifunctional materials. Eds. A. Saxena, A. Planes. Germany: Springer, 2014. P. 289–307.
9. Prokoshkin S.D., Pushin V.G., Rykлина E.P., Khmelevskaya I.Yu. Application of Titanium Nickelide-based Alloys in Medicine // Phys. Met. Metall. 2004. V. 97. P. S56–S96.
10. Wilson J., Weselowsky M. Shape Memory Alloys for Seismic Response Modification: A State-of-the-Art Review // Earth. Spectra. 2005. V. 21. P. 569–601.
11. Yoneyama T., Miyazaki S. Shape Memory Alloys for Biomedical Applications. Wordhead Publishing: Cambridge, UK. 2009. 320 p.
12. Dong J., Cai C., O’Keil A. Overview of Potential and Existing Applications of Shape Memory Alloys in Bridges // J. Bridg. Eng. 2011. V. 16. P. 305–315.
13. Pushin V., Kuranova N., Marchenkova E., Pushin A. Design and Development of Ti–Ni, Ni–Mn–Ga and Cu–Al–Ni-based Alloys with High and Low Temperature Shape Memory Effects // Materials. 2019. № 12. P. 2616 (24 pages).
14. Kuranova N.N., Makarov V.V., Pushin V.G., Ustyugov Y.M. Influence of Heat Treatment and Deformation on the Structure, Phase Transformation, and Mechanical Behavior of Bulk TiNi-Based Alloys // Metals. 2022. V. 12. P. 2188.
15. Пушин В.Г., Прокошкин С.Д., Валиев Р.З., Браиловский В., Валиев Э.З., Волков А.Е., Глезер А.М., Добаткин С.В., Дударев В.Ф., Жу Ю.Т., Зайнулин Ю.Г., Колобов Ю.Р., Кондратьев В.В., Королев А.В., Коршунов А.И., Коуров Н.И., Кудреватых Н.В., Лотков А.И., Мейснер Л.Л., Попов А.А., Попов Н.Н., Разов А.И., Хусаинов М.А., Чумляков Ю.И., Андреев С.В., Батулин А.А., Беляев С.П., Гришков В.Н., Гундеров Д.В., Дюпин А.П., Иванов К.В., Итин В.И., Касымов М.К., Кашин О.А., Киреева И.В., Козлов А.И., Кунцевич Т.Э., Куранова Н.Н., Пушина Н.Ю., Рыклина Е.П., Уксусников А.Н., Хмелевская И.Ю., Шеляков А.В., Шкловер В.Я., Шорохов Е.В., Юрченко Л.И. Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч.1. Структура

- ра, фазовые превращения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 440 с.
16. Куранова Н.Н., Макаров В.В., Пушин В.Г. Влияние механо-термической обработки на структуру и механические свойства сплава $\text{Ti}_{49.5}\text{Ni}_{50.5}$ с эффектами памяти формы // ФММ. 2022. Т. 123. № 10. С. 1063–1071.
 17. Куранова Н.Н., Макаров В.В., Пушин В.Г., Попов Н.А. Структура и механические свойства стареющего сплава $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$ с эффектами памяти формы после механо-термической обработки // ФММ. 2023. Т. 124. № 2. С. 239–247.
 18. 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. IV. Микроструктура кристаллических сплавов // ФММ. 1997. Т. 83. № 6. С. 149–156.
 19. Miyazaki S., Ishida A. Martensitic transformation and shape memory behavior in sputter-deposited TiNi -base thin films // Mater. Sci. and Eng. 1999. V. A273–275. P. 106–133.
 20. Fu Y., Du H., Huang W., Zhang S., Hu M. TiNi -based thin films in MEMS applications: A review // Sens. Actuators A. 2004. V. 112. P. 398–408.
 21. Пушин А.В., Попов А.А., Пушин В.Г. Влияние отклонения химического состава от стехиометрического на структурные и фазовые превращения и свойства быстрозакаленных сплавов $\text{Ti}_{50+x}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_{25}$ // ФММ. 2012. Т. 113. № 3. С. 299–311.
 22. Pushin V.G., Stolyarov V.V., Valiev R.Z., Kourov N.I., Kuranova N.N., Prokofiev E.A., Yurchenko L.I. Features of Structure and Phase Transformations in Shape Memory TiNi -Based Alloys after Severe Plastic Deformation // Ann. Chim. Sci. Mat. 2002. V. 27. P. 77–88.
 23. Pushin V.G., Valiev R.Z., Zhu Y.T., Gunderov D.V., Kourov N.I., Kuntsevich T.E., Uksusnikov A.N., Yurchenko L.I. Effect of Severe Plastic Deformation on the Behavior of Ti-Ni Shape Memory Alloys // Mater. Trans. 2006. V. 47. P. 694–697.
 24. Valiev R., Gunderov D., Prokofiev E., Pushin V., Zhu Yu. Nanostructuring of TiNi alloy by SPD processing for advanced properties // Mater. Trans. 2008. V. 49. P. 97–101.
 25. Куранова Н.Н., Гундеров Д.В., Уксусников А.Н., Лукьянов А.В., Юрченко Л.И., Прокофьев Е.А., Пушин В.Г., Валиев Р.З. Влияние термообработки на структурные и фазовые превращения и механические свойства сплава TiNi , подвергнутого интенсивной пластической деформации кручением // ФММ. 2009. Т. 108. № 6. С. 589–601.
 26. Ren X., Miura N., Zhang J., Otsuka K., Tanake K., Koiwa M., Suzuki N., Chumlykov Y.I. A Comparative Study of Elastic Constants of Ti-Ni -based Alloys Prior to Martensitic Transformation // Mater. Sci. Eng. 2001. V. A312. P. 196–206.
 27. Лободюк В.А., Коваль Ю.Н., Пушин В.Г. Кристаллоструктурные особенности предпереходных явлений и термоупругих мартенситных превращений в сплавах цветных металлов // ФММ. 2011. Т. 111. № 2. С. 169–194.
 28. Sarkar S., Ren X., Otsuka K. Evidence for strain glass in the ferroelastic-martensitic system $\text{Ti}_{50-x}\text{Ni}_{50+x}$ // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. P. 205702.
 29. Jin Y.M., Wang Yu.U., Ren. Y. Theory and experimental evidence of phonon domains and their roles in pre-martensitic phenomena // Computational Mater. 2015. V. 1. P. 15002.
 30. Wang Y., Jin Y.M. Martensitic transformation precursors: phonon theory and critical experiments / Proc. Int. Conf. Solid-solid phase transformations in inorganic materials. 2015. P. 467–474.
 31. Ko W.S., Maisel S.B., Grabowski B., Jeon J.B., Neugebauer J. Atomic scale processes of phase transformations in nanocrystalline NiTi shape-memory alloys // Acta Mater. 2017. V. 123. P. 90–101.
 32. Deng Z., Li Q., Onuki Y., Sun Q. Multifunctional nanostructured NiTi alloy with invar, elinvar and rinvar properties // J. Alloys Comp. 2022. V. 909. P. 164682.
 33. Xu K., Luo J., Li C., Shen Y., Li C., Ma X., Li M. Mechanisms of stress-induced martensitic transformation and transformation-induced plasticity in NiTi shape memory alloy related to superelastic stability // Scripta Mater. 2022. V. 217. P. 114775.

DECOMPOSITION FEATURES AND MECHANICAL PROPERTIES OF AGING $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$ ALLOY WITH SHAPE MEMORY EFFECTS SUBJECTED TO HEAT TREATMENT

N.N. Kuranova^{1,2}, V.V. Makarov¹, V.G. Pushin^{1,2,*}

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

² Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002 Russia

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

The features of the microstructure of the $\text{Ti-51 at.\%Ni}$ shape memory alloy have been studied after aging at various temperatures. In combination with studies using optical and electron microscopy and X-ray analysis, mechanical properties were tested for tensile strength at room temperature. It has been established that the aged alloy is distinguished by a high level of mechanical properties (tensile strength up to 1200 MPa with a

relative elongation of up to 35%) due to highly dispersed homogeneous decomposition and the effect of simultaneous hardening and increased plasticity as a result of deformation-induced martensitic transformation.

Keywords: shape memory alloys, aging, homo- and heterogeneous decomposition mechanisms, martensitic transformation, mechanical properties

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 669.721'781:017.165

РЕЛАКСАЦИЯ ИЗБЫТОЧНОГО СВОБОДНОГО ОБЪЕМА ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ КРИСТАЛЛА С РАСПЛАВОМ

© 2024 г. В. О. Есин^{а, *}

^а 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 03.03.2023 г.

После доработки 16.11.2023 г.

Принята к публикации 26.11.2023 г.

Рассмотрен механизм релаксации избыточного свободного объема фазового превращения, выделяющегося в области локальной дилатации на межфазной границе (МФГ) кристалла с расплавом. Проведен анализ структурного состояния МФГ и его влияния на подвижность границы в условиях приложения давления при росте кристалла из расплава. Дано объяснение экстремального влияния давления на подвижность МФГ и возможность возникновения состояния аномально высокой подвижности границы в условиях приложения “оптимального” по величине давления (“сверхподвижность” МФГ). В рамках механизма вязкого течения расплава в область локальной дилатации на МФГ, возникающей в процессе кристаллизации, получено количественное согласие с экспериментальным значением “оптимального” по величине давления, обуславливающего экстремальный характер подвижности границы кристалла с расплавом.

Ключевые слова: кристаллизация расплава, давление, межфазная граница, релаксация избыточного свободного объема, подвижность межфазной границы

DOI: 10.31857/S0015323024020096, **EDN:** YOVZOO

ВВЕДЕНИЕ

Одним из механизмов, обеспечивающих релаксацию избыточного свободного объема (ИСО) фазового превращения в области локальной дилатации на межфазной границе (МФГ) кристалла с расплавом, в условиях возникновения структурного состояния близкого к критическому, является интенсификация процессов “кавитационных флуктуаций плотности” (Френкель [1]) на границе. Это ведет к развитию низкочастотных акустических возбуждений плотности в области локальной дилатации на МФГ кристалла с расплавом и волновой трансляции ИСО фазового превращения на внешнюю границу расплава [2].

Возможность возникновения структурного состояния МФГ близкого к критическому подтверждают эксперименты по седиментации Си в монокристаллах Al, когда в условиях приложения давления к кристаллизующейся системе достигается “оптимальное” его значение и возникает состояние “сверхподвижности” МФГ кристалла с расплавом [3]. В этих условиях седиментация Си в монокристаллах Al в слабом гравитационном поле (составляющая гравитационного поля

Земли, действующая вдоль поверхности фронта кристаллизации в направлении диаметра монокристалла, лежащего в плоскости наклона ростовой установки) приводит к наиболее эффективному разделению компонентов сплава [4].

Цель настоящей работы – расчет значения “оптимального” давления, обеспечивающего релаксацию ИСО фазового превращения в области локальной дилатации на МФГ кристалла с расплавом, в условиях возникновения структурного состояния близкого к критическому.

ЗНАЧЕНИЕ “ОПТИМАЛЬНОГО” ДАВЛЕНИЯ ПО МЕХАНИЗМУ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ РАСПЛАВА

Используя анализ этого явления в работах: Френкель Я.И. [5], Herring C. [6], Лифшиц И.М. [7], Coble R.L. [8], Nabarro F.R.N. [9], Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуховитский А.А. [10], был проведен расчет значения “оптимального” давления в предположении действия механизма вязкого течения расплава в область локальной дилатации на границе кристалла с расплавом.

Herring и Nabbaro вывели уравнение диффузионной ползучести, в котором скорость деформации ($\dot{\epsilon}$) зависит от коэффициента объемной самодиффузии (D), величины приложенных напряжений (σ) и размера кристалла (l):

$$\dot{\epsilon} = \alpha \frac{D_{об}}{l^2} \frac{\sigma b^3}{kT}, \quad (1)$$

где b — вектор Бюргерса; α — постоянная, зависящая от геометрии; по оценке Херринга $\alpha = 25$; $D_{об} = 1 \times 10^{-8}$ [см²/с]; l — линейный размер элемента анализируемой структуры, для расплава можно выбрать его равным размеру кластера, который в металлах по оценкам сделанным в работе [11] $N_{кл} = \sim 372$ атома. В приближении кубической формы кластера, используемой при рассмотрении диффузионной ползучести [6, 9]:

$$\sqrt[3]{N_{кл}} = n_{кл} = \sim 7.189 \text{ [атомов]}.$$

Отсюда, для алюминия, параметр решетки которого равен $a = 4.050 \times 10^{-8}$ [см], имеем:

$$(2r) = \frac{a}{\sqrt{2}} \text{ (для ГЦК-структуры),}$$

где r — радиус атома.

$$l = \sim 2.0588 \times 10^{-7} \text{ [см]},$$

$$l^2 = \sim 4.2388 \times 10^{-14} \text{ [см}^2\text{]}.$$

Можно рассчитать для алюминия величину вектора Бюргерса, равного для ГЦК-кристаллов:

$$b = \frac{a}{\sqrt{2}};$$

$$b^3 = \left[\frac{a}{\sqrt{2}} \right]^3 = \sim 2.3486 \times 10^{-23} \text{ [см}^3\text{]}.$$

Линейная зависимость ползучести от приложенных напряжений в соответствии с выражением (1) обычно наблюдается при малых нагрузках и высоких температурах. Используя это выражение, можно вычислить напряжение (σ), необходимое для осуществления вязкого течения кристалла в режиме диффузионной ползучести:

$$\sigma = \frac{\dot{\epsilon}}{\alpha} \frac{l^2}{D_{об}} \frac{kT}{b^3}. \quad (2)$$

В этом выражении $\sigma = \frac{F}{S} \left[\frac{\text{дин}}{\text{см}^2} \right]$ — это напряжение, приложенное к элементу рассматриваемой структуры — “кристаллу”, которое по размерности соответствует давлению (P) и может быть вычислено количественно. Фактически это давление может быть отождествлено с давлением аргона в кристаллизационной камере, которое было найдено в наших экспериментах по изуче-

нию гравитационной седиментации меди в монокристаллах сплава Al — 0.005 вес.% Cu [2].

Если принять для монокристалла сплава значение параметра решетки чистого алюминия, то можно найти величину работы (A), которую осуществляет приложенное напряжение:

$$\sigma b^3 \left[\frac{\text{дин}}{\text{см}^2} \text{см}^3 \right] = [\text{эрг}] = A;$$

$$A/\sigma = (2r)^3 = \left[\frac{a}{\sqrt{2}} \right]^3 = \sim 23.4866 \times 10^{-24} \text{ [см}^3\text{]}.$$

Отсюда имеем:

$$\sigma = \frac{(\dot{\epsilon})}{\alpha} \frac{l^2}{D_{об}} \frac{kT}{b^3};$$

$$(\sigma) = (\dot{\epsilon}) \times (P) = \sim 0.9305 \times 10^{+3} \left[\frac{\text{дин}}{\text{см}^2} \text{с}^{-1} \right].$$

Тогда, чтобы можно было согласовать значение давления (P) в этом уравнении с экспериментально найденным $P^* = \sim 2.5$ [атм.] ($\sim 2.5 \times 10^{+6}$ [дин/см²]) [2, 4, 12], необходимо положить для ($\dot{\epsilon}$) численное значение, равное

$$(\dot{\epsilon}) = \sim 2.6868 \times 10^{+3} \left[\frac{1}{\text{с}} \right].$$

Фактически эта величина определяет скорость вязкого течения расплава в область локальной дилатации на МФГ кристалла с расплавом, где выделяется ИСО фазового превращения, и должна быть связана со скоростью движения границы при росте кристалла, которая в наших экспериментах [2, 4] была равна:

$$(V) = 1.0 \left[\frac{\text{мм}}{\text{мин}} \right] \approx 1,667 \times 10^{-3} \left[\frac{\text{см}}{\text{с}} \right].$$

Тогда ($\dot{\epsilon}$) можно определить как скорость относительного удлинения элемента структуры расплава — кластера (форма которого в этих расчетах приближенно экстраполируется кубом):

$$(\dot{\epsilon}) = \left[\frac{\Delta(l)}{l} \right] = \sim 0.8097 \times 10^{+4} \left[\frac{1}{\text{с}} \right].$$

Отсюда имеем, что значение “оптимального” по величине давления при релаксации ИСО фазового превращения по механизму вязкого течения расплава (явление “диффузионной ползучести” [6, 9]) в область локальной дилатации на МФГ кристалла с расплавом в условиях возникновения структурного состояния, близкого к критическому, равно:

$$(P^*) = \left(\frac{\sigma}{\dot{\epsilon}} \right) = \sim 3.463 \times 10^{-1} \left[\frac{\text{дин}}{\text{см}^2 \text{с}} \right].$$

Таким образом проведенные расчеты “оптимального” по величине давления фактически дают существенное различие с величиной экспериментального значения, которое оказывается в $\sim 7.21897 \times 10^{+6}$ раз меньше, чем $(P^*) = \sim 2.5 \times 10^{+6}$ [дин/см²].

Отсюда можно сделать заключение, что нельзя для расчета ($\dot{\mu}$) использовать скорость роста кристалла.

ЗНАЧЕНИЕ “ОПТИМАЛЬНОГО” ДАВЛЕНИЯ ПО МЕХАНИЗМУ АКУСТИЧЕСКОЙ ТРАНСЛЯЦИИ ИСО ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

Дело в том, что в процессе роста кристалла релаксация ИСО фазового превращения, выделяющегося в области дилатации на МФГ, может осуществляться и по другому механизму. Например, путем акустической трансляции ИСО на внешнюю поверхность расплава при интенсификации процессов “кавитационных флюктуаций плотности” [1] на границе, в условиях возникновения структурного состояния границы близкого к критическому. Это ведет к развитию низкочастотных акустических возбуждений плотности в области локальной дилатации на МФГ кристалла с расплавом и волновой трансляции ИСО фазового превращения на внешнюю границу расплава [2, 13–17].

Поэтому общая скорость выделения ИСО фазового превращения в области локальной дилатации на МФГ в этих условиях оказывается существенно понижена и для ее эффективной релаксации достаточно приложение незначительного по величине напряжения (σ), необходимого для осуществления вязкого течения кристалла в режиме диффузионной ползучести:

$$\sigma = \frac{(\dot{\epsilon})}{\alpha} \frac{l^2}{D_{об}} \frac{kT}{b^3}.$$

Отсюда можно найти величину этих напряжений:

$$(\sigma) = (\dot{\epsilon}) \times (P) = \sim 0.9305 \times 10^{+3} \left[\frac{\text{дин}}{\text{см}^2 \text{с}} \right].$$

Тогда, чтобы можно было согласовать значение давления в этом уравнении с экспериментально найденным его значением $(P^*) = \sim 2.5 \times 10^{+6}$ [дин/см²], необходимо положить для ($\dot{\epsilon}$) численное значение, равное:

$$\left[\frac{\sigma}{P} \right] = (\dot{\epsilon}) \left[\frac{1}{\text{с}} \right] = \frac{(0.930547 \times 10^{+3})}{(2.5 \times 10^{+6})} = \sim 0.3722188 \times 10^{-3} \left[\frac{1}{\text{с}} \right].$$

Это значение намного меньше того, которое было получено в предположении, что оно может быть вычислено при использовании общей скорости роста кристалла.

Получается, что за счет эффективного удаления ИСО фазового превращения из области локальной дилатации на МФГ путем волновой трансляции его на внешнюю границу расплава при интенсификации процессов “кавитационных флюктуаций плотности” на границе, в условиях возникновения структурного состояния границы близкого к критическому, фактическая дилатация на МФГ оказывается незначительной. Поэтому экспериментальное значение ($\dot{\epsilon}$), определяющее реальную скорость релаксации свободного объема фазового превращения, выделяющегося на границе в процессе роста кристалла, оказывается очень малой величиной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрен механизм релаксации избыточного свободного объема фазового превращения, выделяющегося в области локальной дилатации на межфазной границе кристалла с расплавом.

Дано объяснение экстремального влияния давления на подвижность межфазной границы и возможность возникновения состояния аномально высокой подвижности границы в условиях приложения “оптимального” по величине давления (“сверхподвижность” межфазной границы кристалла с расплавом).

В рамках механизма вязкого течения расплава в область локальной дилатации на межфазной границе, возникающей в процессе кристаллизации, получено количественное согласие с экспериментальным значением “оптимального” по величине давления, обуславливающего экстремальный характер подвижности границы кристалла с расплавом.

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

Как автор данной работы, я заявляю, что у меня нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Френкель Я.И. Вязкое течение в кристаллических телах // ЖЭТФ. 1946. Т. 16. № 1. С. 29–38.
2. Есин В.О., Кривоносова А.С., Саттыбаев И.Ж., Федорова Т.Г., Елохина Л.В. Влияние давления и гравитационного поля на распределение Си при направленном росте монокристалла сплава Al-0.005 вес% Cu // ФММ. 2023. Т. 124. № 12. С. 1230–1236.
3. Есин В.О. Сверхподвижность межфазной границы кристалл – расплав / VII Научная конференция по

- росту кристаллов. (14–19 ноября 1988, Москва). Т. III. Рост кристаллов из расплава. Расширенные тезисы. М.: АН СССР, 1988. С. 43–44.
4. 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.
 5. Frenkel Y.I. The Liquid State and the Theory of Fusion // Acta Phys. URSS. 1935. № 3. P. 633–648.
 6. Herring C. Diffusional viscosity of a polycrystalline solid // J. Appl. Phys. 1950. V. 21. P. 437–445.
 7. Лифшиц И.М. К теории диффузионно-вязкого течения поликристаллических тел // ЖЭТФ. 1963. Т. 44. № 4. С. 1349–1367.
 8. Coble R.L. A model for boundary – diffusion controlled creep in polycrystalline materials // J. Appl. Phys. 1963. V.34. P. 1679–1682.
 9. Nabarro F.R.N. Steady state diffusional creep // Philos. Mag. 1967. V. 16. P. 231–237.
 10. Бокиштейн Б.С., Бокиштейн С.З., Жуховицкий А.А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. М.: Металлургия, 1974. 280 с.
 11. Есин В.О. Кластерная структура металлических расплавов / В кн.: Структура и физико-химические свойства металлических и оксидных расплавов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1986. С. 57–67.
 12. Есин В.О., Кривоносова А.С., Карпов Г.Н., Хигер Б.С. Влияние избыточного давления газовой среды при кристаллизации на субструктуру монокристаллов алюминия // ФММ. 1974. Т. 38. Вып. 4. С. 870–873.
 13. Задумкин С.Н., Хоконов Х.Б., Шокаров Х.Б. Акустический эффект кристаллизации и плавления вещества // ЖЭТФ. 1975. Т. 68. Вып. 4. С. 1315–1320.
 14. Жекамухов М.Х., Шокаров Х.Б. О природе высокочастотных акустических волн, возникающих при кристаллизации и плавлении веществ / ai21_AE_2000. www2.fep.tsure.ru/books/conferenc/pem2000/pape1/ai21.pdf.
 15. Vorontsov V.B. and Katalnikov V.V. Analysis of acoustic emission effect accompanying metal crystallization / 13th International Conference on Liquid and Amorphous Metals // J. Phys.: Conference Series. 2008. V. 8. P. 052005.
 16. 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.
 17. 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.

RELAXATION OF THE EXCESS FREE VOLUME OF THE PHASE TRANSFORMATION AT THE INTERPHASE BOUNDARY BETWEEN THE CRYSTAL AND THE MELT

V. O. Esin*

Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia
*e-mail: yesin@imp.uran.ru

The mechanism of relaxation of the excess free volume of phase transformation released in the region of local dilation at the interphase boundary (MFG) of a crystal with a melt is considered. The analysis of the structural state of the MFG and its effect on the mobility of the boundary under the conditions of pressure application during the growth of the crystal from the melt is carried out. An explanation is given of the extreme influence of pressure on the mobility of the MFG and the possibility of the state of abnormally high mobility of the boundary under conditions of the application of “optimal” pressure in magnitude (“super-mobility” of the MFG). Within the framework of the mechanism of viscous melt flow into the region of local dilation at the MFG, which occurs during crystallization, a quantitative agreement was obtained with the experimental value of the “optimal” pressure in terms of magnitude, which determines the extreme nature of the mobility of the crystal boundary with the melt.

Keywords: melt crystallization, pressure, interphase boundary, relaxation of excess free volume, mobility of the interphase boundary

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 669.721'781:017.165

МОРФОЛОГИЯ ДИССИПАТИВНЫХ СТРУКТУР, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА СОЕДИНЕНИЯ MgB_2

© 2024 г. В. О. Есин^{а,*}

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

*e-mail: yesin@imp.uran.ru; yesinvo@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.08.2023 г.

После доработки 06.11.2023 г.

Принята к публикации 14.11.2023 г.

Рассмотрено взаимодействие компонентов при высокотемпературном отжиге спрессованных порошков магния и бора в технологиях получения сверхпроводящего соединения MgB_2 на основе результатов, представленных в работах, использующих стандартную технологию синтеза и технологию горячего газостатического прессования. В компьютерной модели кристаллизации бинарного сплава исследовано влияние кинетики роста кристалла и диффузии компонентов, выделяющихся на межфазной границе, на морфологию диссипативных структур, образующихся при фазовом превращении. Проведен анализ условий и механизма формирования “дендритоподобных” структур, возникающих при кристаллизации MgB_2 из расплава магния ($Mg - \% B$).

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

DOI: 10.31857/S0015323024020103, **EDN:** YOUNEK

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 их поведение. Одним из таких принципов является, например, принцип максимальной скорости необратимых процессов, предложенный Шахпорновым, 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 роста твердой фазы при кристаллизации, таких как ячеистая, дендритная, фрактальная или сферолитная формы роста кристаллов, 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, отражающей условия процесса фазового превращения, при которых происходит их формирование.

Интерес к соединению MgB_2 обусловлен его сверхпроводящими свойствами [2, 3].

Настоящая работа посвящена анализу условий и механизма формирования “дендритоподобных” диссипативных структур, возникающих в процессе взаимодействия компонентов при высокотемпературном отжиге спрессованных порошков магния и бора в технологиях получения сверхпроводящего соединения MgB_2 , представленных в работах [4, 5].

В компьютерной модели роста кристалла в бинарной системе исследованы условия образования и морфология диссипативных структур, возникающих в процессе кристаллизации MgB_2 из расплава магния [4, 5].

Можно выделить два типа технологий синтеза, которые использовались в этих работах для получения соединения MgB_2 . Это так называемая стандартная технология синтеза (СС) и технология горячего газостатического прессования (ГГП). Диссипативные структуры, образующиеся в процессе синтеза соединения MgB_2 в этих технологиях, имеют существенно различную морфологию.

При использовании СС соединения образуется “слоистая” структура [5], в то время как при технологии ГПП в процессе синтеза соединения формируется “дендритоподобная” структура. При этом масштабы этих структур различаются в ~ 7 –10 раз.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Образование и рост кристаллов интерметаллида MgB_2 в этих технологиях синтеза происходит в процессе диффузионного растворения бора в расплаве магния (при реакционной диффузии компонентов в процессе отжига спрессованных порошков Mg и B при температурах 800–1000 °С, существенно превышающих температуру плавления магния $T_m \sim 650$ °С) и последующей кристаллизации MgB_2 при достижении расплавом состава C_l . Этот состав соответствует ликвидусу диаграммы состояния системы Mg – B при температуре синтеза T_l (положение точки I^* на рис. 1 соответствует концентрации расплава на межфазной границе в процессе роста кристалла) [6–8]. Поэтому для анализа условий и механизма формирования “дендритоподобных” и “слоистых” структур, возникающих при кристаллизации MgB_2 из расплава магния (раствора бора в магнии – Mg – %B), можно было бы использовать существующие в настоящее время представления об основных закономерностях образования и роста кристаллов в процессе затвердевании металлических расплавов [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведена “дендритоподобная” структура образца соединения MgB_2 , полученная при горячем газостатическом прессовании порошков магния и бора [4]. Процесс кристаллизации интерметаллида MgB_2 из расплава магния происходит в этих условиях путем последовательного зарождения и роста множества мелких кристалликов этого химического соединения, конгломерат которых и образует твердую фазу. “На общем темном фоне наблюдаются крупные иглы, часто исходящие из одного центра” (рис. 2а). “Хорошо видно при большом увеличении, что иглы и районы между ними состоят из отдельных кристалликов”, размеры которых составляют ~ 0.3 – 0.7 мкм (рис. 2б) [4].

В этих работах приведены условия приготовления образцов и синтеза соединения MgB_2 в технологии ГПП, использованной для получения “дендритоподобной” структуры, исследуемой в настоящей работе. Образец соединения MgB_2 был “изготовлен из порошков магния чистотой 98 % и аморфного бора чистотой 99.98 % с атомным соотношением 1:2. Эта смесь прессовалась в таблетки диаметром ~ 10 мм и высотой ~ 3 мм при давлении ~ 700 МПа”, которые затем “пome-

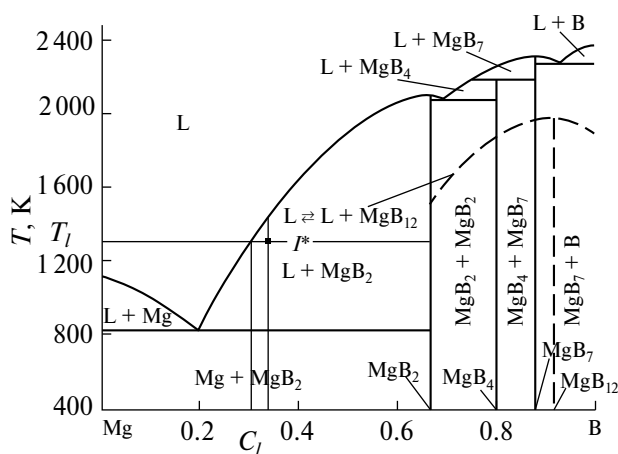


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Mg–B [7].

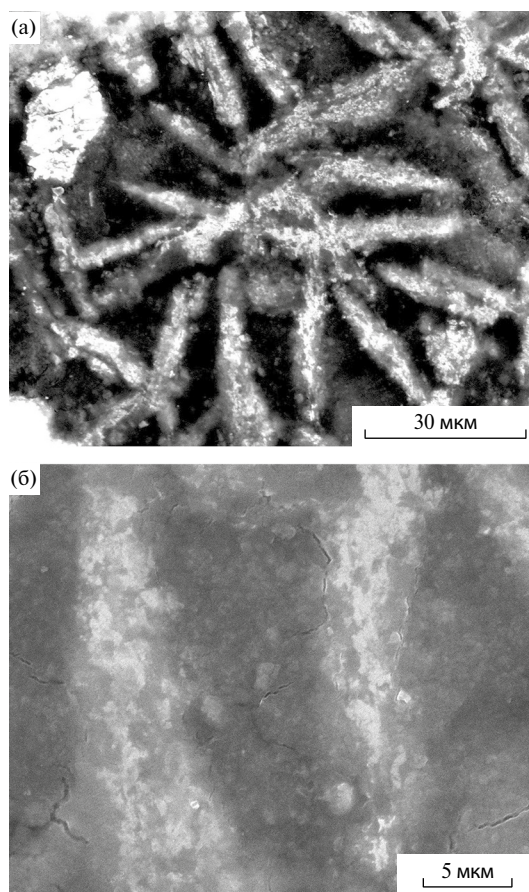


Рис. 2. “Дендритоподобная” структура образца соединения MgB_2 , сканирующая электронная микроскопия (изображение во вторичных электронах) [4].

щались в тонкостенную трубку из нержавеющей стали... для проведения вакуумного обезгаживания при 300 °С. Синтез соединения осуществлялся при температуре 820... 850 °С в течение 2-х часов в среде аргона при давлении $P(\text{Ar}) \geq 100$ МПа.” [4].

При классическом дендритном росте кристалла морфология образующейся диссипатив-

ной структуры (иглы), наряду с условиями кристаллизации расплава, во многом определяется анизотропией кинетического коэффициента или поверхностной энергии межфазных границ различной кристаллографической ориентации.

Однако в рассматриваемом нами случае фронт кристаллизации соединения MgB_2 представлен конгломератом очень мелких разориентированных кристаллитов и, как показано в работах [4, 5], в структуре образующейся твердой фазы отсутствуют какие-либо выделенные кристаллографические направления (текстура), отсутствуют направления преимущественного роста твердой

фазы [8]. Тем не менее образующаяся при ГПП “дендритоподобная” структура соединения MgB_2 обладает сильно выраженной анизотропией формы: отношение длины к толщине игл составляет $\sim 6^{\times}$ (~ 30 мкм / ~ 5 мкм, рис. 2а).

Анизотропная морфология диссипативных структур, образующаяся при кристаллизации изотропной твердой фазы, может возникать вследствие неоднородности диффузионного поля, формирующегося в расплаве в процессе их развития (обусловлена возникновением положительной обратной связи). Это так называемая “наведенная анизотропия” – анизотропия,

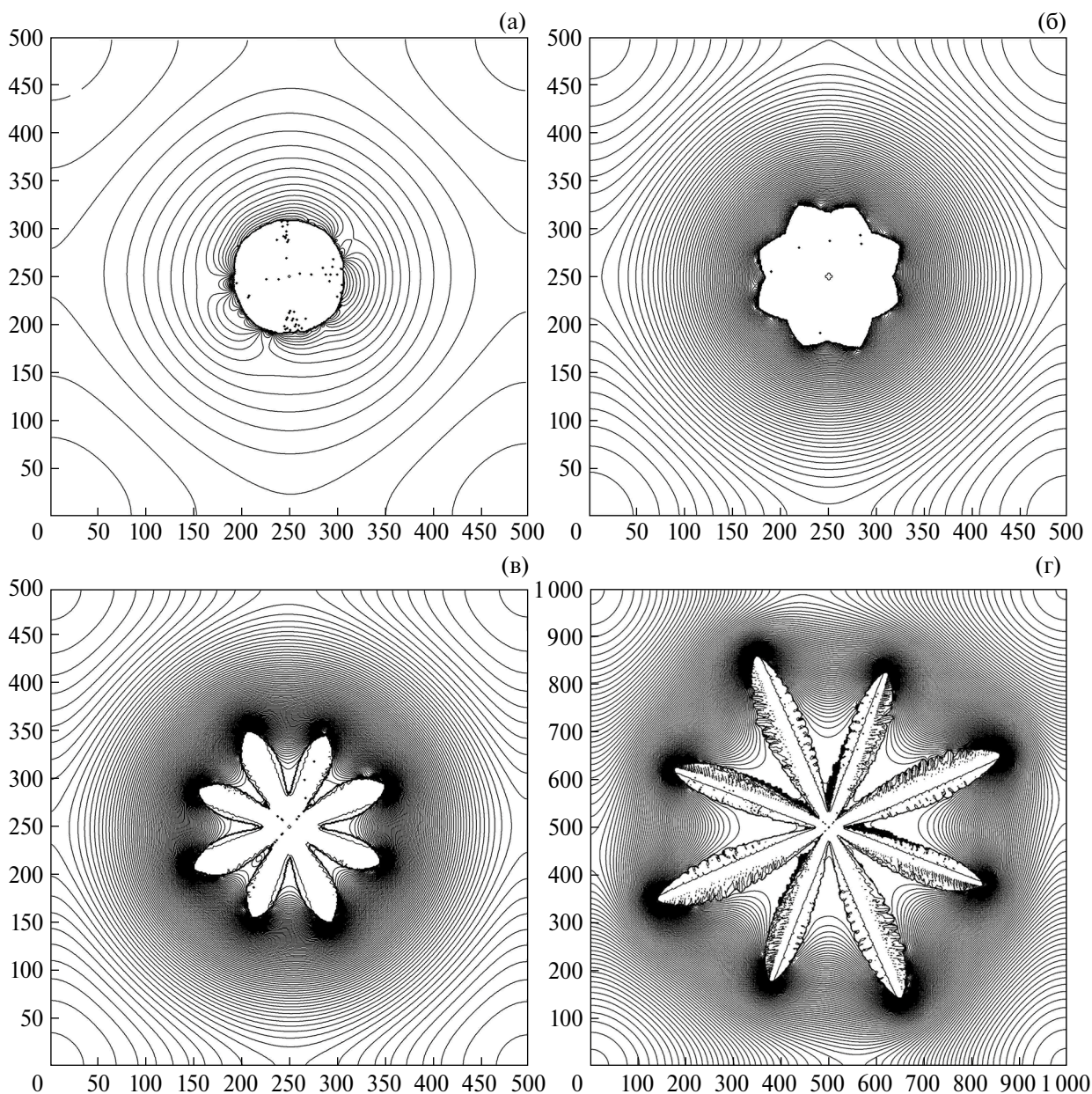


Рис. 3. Морфологии диссипативных структур, образующихся при росте твердой фазы из одного центра, в условиях “изотропного” кинетического коэффициента при различных значениях кинетического коэффициента (β), переохлаждения (пересыщения) расплава (ΔT) и времени роста (Δt): (а) – 2.0, 0.020, 300; (б) – 1.0, 0.200, 50; (в) – 3.0, 0.200, 100; (г) – 3.0, 0.200, 500 [10, 11].

обусловленная симметрией неоднородности диффузионного поля, формирующегося в процессе развития морфологической неустойчивости поверхности фронта кристаллизации.

При росте изотропной твердой фазы из одного центра первоначально гладкая поверхность фронта кристаллизации (рис. 3а) при достижении определенных условий становится неустойчивой. На ней возникает волновое возмущение (образуются выступы) с периодом, соответствующим минимальной длине волны λ_* , вызывающей развитие морфологической неустойчивости гладкой поверхности фронта кристаллизации (рис. 3б) [9].

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Компьютерное моделирование образования диссипативных структур при кристаллизации бинарной системы проведено в модели, основанной на методе конечных разностей, которая

учитывает температурные зависимости кинетического коэффициента и коэффициента диффузии, а также неравновесный “захват” растущим кристаллом растворенного в расплаве компонента сплава (зависимость коэффициента распределения от отношения скорости кристаллизации к скорости диффузии) [10–14]. Подробное описание компьютерной модели роста кристалла из одного центра приведено в статьях [10–12].

В настоящей работе рассматривается рост кристалла из одного центра в двухмерной системе размером 1000×1000 ячеек (рис. 3, 4) и в системе 500×500 ячеек (рис. 3–5) со следующими расчетными параметрами: временной шаг $\Delta \tilde{t} = (v_0^2 / \alpha) \Delta t = 0.02$ и пространственный шаг $\Delta \tilde{h} = (v_0 / \alpha) \Delta h = 0.20$ (приведены в безразмерных величинах). Здесь v_0 – скорость элементарных процессов перехода атомов через межфазную границу; α – скорость диффузионных процессов на межфазной границе кристалла с расплавом.

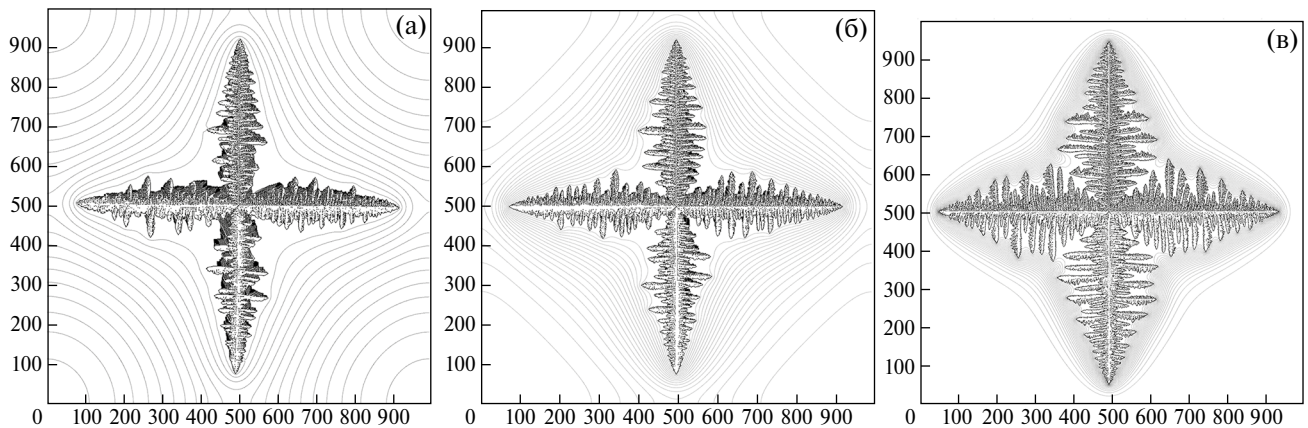


Рис. 4. Морфология диссипативных структур, образующихся в процессе кристаллизации расплава, и концентрационные поля (тонкие линии) в системе в некоторые моменты времени $\tilde{t}$ для различных величин переохлаждения расплава $\Delta \tilde{T}_{\text{bath}}$: (а) $\Delta \tilde{T}_{\text{bath}} = 0.01$, $\tilde{t} = 750$; (б) $\Delta \tilde{T}_{\text{bath}} = 0.02$, $\tilde{t} = 230$; (в) $\Delta \tilde{T}_{\text{bath}} = 0.05$, $\tilde{t} = 40$. Изолинии безразмерных концентраций $\tilde{c}$ построены с интервалами: (а) $\Delta \tilde{c} = 0.005$, (б) $\Delta \tilde{c} = 0.010$, (в) $\Delta \tilde{c} = 0.020$ [14, 15].

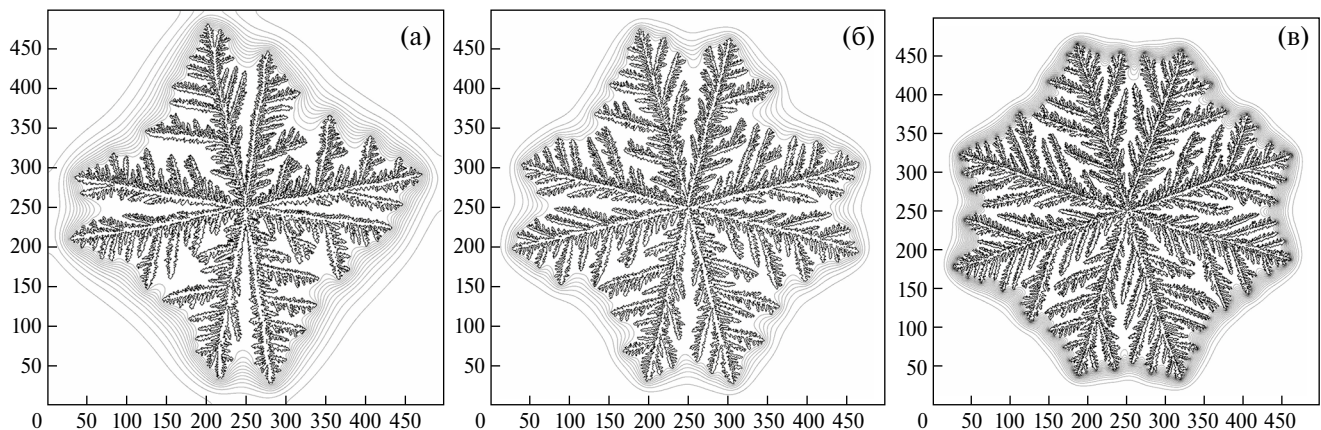


Рис. 5. Морфология диссипативных структур, образующихся в процессе кристаллизации расплава, и концентрационные поля (тонкие линии) в системе в последовательные моменты времени $\tilde{t}$ для переохлаждения $\Delta \tilde{T}_{\text{bath}} = 0.055$: (а) $\tilde{t} = 20$, (б) $\tilde{t} = 75$. Изолинии безразмерных концентраций $\tilde{c}$ построены с интервалом $\Delta \tilde{c} = 0.02$.

Компьютерное моделирование осуществлялось в системе с фиксированным переохлаждением $\Delta T = \Delta T_{\text{bath}}$ с адиабатическими граничными условиями.

Анизотропия ориентационной зависимости кинетического коэффициента была принята $(f') = 6$.

Морфология диссипативных структур, формирующихся в процессе кристаллизации расплава, и концентрационные поля в системе в некоторые моменты времени $\tilde{t}$ для различных величин переохлаждения расплава $\Delta \tilde{T}_{\text{bath}}$ в условиях, когда рост кристалла лимитируется диффузией растворенного компонента, показана на рис. 4–7. Анализ эволюции диссипативных структур с изменением переохлаждения расплава выявил три типа их морфологии. При небольших переохлаждениях расплава (0.01–0.05) образуются “классические” дендриты, чья форма определяется анизотропией кинетического коэффициента (рис. 4).

Из рисунков видно, что расстояние между вторичными ветвями дендритов уменьшается с увеличением переохлаждения. Однако, при дальнейшем увеличении переохлаждения расплава классическая форма дендритной вершины становится неустойчивой. Вершина дендрита раздваивается. Возникает ветвление вершин дендрита (рис. 5). Рисунок 5 показывает начальные стадии роста кристалла. Видно различие концентрационных полей растворенного компонента в расплаве вблизи острой и расщепленной (развоенной) вершин дендрита. Скорость роста острых вершин дендрита больше, чем развоенных вершин. В процессе дальнейшего роста дендрита происходит непрерывное разветвление его вершин и стволов.

С дальнейшим увеличением переохлаждения расплава (начиная с $\Delta \tilde{T}_{\text{bath}} > 0.050$) морфология диссипативных структур приобретает фрак-

тальный характер (образуются “фрактальные” дендриты, рис. 6), которые постепенно эволюционируют в глобулярные формы (образуются “сфероидитные” дендриты, рис. 7).

На этих рисунках видно, что с увеличением переохлаждения расплава увеличивается степень разветвленности дендритов и уменьшается протяженность диффузионного поля концентрации растворенного компонента в расплаве.

При переохлаждениях расплава, при которых образуются глобулярные формы роста (“сфероидитные” дендриты) область диффузионного изменения концентрации растворенного компонента почти полностью локализована внутри макроскопической поверхности фронта кристаллизации (практически не выходит за рамки радиуса “сфероидитного” дендрита). С развитием процесса роста твердой фазы (с увеличением радиуса “сфероидитного” дендрита) уменьшается кривизна макроскопической поверхности фронта кристаллизации. Это ведет к потере морфологической стабильности диссипативной структуры, к снижению общей скорости фазового превращения в режиме диффузионно-лимитируемого роста твердой фазы и является причиной перехода к кинетическому режиму роста в условиях, когда рост кристалла контролируется процессом отвода тепла в системе.

Наблюдаемая при компьютерном моделировании эволюция морфологии диссипативных структур, образующихся в процессе затвердевания переохлажденных расплавов, находится в полном согласии с парадигмой самоорганизованной критичности [16], описывающей наиболее общие законы развития неравновесных, динамических нелинейных систем. Ее суть в том, что с развитием такой нелинейной системы, она неизбежно приближается к точке бифуркации, ее устойчивость понижается, и возникают условия, при

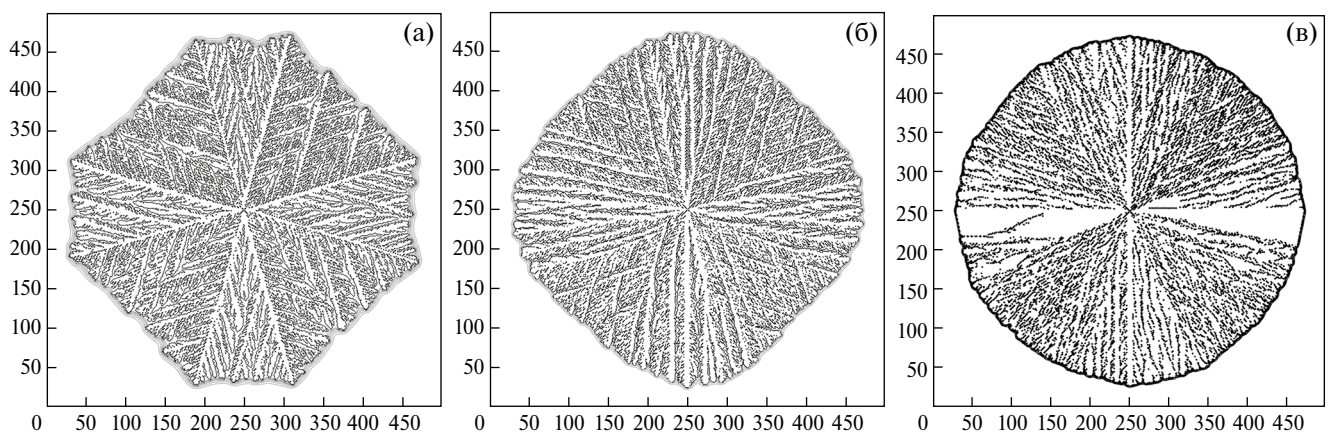


Рис. 6. Морфология диссипативных структур, образующихся в процессе кристаллизации расплава, и концентрационные поля (тонкие линии) в системе в некоторые моменты времени $\tilde{t}$ для различных величин переохлаждения расплава $\Delta \tilde{T}_{\text{bath}}$: (а) $\Delta \tilde{T}_{\text{bath}} = 0.065$, $\tilde{t} = 75$; (б) $\Delta \tilde{T}_{\text{bath}} = 0.080$, $\tilde{t} = 67$; (в) $\Delta \tilde{T}_{\text{bath}} = 0.100$, $\tilde{t} = 62$. Изолинии безразмерных концентраций $\tilde{c}$ построены с интервалами: (а) $\Delta \tilde{c} = 0.05$, (б) $\Delta \tilde{c} = 0.10$, (в) $\Delta \tilde{c} = 0.05$.

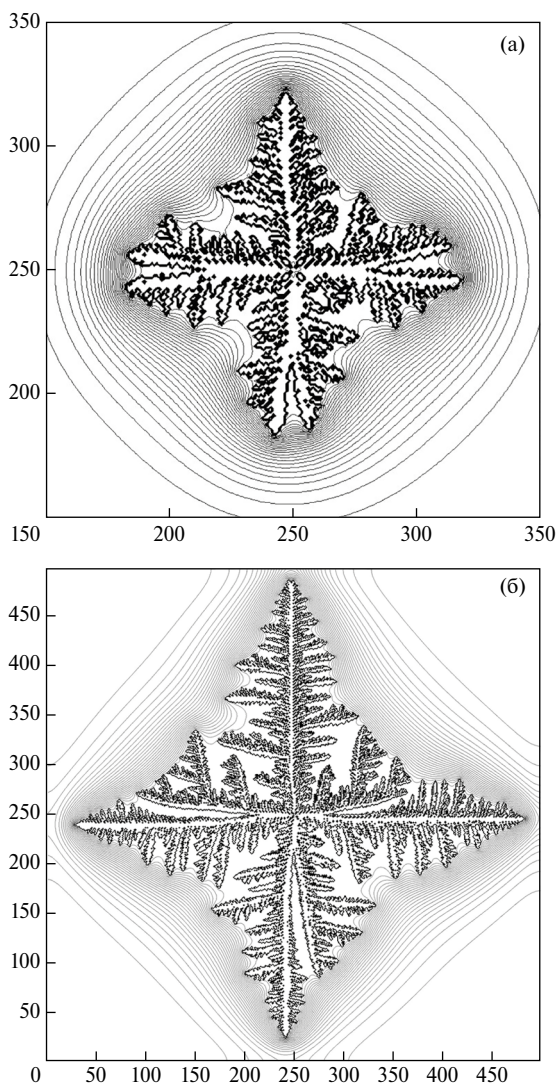


Рис. 7. Морфология диссипативных структур, образующихся в процессе кристаллизации расплава, и концентрационные поля (тонкие линии) в системе в некоторые моменты времени $\tilde{t}$ для различных величин переохлаждения расплава $\Delta \tilde{T}_{\text{bath}}$: (а) $\Delta \tilde{T}_{\text{bath}} = 0.200$, $\tilde{t} = 5.80$; (б) $\Delta \tilde{T}_{\text{bath}} = 0.280$, $\tilde{t} = 4.00$; (в) $\Delta \tilde{T}_{\text{bath}} = 0.535$, $\tilde{t} = 2.20$. Изолинии безразмерных концентраций $\tilde{c}$ построены с интервалами: (а) $\Delta \tilde{c} = 0.20$, (б) $\Delta \tilde{c} = 0.55$, (в) $\Delta \tilde{c} = 0.50$.

которых сколь угодно малое возмущение может привести к необратимому разрушению существующей структуры.

Развитие диссипативных структур является проявлением процесса самоорганизации в неравновесных нелинейных системах, обеспечивающего максимальную скорость возрастания энтропии во время фазового превращения (принцип максимума скорости возрастания энтропии) [17].

При кристаллизации переохлажденного бинарного расплава кинетика фазового превращения в системе контролируется процессами переноса

массы и тепла (отводом растворенного компонента и тепла, которые выделяются при превращении на межфазной границе), при этом коэффициенты диффузии и теплопроводности в системе различаются на три порядка величины. Это является причиной существования двух циклов, наблюдаемых в эволюции морфологии диссипативных структур и кинетике фазового превращения с увеличением переохлаждения расплава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ условий и механизма формирования “дендритоподобных” структур, возникающих при кристаллизации MgB_2 из расплава магния ($\text{Mg} - \% \text{B}$).

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

Результаты, полученные в настоящей работе и в работе [4], касающиеся рассмотрения особенностей развития диссипативных структур в различных условиях кристаллизации расплава, позволяют сделать заключение о механизме формирования “дендритоподобных” структур, возникающих при образовании MgB_2 . Образование “дендритоподобных” структур при затвердевании расплава магния должно быть обусловлено сильным переохлаждением расплава, при котором диффузионные процессы в расплаве и на межфазной границе осуществляются существенно медленнее, чем при температуре плавления интерметаллида MgB_2 . С другой стороны, такая морфология диссипативных структур обычно наблюдается в условиях очень высоких скоростей охлаждения расплава [18].

Таким образом, проведенный анализ полученных в работе результатов позволяет сделать вывод, что образование “дендритоподобных” диссипативных структур при затвердевании расплава, может происходить в условиях его сверхбыстрой закалки: при скоростях охлаждения $\sim 10^6 - 10^7$ ($^\circ\text{C}/\text{с}$) (путем сверхбыстрой закалки из жидкого состояния) [19].

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки (тема “Давление”, Г.р. № ААА-А-18-118020190104-3).

Как автор данной работы, я заявляю, что у меня нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шахпаров М.И. Введение в молекулярную теорию растворов. М.: Гос. Изд-во техн.-теор. лит-ры, 1956. 508 с.

2. Криницина Т.П., Кузнецова Е.И., Дегтярев М.В., Блинова Ю.В. Сверхпроводники на основе MgB_2 : структура и свойства // ФММ. 2021. Т. 122. С. 1271–1295.
3. Кузнецова Е.И., Криницина Т.П., Блинова Ю.В., Цаплева А.С., Абдюханов И.М., Дегтярев М.В. Тонкая структура MgB_2 , легированного Y и Gd // ФММ. 2022. Т. 123. С. 978–985.
4. 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.
5. Кузнецова Е.И., Акшенцев Ю.Н., Есин В.О., Сударева С.В., Блинова Ю.В., Дегтярев М.В., Новожинов В.И., Романов Е.П. Механизмы образования массивной сверхпроводящей фазы MgB_2 при высоких температурах // ФТТ. 2015. Т. 57. Вып. 5. С. 859–866.
6. Туркевич В.З., Кулик О.Г., Иценко П.П., Соколов А.Н., Луценко А.Н., Ващенко А.Н. Фазовая диаграмма системы Mg – В при высоких давлениях // Сверхтвердые материалы. 2003. Т. 25. Вып. 1. С. 9–14.
7. Turkevich V.Z., Prikhna T.A. and 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. No. 1. P. 87–92.
8. Есин В.О. Направления преимущественного роста кристаллов с кубической решеткой // ФММ. 1965. Т. 20. Вып. 2. С. 226–230.
9. Курц У., Фишер Д. Фундаментальные основы затвердевания. Москва. Ижевск. 299 с. (Kurz W. and Fisher D.J. Fundamentals of Solidification. Trans Tech Publications LTD. Switzerland. Germany. UK. USA. 1998. 248 p.)
10. Тарабаев Л.П., Машихин А.Ю., Есин В.О. Дендритный рост кристаллов в переохлажденном расплаве // Расплавы. 1991. № 2. С. 89–100.
11. Tarabaev L.P., Mashikhin A. Yu. and Esin V.O. Dendritic Crystal Growth in Supercooled Melt // J. Crystal Growth. 1991. V. 114. P. 603–612.
12. Тарабаев Л.П., Машихин А.Ю., Вдовина И.А. Компьютерное моделирование роста дендритных кристаллов. М.: Деп. в ВИНТИ. 03.07.91. № 2915–В91, 1991. 29 с.
13. Aziz M.J. & Kaplan T. Continues growth model for alloy solidification // Acta Metall. Mater. 1988. V. 36. P. 2335–2347.
14. Tarabaev L.P. and Esin V.O. Dissipative structure formation during crystallization of alloys under high-non-equilibrium conditions // arXiv: 0804.1868v1. [cond-mat.mtrl-sci].
15. Tarabaev L. and Esin V. Formation of Dissipative Structures during Crystallization of Supercooled Melts // Chapter in book “Supercooling”, edited by Peter Wilson., 134 p. InTech – Open Access Publisher Rijeka. Croatia. March, 2012. P. 105–122. ISBN 978-953-51-0113-0
16. Пер Бак. Как работает природа. Теория самоорганизованной критичности. М.: Изд. URSS, 2014. 276 с.
17. Мартюшев Л.М., Селезнев В.Д. Принцип максимальности производства энтропии как критерий отбора морфологических фаз при кристаллизации // Доклады Академии Наук. 2000. Т. 231. № 4. С. 466–468.
18. Есин В.О., Сазонова В.А., Заболоцкая И.А. Сферолитные формы кристаллизации в металлах // ФММ. 1989. № 2. С. 73–77.
19. Мирошниченко И.С. Закалка из жидкого состояния. М.: Металлургия, 1982. 168 с.

MORPHOLOGY OF DISSIPATIVE STRUCTURES FORMED DURING THE HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS OF THE MgB_2 COMPOUND

V. O. Esin*

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

*e-mail: yesin@imp.uran.ru; yesinvo@yandex.ru

The interaction of components during high-temperature annealing of compressed magnesium and boron powders in the technologies for obtaining the superconducting compound MgB_2 in works using standard synthesis technology and hot gas-static pressing technology is considered. The effect of the kinetics of crystal growth and diffusion of components released at the interface on the morphology of dissipative structures formed during phase transformation is studied in a computer model of crystallization of a binary alloy. The conditions and mechanism of formation of “dendrite-like” and “layered” structures arising during crystallization of MgB_2 from magnesium melt (Mg – %B) are analyzed. It is shown that the application of pressure during the synthesis of the compound makes it possible to control the morphology of the resulting dissipative structures that determine the degree of development of porosity and liquation heterogeneity of the composition in a massive superconductor.

Keywords: compressed powders, high-temperature annealing, reaction diffusion, synthesis of MgB_2 , dissipative structures, porosity

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 538.911:539.1.075

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПОРЯДОК–БЕСПОРЯДОК В СПЛАВАХ $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}\text{-RE}$ ($\text{RE} = \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tb}, \text{Yb}$) ПО ДАННЫМ ДИФРАКЦИИ НЕЙТРОНОВ

© 2024 г. А. М. Балагуров^{a, b}, Б. Ержанов^{a, *}, Б. Мухаметулы^{a, c, d},

Н. Ю. Самойлова^a, В. В. Палачева^{a, b}, С. В. Сумников^{a, b}, И. С. Головин^{a, b}

^a Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио Кюри, 6, Дубна, 141980 Россия

^b Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
Ленинский просп., 4, Москва, 119049 Россия

^c Казахский национальный университет имени аль-Фараби,
проспект аль-Фараби, 71, Алматы, 050040 Казахстан

^d Институт ядерной физики Министерства энергетики Республики Казахстан,
ул. Ибрагимова, 1, Алматы, 050032 Казахстан

* e-mail: bekarys@jinr.ru

Поступила в редакцию 04.10.2023 г.

После доработки 13.11.2023 г.

Принята к публикации 23.11.2023 г.

Приведены новые данные о фазовых составах и структурных превращениях в ряде сплавов $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$, легированных микродобавками (≤ 0.2 ат.%) редкоземельных элементов, полученные в нейтронных дифракционных экспериментах, выполненных с высоким разрешением и в режиме непрерывного сканирования по температуре при нагреве до 900°C и последующем охлаждении. Установлено, что структурные перестройки протекают в целом одинаково как в исходном $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ сплаве, так и в его легированных аналогах. Медленный нагрев и последующее охлаждение сплавов (скорость $\pm 2^\circ\text{C}/\text{мин}$) приводит к формированию кластеров фазы $D0_3$ с размерами в диапазоне (200–300) Å в матрице неупорядоченной фазы A2. Размеры и объемная доля кластеров (~ 0.3 от объема образца) слабо зависят от конкретного состава. Степень упорядочения атомной структуры кластеров изменяется с температурой по закону, характерному для фазовых переходов 2-го рода, и близка к единице при комнатной температуре. Поиски структурного упорядочения, соответствующего модифицированной фазе $D0_3$, обнаруженной в ряде электронно-дифракционных исследований, не привели к положительному результату.

Ключевые слова: сплавы Fe–Ga, редкоземельные элементы, структурные фазовые переходы, дифракция нейтронов, магнитоупорядочение

DOI: 10.31857/S0015323024020113, **EDN:** YORFPB

ВВЕДЕНИЕ

Установленный в начале 2000-х годов факт значительного увеличения магнитоупорядочения $\alpha\text{-Fe}$ при частичном замещении железа на галлий инициировал появление большого числа работ, в которых изучалось влияние добавок третьих элементов на константу магнитоупорядочения. Оказалось, что любые варианты частичной замены галлия на 3d-металлы (Cr, Ni, Co и др.) или элементы IV группы (Si, Ge, Sn и др.) приводят к уменьшению константы магнитоупорядочения в той или иной степени [1]. Наоборот, легирование сплавов Fe–Ga микроколичествами редкоземельных элементов (RE), в диапазоне (0.1 ÷ 0.3) ат.%, зачастую приводило к ее увели-

чению. Например, в работе [2] был синтезирован и изучен целый ряд составов $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}\text{RE}_x$ (всего 12 RE-элементов) и показано, что в составах с Ce и Pr константа магнитоупорядочения увеличивается до ~ 800 ppm, что почти в 4 раза больше, чем в исходном составе. Особенно подробно было изучено влияние Tb на физические и структурные свойства Fe–Ga-сплавов (см. экспериментальные работы [3–7], DFT-расчеты [8] и обзор [9]). Предполагается, что основными причинами, определяющими повышение магнитоупорядочения сплавов с добавками RE-элементов, являются наличие (i) сильной магнитной анизотропии у некоторых элементов (особенно у Tb), (ii) формирование локальных микронапряжений в кристаллитах вокруг ионов RE и (iii) формирование

нанонеоднородностей, часто трактуемых как тетрагональные фазы $m\text{-}D0_3$ (*modified- $D0_3$*) и $D0_{22}$ [5].

Помимо влияния на магнитострикционные свойства Fe–Ga-сплавов, присутствие RE-элементов в сплаве оказывает заметное воздействие на протекание в них структурных переходов в ходе температурных воздействий. Пока это достоверно установлено в отношении добавок Tb. Проведенные нейтронные дифракционные эксперименты со сплавами Fe–Ga–Tb показали, что присутствие Tb в количестве $(0.15 \div 0.3)$ ат. % в сплавах с ~ 19 ат. % Ga стимулирует появление метастабильной фазы $D0_3$, а в сплавах с ~ 27 ат. % Ga задерживает или даже исключает превращение метастабильной фазы $D0_3$ в равновесную фазу $L1_2$ при нагреве сплава [3]. Одна из целей настоящей работы – расширение нейтронных исследований фазовых превращений на сплавы $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}\text{RE}_x$, RE = Dy, Er, Yb, $x \sim 0.1$, и сравнение результатов этих исследований с имеющимися и новыми данными, полученными на сплавах $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ и $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}\text{Tb}_{0.15}$. Еще одной целью был поиск эффектов, которые могли бы подтвердить присутствие в Fe–Ga–RE сплавах нестандартных структурных фаз, прежде всего, $m\text{-}D0_3$. До сих пор эта фаза достоверно наблюдалась лишь с использованием электронной микроскопии и дифракции электронов. Свидетельства ее образования, полученные в рентгеновских и синхротронных малоугловых и дифракционных экспериментах, являются косвенными. В частности, во многих работах предполагалось, что наблюдающееся расщепление дифракционных пиков фазы $A2$ можно рассматривать как доказательство присутствия в образце фазы $m\text{-}D0_3$. Однако, несмотря на то, что объемная доля этой фазы была достаточно велика (если судить по интенсивностям компонент расщепленных пиков), до сих пор, даже в наиболее светосильных синхротронных экспериментах, набора сверхструктурных пиков фазы $m\text{-}D0_3$ наблюдать не удавалось [7]. Из этого следует, что эффект расщепления связан с какими-то другими причинами. Возможное его объяснение дано в нашей работе [10]. Наблюдавшиеся в некоторых синхротронных экспериментах отдельные пики [11, 12], которые интерпретировались как принадлежащие фазе $m\text{-}D0_3$, не могут являться надежным свидетельством присутствия этой фазы в образце.

Эффективность нейтронных дифракционных исследований сплавов типа Fe–Ga определяется несколькими обстоятельствами. Во-первых, относительно высоким контрастом рассеяния на Fe и Ga и, как следствие, повышенной интенсивностью сверхструктурных пиков, возникающих при упорядочении структуры. Во-вторых, большой глубиной проникновения (до 1 см) и боль-

шим поперечным сечением пучка, что позволяет получать объемные данные, не искаженные поверхностными эффектами или неоднородностью структуры. Наконец, возможностью проводить эксперименты в реальном времени со скоростью набора данных на уровне 1 минуты, что является необходимым условием для детального прослеживания структурных изменений в ходе непрерывного нагрева или охлаждения сплава. Для изучения микроструктуры Fe–Ga-сплавов помимо дифракции нейтронов используется их малоугловое рассеяние, которое особенно эффективно для регистрации магнитных неоднородностей [13]. Анализ неоднородностей структуры Fe–Ga-сплавов, связанных с формированием ближнего порядка, выполнен с использованием дифракции рентгеновских лучей на монокристаллах [14].

В настоящей работе приведены новые данные о фазовых превращениях в ряде сплавов $(\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19})_{1-x}\text{RE}_x$, полученные с использованием метода дифракции нейтронов в диапазоне температур от комнатной (КТ) до 900°C . Содержание 19 ат. % Ga соответствует первому максимуму в зависимости константы магнитострикции от содержания Ga [1]. Физические и механические свойства этих сплавов не затрагиваются, так как они подробно обсуждены в цитированных публикациях, в частности, в обзоре [9]. Что касается фазы $m\text{-}D0_3$, то каких-либо следов ее присутствия в изученных составах найти не удалось и пришлось ограничиться верхней оценкой на долю объема образца, которую она могла бы занимать.

ОБРАЗЦЫ, СТРУКТУРНЫЕ СОСТОЯНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТ

Для исследования были выбраны сплавы $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$, легированные Dy, Er, Tb и Yb, как наиболее изученные с материаловедческой точки зрения, с подтвержденными данными по их магнитострикции и как наиболее широко представленные в публикациях и обзорах.

Литые образцы $(\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19})_{1-x}\text{RE}_x$ были получены плавлением чистых Fe и Ga в индукционной печи, заполненной аргоном, и последующей кристаллизацией в медной изложнице (форме). Анализ химического состава слитков, проведенный методом энергодисперсионной спектроскопии (EDX) с точностью ± 0.2 ат. %, выявил следующие композиции: $\text{Fe}_{80.5}\text{Ga}_{19.5}\text{Dy}_{0.1}$, $\text{Fe}_{81.5}\text{Ga}_{18.5}\text{Er}_{0.2}$, $\text{Fe}_{81.3}\text{Ga}_{18.7}\text{Yb}_{0.1}$, $\text{Fe}_{81.5}\text{Ga}_{18.5}\text{Dy}_{0.05}\text{Tb}_{0.05}$, $\text{Fe}_{81.0}\text{Ga}_{19.0}\text{Tb}_{0.15}$. Здесь суммарное содержание Fe и Ga подразумевается умноженным на $(1 - x/100)$, где x – содержание RE-элемента, которое определялось как среднее по серии из 10 точек. Поскольку ошибка в определении содержания Fe

составляет около 0.2 ат.%, далее для краткости используется обозначение $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}\text{Er}_x$. Из полученных слитков для нейтронных экспериментов вырезали образцы в форме параллелепипеда, размерами $4 \times 8 \times 50$ мм.

Уже хорошо известно [9], что в Fe–Ga-сплавах с ~19 ат.% Ga возможно образование трех типов структур: неупорядоченной $A2$ ($Im\bar{3}m$, $a_{A2} \approx 2.91$ Å), частично или полностью упорядоченных $D0_3$ ($Fm\bar{3}m$, $a \approx 2a_{A2} \approx 5.82$ Å) — при быстром охлаждении и $L1_2$ ($Pm\bar{3}m$, $a \approx 3.72$ Å) — при длительных отжигах или очень медленном охлаждении в печи. Расположение атомов по позициям в этих фазах приведено, например, в [15]. Для тетрагональной фазы $m-D0_3$, возможность образования которой в Fe–Ga-сплавах впервые было предположено в работе [16], стандартной пространственной группой является $L6_0$ ($P4/mmm$, $a \approx a_{A2} \cdot 2^{1/2} \approx 4.12$ Å, $c \approx a_{A2} \approx 2.91$ Å). Однако большинство авторов предпочитают обсуждать свойства этой фазы в рамках той же элементарной ячейки, что и $D0_3$ с взаимно измененными положениями атомов Ga и Fe в двух позициях (8c) группы $Fm\bar{3}m$. Далее для единообразия для индексации дифракционных пиков структур $A2$, $D0_3$ и $m-D0_3$ будет использоваться элементарная ячейка фазы $D0_3$, в которой основные пики определяются условием $h + k + l = 4n$ (напр., 220, 400 и т. д.). Эти пики являются основными и для фаз $A2$ и $m-D0_3$. В $D0_3$ разрешены сверхструктурные пики, если все индексы Миллера нечетные (напр., 111, 311 и т. д.) или если $h + k + l = 2n$ (напр., 200, 222 и т. д.). В фазе $A2$ сверхструктурные пики запрещены, а в $m-D0_3$ разрешены сверхструктурные пики, если индексы Миллера смешанные (напр., 110, 211 и т. д.) или если $h + k + l = 2n$ (напр., 200, 222 и т. д.).

Измерения дифракционных спектров выполнены на Фурье-дифрактометре высокого разрешения (HRFD) на импульсном реакторе ИБР-2 в ОИЯИ (Дубна) [17]. Для развертки дифракционного спектра на HRFD используется метод времени пролета (т. е. HRFD является ТОФ-дифрактометром), высокое разрешение по межплоскостному расстоянию обеспечивается быстрым фурье-прерывателем. Важной особенностью HRFD является возможность переключения между модами высокого разрешения ($\Delta d/d \approx 0.0015$, время накопления полного спектра — 1 час) и высокой светосилы со средним разрешением ($\Delta d/d \approx 0.015$). Во второй моде необходимая статистика набирается за время ~1 минута, эта мода применялась для непрерывного сканирования по температуре — нагрев до 900 °C и последующее охлаждение до комнатной температуры при скоростях ее изменения ± 2 °C/мин. Калибровка HRFD по длине волны и измерение функ-

ции разрешения дифрактометра были выполнены с использованием стандартного поликристалла La^{11}B_6 (из серии NIST standard). Полученные результаты естественным образом разделяются на две группы. По спектрам высокого разрешения определяли фазовые составы сплавов в исходном (до нагрева) и в конечном (после нагрева-охлаждения) состояниях. Кроме того, анализ этих спектров позволял делать заключения о состоянии микроструктуры сплавов. А именно, определяли уровень микронапряжений и характерные размеры кластеров упорядоченной фазы. По измеренным в реальном времени в ходе нагрева или охлаждения спектрам среднего разрешения определяли температурные зависимости интенсивностей, положений и ширин нескольких характерных дифракционных пиков, которые затем переводили в кристаллографические характеристики образующихся фазовых состояний. В частности, из этих данных находили корреляцию состояния кристаллической решетки и степени упорядочения кластеров. Для некоторых составов сплавов проводили два последовательных нагрева-охлаждения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Структурные состояния сплавов. С качественной точки зрения экспериментальные структурные данные, полученные для разных составов с содержанием ~19 ат.% Ga, оказались одинаковыми. Их различия относятся, прежде всего, к некоторым количественным характеристикам, таким как температура начала (конца) упорядочения при охлаждении (нагреве), уровень упорядочения, характерные размеры упорядоченных областей и др. В связи с этим, общие свойства иллюстрируются далее только для отдельных составов, в которых они наиболее ярко проявляют себя, а особенно важные количественные характеристики обсуждаются для всех изученных составов.

Типичный нейтронный дифракционный спектр высокого разрешения сплава $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}\text{Er}_{0.2}$ в исходном литом (as-cast) состоянии (до нагрева) показан на рис. 1. Видно, что какие-либо признаки сверхструктурных пиков (111, 200, 311 и т. д.) фазы $D0_3$ отсутствуют. Это означает, что структура сплава неупорядочена. Профили дифракционных пиков регулярные, и могут быть хорошо аппроксимированы функцией Войта. В исходном состоянии все дифракционные пики несколько уширены по сравнению с пиками от стандарта La^{11}B_6 . После нагрева до 900 °C и охлаждения до КТ эффект уширения практически исчезает (рис. 2).

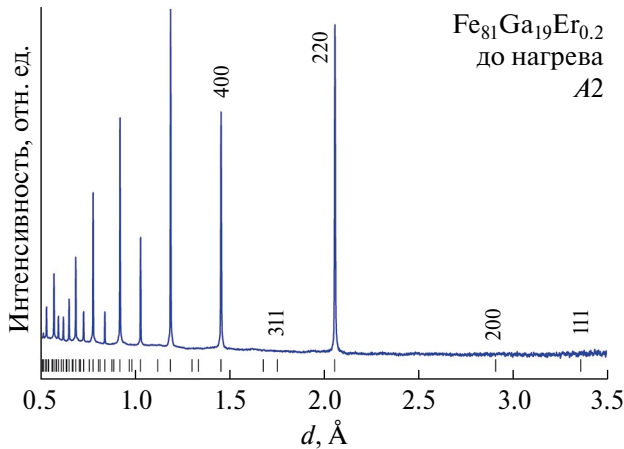


Рис. 1. Нейтронный дифракционный спектр сплава $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}\text{Er}_{0.2}$, измеренный на HRFD (высокое разрешение) при комнатной температуре. Расчетные положения пиков (штрихи) и индексы Миллера приведены для ячейки $D0_3$.

Анализ, проведенный с использованием метода Вильямсона–Холла, показал, что уширение связано исключительно с наличием статических флуктуаций размеров элементарной ячейки (микронапряжениями), $\varepsilon = \Delta a/a$, a – параметр ячейки. Экспериментальные значения величин $W^2(d^2)$, где W – ширина пика, d – межплоскостное расстояние, хорошо ложатся на линейные зависимости (рис. 3), что означает отсутствие эффектов размера и анизотропии уширения [15]. Уровень микронапряжений для всех изученных составов мал и примерно одинаковый: $\varepsilon \approx 0.0007$ – в исходном состоянии, $\varepsilon \approx 0.0003$ – после нагрева-охлаждения.

В исходном (до нагрева) литом состоянии все сплавы, кроме содержащих Tb, находятся в не-

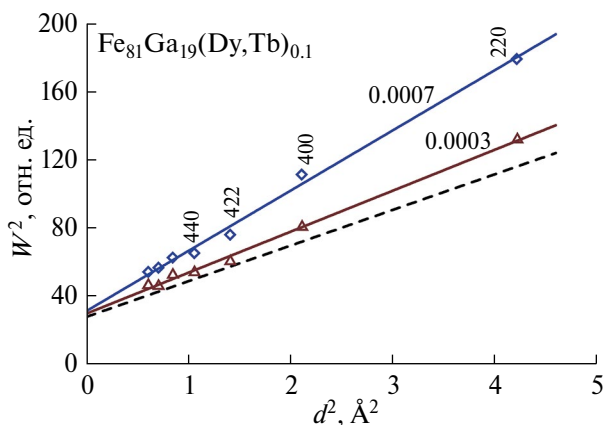


Рис. 3. Построение Вильямсона–Холла для ширин фундаментальных дифракционных пиков сплава $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}(\text{Dy}, \text{Tb})_{0.1}$ в состояниях до нагрева (ромбы) и после охлаждения (треугольники). Указаны индексы Миллера пиков. Цифрами указаны величины микронапряжений этих двух состояний. Штриховая линия – вклад от функции разрешения дифракметра. Ошибки точек близки к размеру символов.

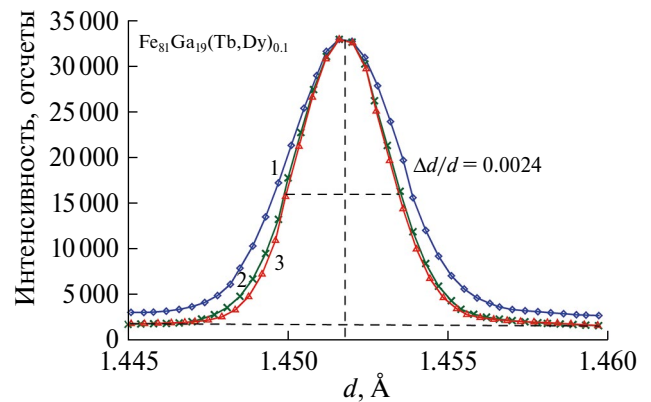


Рис. 2. Профили дифракционного пика 400 сплава $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}(\text{Dy}, \text{Tb})_{0.1}$, измеренные на HRFD (высокое разрешение) до (кривая 1, ромбы) и после (кривая 2, кресты) медленного нагрева. Кривая 3 (треугольники) – профиль пика 300 ($d = 1.386 \text{ \AA}$) стандартного поликристалла La_{11}B_6 . Пики нормированы по амплитуде и совмещены по межплоскостному расстоянию.

упорядоченном состоянии (фаза $A2$). В сплавах с Tb ($\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}\text{Tb}_{0.15}$ и $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}(\text{Dy}, \text{Tb})_{0.1}$) слабые и широкие сверхструктурные пики, принадлежащие фазе $D0_3$, видны уже в исходном состоянии, а после медленного нагрева и последующего охлаждения образцов пики становятся заметно уже и интенсивнее (рис. 4).

Анализ ширин сверхструктурных пиков по методу Вильямсона–Холла показал, что их большие величины связаны с малыми характерными размерами областей когерентного рассеяния, не превышающими $300 \text{ \AA}$. Таким образом, микроструктура сплавов с Tb организована в виде кластеров упорядоченной $D0_3$ фазы, встроенных в матрицу неупорядоченной фазы $A2$. Это подтверждается квадратичным типом зависимости $W^2(d^2)$ для сверхструктурных пиков (рис. 5). Подробнее анализ такого типа микроструктуры изложен в нашей работе [15]. Сплав с 0.15 ат.% Tb выделяется еще в одном отношении. Уже в исходном состоянии в нем присутствует небольшое количество фазы $A1$ ($Fm\bar{3}m$, $a \approx 3.72 \text{ \AA}$), которая во всех других сплавах появляется только после нагрева–охлаждения, при этом занимаемая ей доля объема образца не превышает 1%.

Информация о фазовых составах сплавов в исходном состоянии и после нагрева–охлаждения приведена в табл. 1. Видно, что параметр элементарной ячейки матрицы остается практически неизменным, характерные размеры кластеров упорядоченной фазы (реально это размеры областей когерентного рассеяния нейтронов), образовавшихся после нагрева-охлаждения, находятся в диапазоне $(200 \div 350) \text{ \AA}$, а температура формирования упорядоченных кластеров при охлаждении со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ составляет $(480 \pm 20)^\circ\text{C}$.

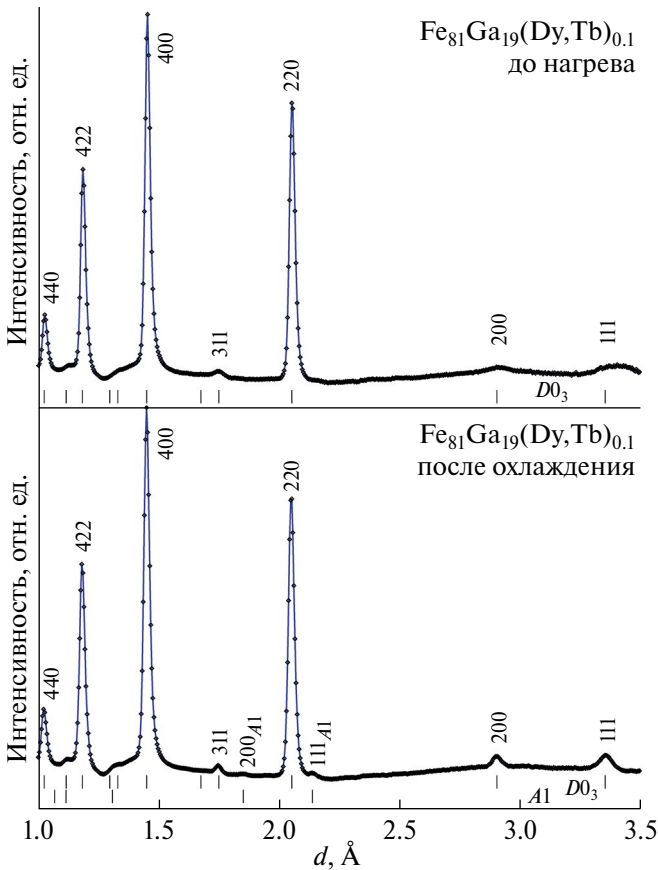


Рис. 4. Нейтронные дифракционные спектры сплава $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}(\text{Dy}, \text{Tb})_{0.1}$, измеренные на HRFD (среднее разрешение) при комнатной температуре до медленного нагрева до 900°C (а) и после охлаждения (б) до КТ. Указаны положения пиков фаз $D0_3$ и $A1$ (на спектре после охлаждения).

Фазовые переходы при нагреве и охлаждении. Пример визуализации происходящих в сплаве фазовых превращений в ходе его медленного нагрева до 900°C и последующего охлаждения до КТ показан на рис. 6. Типичной особенностью, видимой на такого рода картах, является исчезновение при нагреве и появление при охлаждении дифракционных линий, соответствующих сверх-

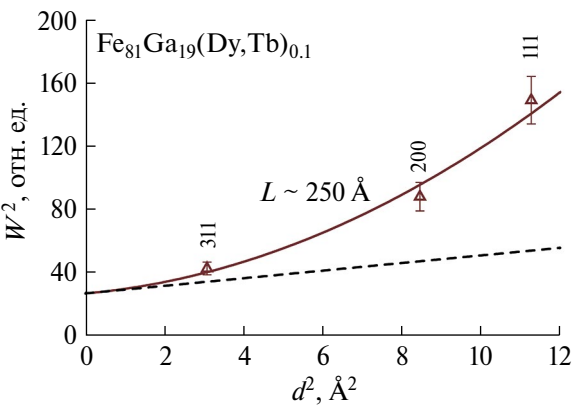


Рис. 5. Построение Вильямсона–Холла для ширины сверхструктурных дифракционных пиков сплава $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}(\text{Dy}, \text{Tb})_{0.1}$ в состоянии после нагрева–охлаждения. Штиховая линия – вклад от функции разрешения дифрактометра. Ошибки точек – статистические.

структурным пикам 111, 200 и т. д. кластеров фазы $D0_3$ в матрице $A2$.

Пики фазы $A1$ возникают при охлаждении при $T \approx 550^\circ\text{C}$ и исчезают при повторном нагреве при $T \approx 650^\circ\text{C}$. Кроме того, хорошо видны изменения интенсивности диффузного фона, заметно увеличенной при повышенных температурах. Это увеличение возникает из-за линейного роста компоненты теплового диффузного рассеяния, связанного как с неупругим рассеянием нейтронов на фонах, так и с переходом сплава в состояние структурного беспорядка (увеличивается некогерентное рассеяние нейтронов). Температура инверсии, при которой тепловое диффузное рассеяние проходит через максимум, для доступного на HRFD диапазона волновых векторов нейтронов, заметно превышает 1000 K , что и определяет линейную зависимость фона от T . При охлаждении образца изменения фона идут в обратном порядке (рис. 7).

Для количественного анализа характеристик фаз определяли температурные зависимости интегральных интенсивностей, положений и ширины отдельных характерных дифракционных

Таблица 1. Фазовые составы литых сплавов $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19} + \text{RE}$ до (1) и после нагрева до 900°C и охлаждения до КТ (2). Приведены параметры ячейки матрицы, характерные размеры кластеров упорядоченной фазы $D0_3$ (L_{coh}), определенные по методу Шеррера, и температура образования кластеров $D0_3$ при охлаждении. Ошибка параметра элементарной ячейки составляет $\pm 0.001\text{ \AA}$, величины L_{coh} определены с ошибкой около $30\text{ \AA}$. Объемная доля фазы $A1$ не превышает 1%

Состав	1	$a, \text{\AA}$	$L_{\text{coh}}, \text{\AA}$	2	$a, \text{\AA}$	$L_{\text{coh}}, \text{\AA}$	$T, ^\circ\text{C}$
$\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$	$A2$	2.905		$A2 + D0_3 + A1$	2.904	290	460
+ $\text{Dy}_{0.10}$	$A2$	2.906		$A2 + D0_3 + A1$	2.903	230	500
+ $\text{Er}_{0.20}$	$A2$	2.906		$A2 + D0_3 + A1$	2.904	310	470
+ $\text{Yb}_{0.10}$	$A2$	2.906		$A2 + D0_3 + A1$	2.904	290	480
+ $\text{Tb}_{0.15}$	$A2 + D0_3 + A1$	2.904	70	$A2 + D0_3 + A1$	2.906	330	500
+ $(\text{Dy}, \text{Tb})_{0.1}$	$A2 + D0_3$	2.904	60	$A2 + D0_3 + A1$	2.905	250	460

пиков. Из зависимостей интенсивностей сверхструктурных дифракционных пиков достаточно точно определяются температуры исчезновения при нагреве и появления при охлаждении кластеров упорядоченной фазы $D0_3$. В сплавах $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$, $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}\text{Er}_{0.2}$ и $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}\text{Yb}_{0.1}$ кластеры фазы $D0_3$ отсутствовали в исходном состоянии, но

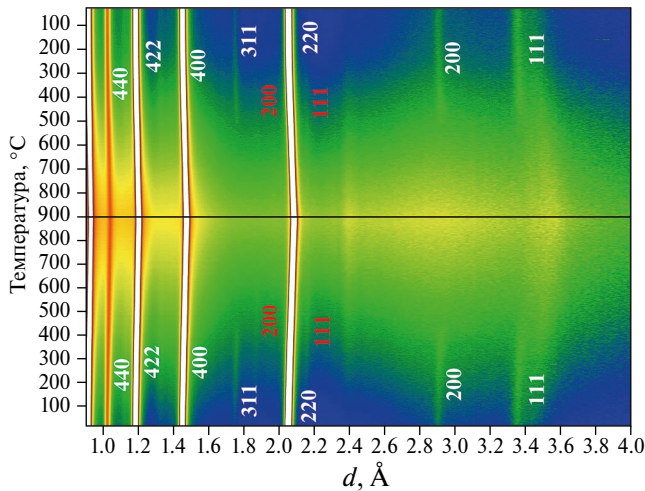


Рис. 6. Дифракционные спектры сплава $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}\text{Dy}_{0.1}$, измеренные в ходе его повторного нагрева до 900°C ($+2^\circ\text{C}/\text{мин}$) и последующего охлаждения до КТ ($-2^\circ\text{C}/\text{мин}$). Ось температуры — снизу вверх, ось межплоскостных расстояний — слева направо. Исходное состояние сплава — фаза $A2$, при охлаждении в матрице фазы $A2$ образовались кластеры упорядоченной фазы $D0_3$ и в незначительном количестве присутствует $A1$. Индексы Миллера пиков, принадлежащих фазам $A2$ и $D0_3$, приведены для ячейки $D0_3$. Время измерения одного спектра — 1 мин, всего $2D$ -карта содержит около 900 спектров.

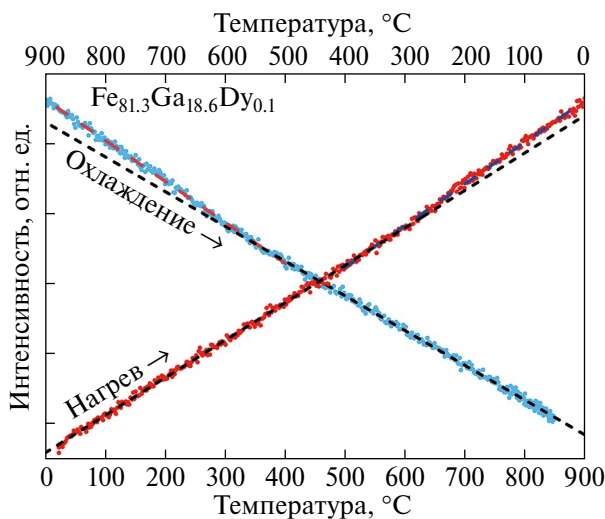


Рис. 7. Зависимость от температуры диффузного фона, усредненного по интервалу $d = (2.6\text{--}2.8) \text{ \AA}$, измеренного в ходе нагрева и охлаждения сплава $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}\text{Dy}_{0.1}$. Изменение наклона зависимости коррелирует с формированием кластеров упорядоченной фазы $D0_3$.

образовывались в ходе первого нагрева [6]. Как при этом изменяются интенсивности основных и сверхструктурных пиков можно судить по рис. 8. Видно, что интенсивность основного пика слабо зависит от степени упорядоченности структуры, и в целом ее поведение определяется температурной зависимостью фактора Дебая–Валлера.

Имеющиеся нерегулярности (особенно заметные при первом нагреве) коррелируют с появлением или исчезновением упорядоченных кластеров и связаны с экстинкционными эффектами. А именно, увеличение экстинкции при упорядочении структуры и ее уменьшение при переходе в неупорядоченное состояние приводят к уменьшению или увеличению интенсивности сильных пиков. Для сравнения аналогичные температурные зависимости для $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}\text{Dy}_{0.1}$ показаны на рис. 9. Характерный провал интенсивности, сопровождающийся последующим ее скачкообразным увеличением, присутствует и для этого сплава в диапазоне $(320\text{--}450)^\circ\text{C}$, хотя явного появления сверхструктурных пиков в этом случае не наблюдается. Однако изменения интенсивностей основных пиков явно указывают на происходящий в этом диапазоне температур процесс формирования кластеров упорядоченной фазы $D0_3$, который, однако, не приводит к установлению в них дальнего порядка.

В бинарных сплавах, помимо поведения интенсивностей сверхструктурных пиков, о переходах порядок–беспорядок можно судить по зависимости параметров элементарной ячейки (атомного объема) от температуры [18].

Пример характерного S -образного изменения параметра ячейки сплава $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ при появлении или исчезновении упорядоченных кластеров

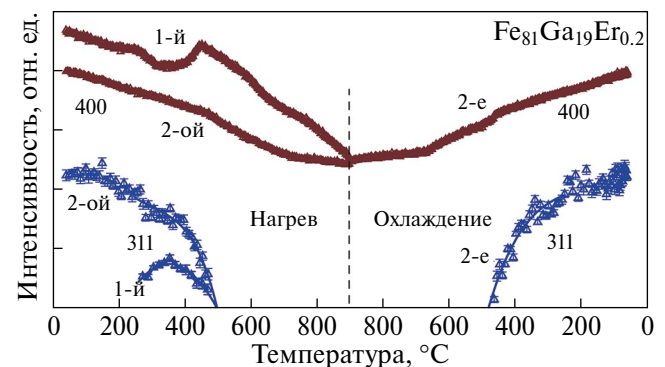


Рис. 8. Зависимости от температуры интенсивностей основного (400) и сверхструктурного (311) дифракционных пиков фазы $D0_3$ сплава $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}\text{Er}_{0.2}$ при его двух нагревах (до 900°C) и охлаждениях. Показаны зависимости для 1-го и 2-го нагревов и 2-го охлаждения (1-й, 2-ой). Зависимости для 1-го охлаждения не показаны, так как они практически идентичны 2-му охлаждению. Шкалы интенсивностей для основного и сверхструктурного пиков разные.

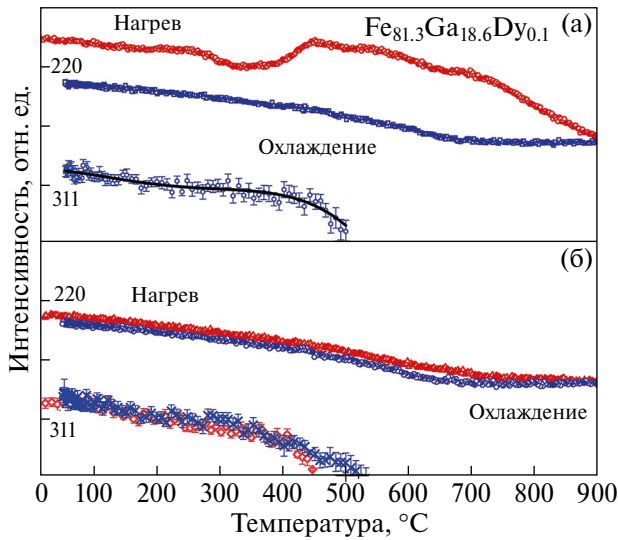


Рис. 9. Зависимости от температуры интенсивностей основного (220) и сверхструктурного (311) дифракционных пиков сплава $\text{Fe}_{81.3}\text{Ga}_{18.6}\text{Dy}_{0.1}$ при его первых (а) и вторых (б) нагревах и охлаждениях. Шкалы интенсивностей для основных и сверхструктурных пиков разные.

приведен на рис. 10. Вне области этих переходов наблюдается линейное изменение параметра с практически одинаковыми коэффициентами теплового расширения (сжатия) $\beta = (\Delta a/a)/\Delta T \approx \pm 1.6 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, что лишь незначительно (на $\sim 30\%$)

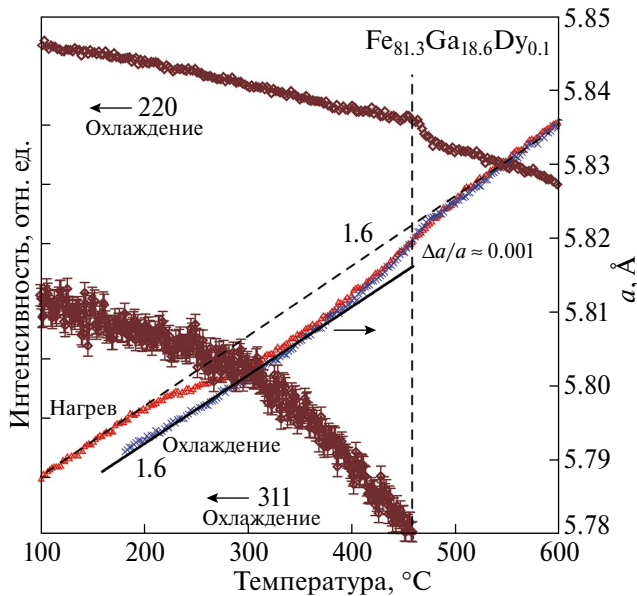


Рис. 10. Зависимость от температуры параметра элементарной ячейки (правая шкала) сплава $\text{Fe}_{81.3}\text{Ga}_{18.6}\text{Dy}_{0.1}$ при его нагреве и последующем охлаждении и интенсивностей основного (220) и сверхструктурного (311) пиков (левая шкала) в ходе охлаждения (переход $A2 \rightarrow A2 + D0_3$). Наклонные линии — описание экспериментальных точек линейной функцией в некотором интервале температур. Цифрами указан температурный коэффициент линейного расширения (в ед. 10^{-5} 1/K).

больше, чем у литого железа. Условный “скачок” параметра при этом составляет $\Delta a/a \approx 1 \cdot 10^{-3}$. Ранее уже отмечалось [18], что поведение параметра кристаллической решетки является более чувствительным индикатором перехода, чем интенсивности сверхструктурных пиков. Для сплава $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ это проявляется в том, что при первом нагреве образца сплава в литом состоянии явных признаков сверхструктурных пиков не появляется. В то же время, в зависимости $a(T)$ хорошо видно отклонение от линейного роста в интервале температур $(200 \div 500)^\circ\text{C}$. Аналогичное S-образное поведение $a(T)$ наблюдается и для всех составов сплавов, содержащих RE-элемент, а также для других типов сплавов, например для $\text{Fe}_{73}\text{Al}_{27}$, в котором оно сопровождается появлением сверхструктурных пиков [19].

Степень упорядочения и объемная доля кластеров $D0_3$ -фазы. Для количественной оценки объемной доли кластеров следует учесть, что для ТОФ-дифрактометра при отсутствии текстурных эффектов, интенсивность сверхструктурных (I_S) и основных (I_F) пиков есть:

$$I_S \sim \Phi(d)V_S\xi^2(T)j_{hkl}L_{hkl}|F_S|^2;$$

$$I_F \sim \Phi(d)V_Fj_{hkl}L_{hkl}|F_F|^2, \quad (1)$$

где $\Phi(d)$ — эффективный спектр нейтронов для межплоскостного расстояния d , V_S и V_F — доли объема образца, занятого упорядоченной фазой и матрицей соответственно, $\xi(T)$ — зависящая от температуры степень упорядочения структуры, $0 \leq \xi(T) \leq 1$, j_{hkl} — фактор повторяемости, L_{hkl} — фактор Лоренца ($L_{hkl} \sim d_{hkl}^4$ для ТОФ-дифрактометра), (hkl) — индексы Миллера конкретного пика, F_S и F_F — структурные факторы. Правильно упорядоченные фазы $D0_3$ и $m-D0_3$ возможны только для стехиометрического состава $\text{Fe}_{12}\text{Ga}_4 = \text{Fe}_{75}\text{Ga}_{25}$ с четырьмя формульными единицами в элементарной ячейке.

Для такого состава сплава структурные факторы основных, F_F , и сверхструктурных, F_S , пиков для обеих фаз $D0_3$ и $m-D0_3$ определяются выражениями:

$$F_F = 4(3b_{Fe} + b_{Ga}), \quad F_S = 4(b_{Fe} - b_{Ga}), \quad (2)$$

где $b_{Fe} = 0.945$, $b_{Ga} = 0.729$ — нейтронные когерентные длины рассеяния (величины b в единицах 10^{-12} см). Отношение I_S/I_F позволяет определить отношение $V_S\xi^2(T)/V_F$, поскольку все другие множители известны. Делая далее какие-то предположения о степени упорядочения, можно определить долю объема, занимаемую кластерами упорядоченной фазы. Для исключения влияния текстуры, расчеты такого рода следует делать для порядков отражения, например, для 200 и 400.

Еще одним важным фактором является экстинкционное ослабление интенсивностей основных дифракционных пиков. Оценка величины коэффициента экстинкции, $y_{\text{ext}}(d)$, была получена из сравнения интенсивностей нескольких порядков отражения (220 с 440, 400 с 800, 422 с 844 и т. д.). Сильная зависимость коэффициента экстинкции от межплоскостного расстояния позволяет считать, что для вторых порядков влияние экстинкции незначительно, и получить, таким образом, оценку y_{ext} для первых порядков. Такое сравнение было выполнено по спектрам высокого разрешения и установлено, что для корректного сравнения интенсивностей пиков 200 и 400 надо $I(400)$ увеличить в 1.4 раза. С учетом этого фактора для сплава состава $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}(\text{Dy}, \text{Tb})_{0.1}$ экспериментальные значения отношения $I(200)/I(400)$ есть 0.025 до нагрева и 0.031 после охлаждения. Поскольку раздельное определение величин V_s и ξ из дифракционных данных невозможно, то для определения доли объема образца, занятого кластерами фазы $D0_3$, приходится предполагать ту или иную степень упорядочения ее структуры и наоборот. Для оценок будем считать $\xi = 1$ (основания для этого будут рассмотрены в разделе Обсуждение) и тогда, учитывая величины структурных факторов и отношение факторов Лоренца $L_{200}/L_{400} = 16$, для отношения V_s/V_F получаем величины 0.42 и 0.52 до нагрева и после охлаждения, соответственно. Учитывая, что $V_s + V_F = 1$, получаем окончательно для доли объема образца, занимаемого фазой $D0_3$: $V_s = 0.30$ до нагрева и $V_s = 0.34$ после охлаждения. Ошибка определения этих величин составляет примерно ± 0.06 , т. е. их различие входит в величину ошибки. Тем не менее некоторое увеличение V_s может означать повышение концентрации Ga в кластерах в направлении Fe_3Ga состава за счет диффузионных процессов при нагреве. Для других изученных составов получены примерно такие же цифры. Поскольку V_s заведомо не превышает единицу, то минимальная степень упорядочения структуры в кластерах составляет около $0.3^{1/2} = 0.55$.

О вариации размеров кластеров фазы $D0_3$ в ходе нагрева-охлаждения образца можно судить по зависимостям ширин сверхструктурных пиков от температуры. Вклад в ширину дифракционного пика, связанный с размером области когерентного рассеяния (L_{coh}), определяется формулой $\Delta W \sim 1/L_{\text{coh}}$ и при $L_{\text{coh}} < 400 \text{ \AA}$ является заметным для пиков, измеренных в режиме среднего разрешения. Для сплава $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}\text{Er}_{0.2}$ соответствующие зависимости для процессов второго нагрева и последующего охлаждения показаны на рис. 11. Видно, что значимых изменений ширины пика 311 ни при нагреве, ни при охлаждении не происходит. Превышение ширины пика над вкладом от

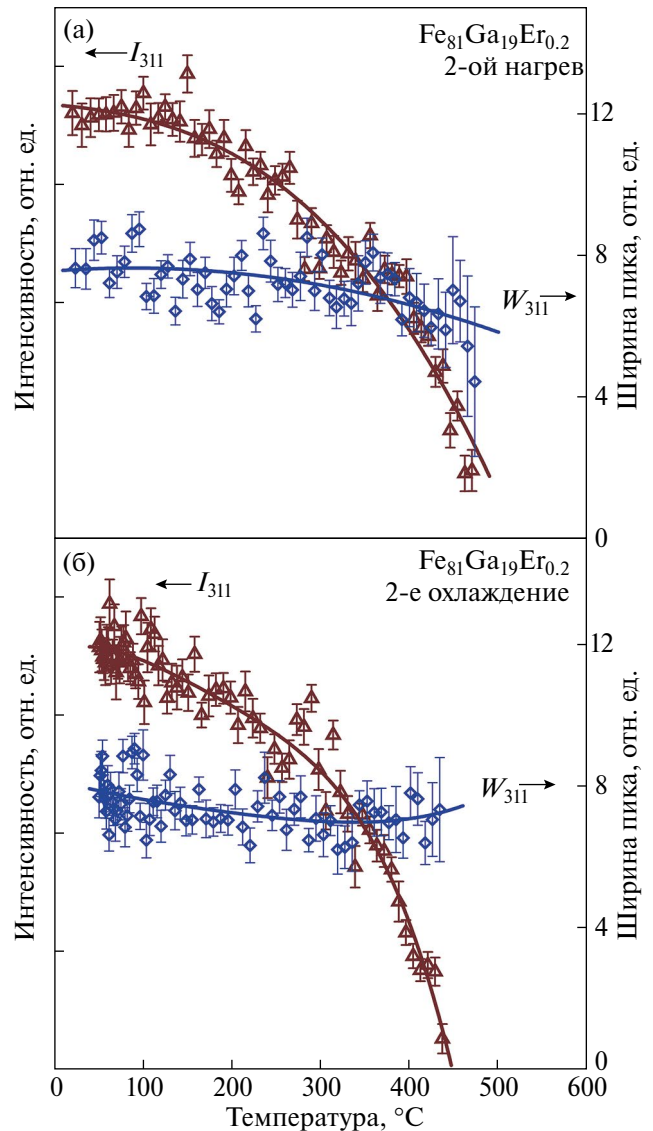


Рис. 11. Зависимость от температуры интенсивности сверхструктурного (311) пика (левая шкала) и его ширины (правая шкала) сплава $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}\text{Er}_{0.2}$ при его втором нагреве (а) и последующем охлаждении (б). Разбросы, указанные у точек, — статистические. Линии показаны для наглядности.

функции разрешения соответствует размеру кластеров $L_{\text{coh}} \approx 300 \text{ \AA}$, который лишь незначительно изменяется с температурой. Это наблюдение свидетельствует о том, что изменения интенсивностей сверхструктурных пиков, также показанные на рис. 11, в основном определяются не долей объема, занимаемого кластерами фазы $D0_3$, а степенью упорядочения их структуры. Для составов с другими RE-элементами получены полностью аналогичные зависимости.

Оценка объемной доли m - $D0_3$ -фазы. Явных признаков сверхструктурных пиков, которые можно было бы отнести к модифицированной фазе m - $D0_3$, ни в одном из измеренных спектров обнаружено не было. Типичный вид спектра в об-

ласти больших d_{hkl} , где должны располагаться наиболее интенсивные пики 011 и 211 этой фазы, показан на рис. 12. Хорошо видны слабые сверхструктурные пики 111, 200 и 311 фазы $D0_3$ и пики 111 и 200 фазы $A1$, но в местах расположения пиков 011 и 211 фазы $m-D0_3$ ничего, кроме флуктуаций фона, не наблюдается. Для стандартной статистики Пуассона флуктуации фона со средним значением I_b составляют $\Delta I_b = \pm D_b^{1/2} = 2 I_b^{1/2}$, где D_b – дисперсия распределения отсчетов.

Из простого анализа следует, что дифракционный пик можно наблюдать, если его амплитуда удовлетворяет условию: $A_p > 2\Delta I_b$, т. е. в 2 раза превышает флуктуации фона. Но, поскольку пики фазы $m-D0_3$ отсутствуют, то может быть получена только верхняя оценка величины амплитуды. Предполагая, что профили сверхструктурных пиков фаз $D0_3$ и $m-D0_3$ примерно одинаковы, по амплитуде пиков можно оценить их интенсивность и, используя далее формулы (1), получить ограничение сверху для фактора Q_S .

Из расчета по известной структурной модели следует, что величины структурных факторов фазы $m-D0_3$ такие же, как у $D0_3$, т. е. определяются формулами (2), но из-за нарушения кубической симметрии число эквивалентных наборов индексов Миллера уменьшается. Например, для $\{110\}$ в $m-D0_3$ только 4 из 12 эквивалентных наборов имеют $F_S \neq 0$, т. е. множитель j_{hkl} в (1) уменьшается в 3 раза. Учитывая все перечисленные факторы, используя известный уровень фона и экспериментальные значения интенсивностей сверхструктурных пиков фазы $D0_3$, получено, что фактор $Q_S = V_S \xi^2$ для $m-D0_3$ не превышает 10 % в сравнении с таким же фактором для $D0_3$, т. е.

$Q_S(m-D0_3) < 0.1 \cdot Q_S(D0_3)$. С учетом полученной выше оценки объемной доли фазы $D0_3$ можно заключить, что доля фазы $m-D0_3$ заведомо меньше 3 % от объема образца.

ОБСУЖДЕНИЕ

Из приведенных данных следует, что легирование Fe–Ga-сплавов с ~19 ат.% Ga редкоземельным элементом в количестве на уровне $0.1 \div 0.2$ ат.% не вносит каких-либо принципиальных изменений в процессы структурных перестроек, происходящих при медленных нагревах и охлаждениях сплава. В целом, они протекают одинаково как в исходном $Fe_{81}Ga_{19}$ сплаве, так и в его легированных микроколичествами RE-элементов (Dy, Er, Tb, Yb) аналогах.

Исходное литое структурное состояние сплавов – неупорядоченная фаза $A2$. Исключением являются составы с Tb, в которых уже в исходном состоянии присутствуют кластеры упорядоченной фазы $D0_3$ с характерными размерами около 60 Å. Это различие, может определяться тем, что в составах с Tb реальное содержание Ga несколько больше, чем в других составах. В исходном состоянии сплавов с другими RE-элементами упорядочение по типу $D0_3$ тоже присутствует, но в виде областей ближнего порядка, не приводящего к появлению дифракционных пиков. В ходе первого медленного нагрева до 900 °C в этих областях может происходить частичное упорядочение структуры, и, например, в сплаве $Fe_{81}Ga_{19}Er_{0.2}$ в диапазоне температур $\approx (200 \div 500)^\circ C$ в дифракционных спектрах присутствуют слабые сверхструктурные пики, т. е. в матрице $A2$ формируются кластеры $D0_3$ (рис. 8). При $T > 500^\circ C$ никаких других структурных фаз, кроме $A2$ и небольшой примеси $A1$, в сплавах с ~19 ат.% Ga не наблюдается. При охлаждении во всех сплавах при температуре близкой к 480 °C кластеры фазы $D0_3$ возникают вновь (их размеры указаны в табл. 1), интенсивность связанных с ними сверхструктурных пиков и, соответственно, фактор $Q_S = V_S \xi^2$, характеризующий объем образца, занимаемый кластерами, и степень упорядочения структуры в них, плавно растут вплоть до КТ.

Из дифракционных данных отдельное определение величин V_S и ξ невозможно, и для определения доли объема образца, занятого фазой $D0_3$, приходится задавать ту или иную степень упорядочения ее структуры. Из рис. 11 видно, что зависимости от температуры интенсивностей сверхструктурных дифракционных пиков при понижении температуры до комнатной выходят на насыщение. Поскольку размеры кла-

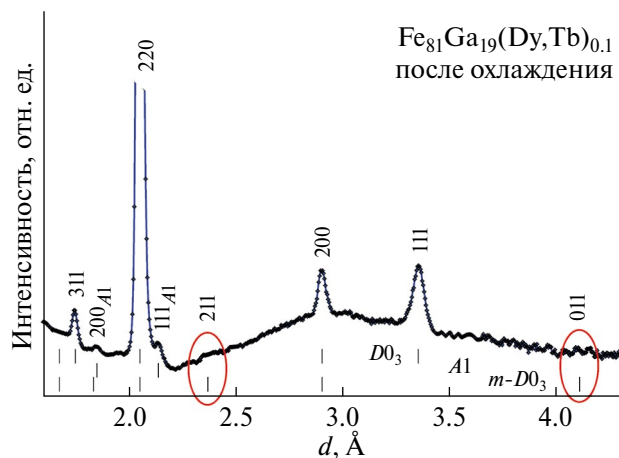


Рис. 12. Нейтронный дифракционный спектр сплава $Fe_{81}Ga_{19}(Dy, Tb)_{0.1}$, измеренный в области больших d_{hkl} после охлаждения сплава. Масштаб по оси ординат увеличен. Присутствуют основные и сверхструктурные пики фазы $D0_3$ (111, 200, 220, 311) и пики фазы $A1$ (111, 200). Пики фазы $m-D0_3$ (110, 211) в отмеченных интервалах d_{hkl} отсутствуют.

стеров при этом изменяются незначительно, то можно предполагать, что степень упорядочения их структуры при охлаждении изменяется от нуля при $T \approx 450^\circ\text{C}$ до величины близкой к единице при КТ. С учетом полученной оценки на фактор Q_s , получаем, что $V_s \approx 0.32 \pm 0.06$ при КТ.

Признаками присутствия в сплаве фазы $m\text{-}D0_3$ могут быть наличие принадлежащих только ей сверхструктурных пиков (011, 211 и т. д.) и характерное расщепление профилей основных дифракционных пиков. Поскольку ни в одном из изученных сплавов этих признаков не было обнаружено, то была сделана попытка оценить возможную долю фазы $m\text{-}D0_3$ в образцах с помощью анализа флуктуаций фона в нейтронограммах. Из сравнения уровня фона с интенсивностями сверхструктурных пиков фазы $D0_3$ и из оценки доли объема, занимаемого кластерами $D0_3$, следует, что если фаза $m\text{-}D0_3$ и присутствует в образцах (как это отмечалось в ряде ТЕМ-исследований [4, 5, 7]), то она занимает не более 3 % их объема.

Полученные оценки объемных долей справедливы для правильно упорядоченных фаз $D0_3$ и $m\text{-}D0_3$, что возможно только в случае стехиометрического состава $\text{Fe}_{12}\text{Ga}_4$. Изученные в настоящей работе сплавы $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}\text{-RE}$ близки к составу $\text{Fe}_{13}\text{Ga}_3$, в котором “лишний” атом Fe замещает один из атомов Ga. В принципе, возможны два варианта его расположения – статистическое по четырем позициям (8c) в пр. гр. $Fm\bar{3}m$ или упорядоченное в одной из этих позиций. В первом случае эффект учитывается изменением длины когерентного рассеяния атомов Ga с 0.729 до $0.783 \cdot 10^{-12}$ см, что приводит к некоторому уменьшению контраста, т. е. уменьшению интенсивностей сверхструктурных пиков. Во втором случае в объеме образца возникают структурно упорядоченные области с таким же, как у $D0_3$, параметром ячейки ($a \approx 5.82 \text{ \AA}$), дифракционные спектры которых содержат сверхструктурные пики с любым набором индексов Миллера и несколько уменьшенной интенсивностью, по сравнению с интенсивностью соответствующих пиков сплава $\text{Fe}_{12}\text{Ga}_4$. В частности, в дифракционных спектрах от этих областей должны наблюдаться пики с индексами Миллера 100, 210 и т. д., разрешенные в примитивной группе симметрии $Pm\bar{3}m$. Ни в одном из измеренных нами нейтронных дифракционных спектров таких пиков не наблюдалось. Но они были зарегистрированы в дифракционных данных, полученных на одном из наиболее светосильных синхротронных спектрометров ID28 (источник ESRF, Гренобль) [20]. Однако в этой работе была рассмотрена и другая возможная интерпретация полученных данных.

ВЫВОДЫ

Методом *in situ* дифракции нейтронов в режиме реального времени получена детальная информация о фазовых превращениях в ряде сплавов $(\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19})_{1-x}\text{RE}_x$ ($\text{RE} = \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tb}, \text{Yb}$) в диапазоне температур от комнатной до 900°C . Установлено, что в сплавах с ~ 19 ат.% Ga и $x \leq 0.2$ ат.% структурные перестройки протекают одинаково как в исходном $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ сплаве, так и в его легированных микроколичествами RE-элементов аналогах.

Исходное литое состояние всех сплавов, кроме содержащих Tb, представляет собой неупорядоченную матрицу (фаза A2) с областями ближнего порядка по типу $D0_3$. В сплавах с Tb уже в исходном состоянии присутствуют упорядоченные $D0_3$ -кластеры с характерными размерами на уровне $60 \text{ \AA}$.

Медленный нагрев и последующее охлаждение сплавов (скорость $\pm 2^\circ\text{C}/\text{мин}$) приводит к формированию кластеров фазы $D0_3$ с размерами в диапазоне $(200 \div 300) \text{ \AA}$. Температура их формирования при охлаждении примерно одинакова для всех составов сплавов, а именно, около 480°C . Из анализа ширины сверхструктурных дифракционных пиков следует, что размеры и объемная доля кластеров (~ 0.3 от объема образца) слабо зависят от температуры. Наоборот, степень упорядочения структуры кластеров изменяется с температурой по закону, характерному для фазовых переходов 2-го рода, она близка к единице при КТ и падает до нуля вблизи температуры перехода.

Поиски структурного упорядочения, соответствующего фазе $m\text{-}D0_3$, не привели к положительному результату. Из анализа уровня флуктуаций фона в областях возможного расположения дифракционных пиков этой фазы удалось получить верхнюю оценку ее объемной доли. Оказалось, что она не превышает 3 % от объема образца.

Авторы благодарят А. Мохамеда за помощь в подготовке образцов для исследований. Нейтронные дифракционные эксперименты проведены на нейтронном источнике ИБР-2 (ОИЯИ, Дубна). Работа выполнена при финансовой поддержке проекта “Жас ғалым” ИРН AP14971722 (А.М. Балагуров и Б. Мухаметулы) и РНФ, проект 22–42–04404.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Summers E.M., Lograsso T.A., Wun-Fogle M.J. Magnetostriiction of binary and ternary Fe–Ga alloys // Mater. Sci. 2007. V. 42. P. 9582–9594.
2. He Y., Jiang C., Wu W., Wang B., Duan H., Wang H., Zhang T., Wang J., Liu J., Zhang Z., Stamenov P., Coey J.M.D., Xu H. Giant heterogeneous magneto-

- striction in Fe–Ga alloys: Effect of trace element doping // *Acta Mater.* 2016. V. 109. P. 177–186.
3. Emdadi A., Palacheva V.V., Balagurov A.M., Bobrikov I.A., Cheverikin V.V., Cifre J., Golovin I.S. Tb-dependent phase transitions in Fe–Ga functional alloys // *Intermetallics*. 2018. V. 93. P. 55–62.
 4. Jin T., Wang H., Golovin I.S., Jiang C. Microstructure investigation on magnetostrictive $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ and $(\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x)_{99.8}\text{Tb}_{0.2}$ alloys for $19 \leq x \leq 29$ // *Intermetallics*. 2019. V. 115. P. 106628.
 5. Wu Y., Chen Y., Meng Ch., Wang H., Ke X., Wang J., Liu J., Zhang T., Yu R., Coey J.M. D., Jiang C., Xu H. Multiscale influence of trace Tb addition on the magnetostriction and ductility of <100> oriented directionally solidified Fe–Ga crystals // *Phys. Rev. Mat.* 2019. V. 3. P. 033401.
 6. Golovin I.S., Palacheva V.V., Mohamed A.K., Cifre J., Dubov L.Yu., Samoylova N.Yu., Balagurov A.M. Mechanical spectroscopy of atomic ordering in Fe–(16–21) Ga–RE alloy // *J. Alloy and Comp.* 2021. V. 864. P. 158819.
 7. Jin T., Wang H., Chen Y., Li T., Wang J., Jiang C. Evolution of nanoheterogeneities and correlative influence on magnetostriction in FeGa-based magnetostrictive alloys // *Mater. Characteriz.* 2022. V. 186. P. 111780.
 8. Adelani M.O., Olive-Méndez S.F., Espinosa-Magaña F., Aquino J.A.M., Grijalva-Castillo M.C. Structural, magnetic and electronic properties of Fe–Ga–Tbx ($0 \leq x \leq 1.85$) alloys: Density-functional theory study // *J. Alloys Comp.* 2021. V. 857. P. 157540.
 9. Головин И.С., Палачева В.В., Мохамед А.К., Балагуров А.М. Структура и свойства Fe–Ga сплавов – перспективных материалов для электроники // *ФММ*. 2020. Т. 121. С. 937–980.
 10. Sumnikov S.V., Bobrikov I.A., Golovin I.S., Balagurov A.M. Bulk vs. surface structural phases in Fe–alloy // *J. Alloys and Comp.* 2022. V. 928. P. 167116.
 11. Liu H., Wang Y., Dong L., Wang H., Zhang Y., Zhang Z., Tan W. Structure and magnetic properties of Fe–Ga ribbons doped by Sn // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2021. V. 32. P. 745–751.
 12. Dai Z., Zhou C., Guo C., Cao K., Zhang R., Chang T., Matsushita Y., Murtaza A., Tian F., Zuo W., Zhang Y., Yang S., Song X. Giant enhancement of magnetostriction in Pt doped FeGa ribbons // *Appl. Phys. Lett.* 2023. V. 123. P. 082402.
 13. Zhang C., Gou J., Yang J., Ma T., Sun L., Sun G., Tian O., Yan G., Chen L., Zhang P., Liu Y. Nanoheterogeneity response in large-magnetostriction Fe–Ga alloys: An in-situ magnetic small-angle neutron scattering study // *Acta Mater.* 2022. V. 225. P. 117594.
 14. Черненко Ю.П., Ершов Н.В., Лукина В.А. Влияние отжига в ферромагнитном состоянии на структуру сплава железа с 18 ат.% галлия // *ФТТ*. 2019. Т. 61. С. 12–21.
 15. Balagurov A.M., Golovin I.S., Bobrikov I.A., Palacheva V.V., Sumnikov S.V., Zlokazov V.B. Comparative study of structural phase transitions in bulk and powdered Fe-27Ga alloy by real-time neutron thermodiffraction // *J. Appl. Cryst.* 2017. V. 50. P. 198–210.
 16. Lograsso T.A., Ross A.R., Schlagel D.L., Clark A.E., Wun-Fogle M. Structural transformation in quenched Fe–Ga alloys // *J. Alloy. Comp.* 2003. V. 350. P. 95–101.
 17. Balagurov A.M. Scientific reviews: high-resolution Fourier diffraction at the IBR-2 reactor // *Neutron News*. 2005. V. 16. P. 8–12.
 18. Balagurov A.M., Bobrikov I.A., Sumnikov S.V., Golovin I.S. Coherent cluster ordering in Fe–xAl and Fe–xGa alloys // *J. Alloy and Comp.* 2021. V. 895. P. 162540.
 19. Балагуров А.М., Бобриков И.А., Головин И.С. Эффекты упорядочения в Fe–xAl сплавах // *Письма в ЖЭТФ*. 2019. Т. 110(9). С. 584–590.
 20. Balagurov A.M., Chernyshov D.Yu., Bosak A.A., Bobrikov I.A., Sumnikov S.V., Golovin I.S. In-grain phase separation and structural ordering in Fe–Ga alloys seen from reciprocal space // *Intermetallics*. 2021. V. 128. P. 107016.

ORDER-DISORDER PHASE TRANSITIONS IN $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ -RE ALLOYS (RE = Dy, Er, Tb, Yb) ACCORDING TO NEUTRON DIFFRACTION DATA

A. M. Balagurov^{1,2}, B. Yerzhanov^{1,*}, B. Mukhametuly^{1,3,4}, N. Yu. Samoylova¹,
V. V. Palacheva^{1,2}, S. V. Sumnikov^{1,2}, I. S. Golovin^{1,2}

¹Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia

²National Research Technological University “MISiS”, Moscow, 119049 Russia

³Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, 050040 Kazakhstan

⁴Institute of Nuclear Physics of the Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan, Almaty, 050032 Kazakhstan

*e-mail: bekarys@jinr.ru

New data on the phase compositions and structural transformations in a number of $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ alloys doped with trace amount (≤ 0.2 at.%) of rare earth elements are presented. The data are obtained in neutron diffraction experiments performed with high resolution and in continuous temperature scanning mode when heated to 900 °C and subsequent cooling. It has been established that structural rearrangements proceed in a generally identical manner both in the original $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ alloy and in its doped analogues. Slow heating and subsequent

cooling of the alloys (rate $\pm 2^\circ\text{C}/\text{min}$) leads to the formation of clusters of the $D0_3$ phase with sizes in the range (200–300) Å in the matrix of the disordered $A2$ phase. The sizes and volume fraction of clusters (~ 0.3 of the sample volume) weakly depend on the specific composition. The degree of ordering of the clusters atomic structure changes with temperature according to a second-order phase transition and is close to unity at room temperature. The search for structural ordering corresponding to the modified $D0_3$ phase, discovered in a number of electron diffraction studies, did not lead to a positive result.

Keywords: Fe–Ga alloys, rare earth elements, structural phase transitions, neutron diffraction, magnetostriction

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.74'71'871

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ И СТРУКТУРЫ БЫСТРОЗАКАЛЁННОГО ФЕРРОМАГНИТНОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Mn–Al–Ga

© 2024 г. А. С. Фортун^{а,*}, Т. А. Морозова^а, Д. Ю. Карпенков^а, М. В. Горшенков^а

^а Национальный исследовательский технологический университет МИСИС,
Ленинский просп., 4, Москва, 119049 Россия

* e-mail: fortuna.as@misis.ru

Поступила в редакцию 04.09.2023 г.

После доработки 10.11.2023 г.

Принята к публикации 23.11.2023 г.

Методом спиннингования были получены быстрозакалённые ленты состава $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{36}\text{Ga}_9$. В исходном закалённом состоянии ленты имели двухфазную структуру ϵ и γ_2 -фаз. Установлено, что при нагреве сплав претерпевает ряд фазовых превращений, включающих в себя выделение равновесной фазы β -Mn и последующее её растворение, выделение ферромагнитной τ -фазы как из ϵ , так и из γ_2 -фаз. Наибольшего количества τ -фазы удалось получить в результате отжига при температуре 700 °С в течение 20 минут. Работа описывает как фазовый состав, получаемый в результате отжигов при различных температурах, так и особенности микроструктуры, изучаемой методами электронной микроскопии.

Ключевые слова: MnAl, магнитотвердые материалы, микроструктура, фазовые превращения, быстрая закалка

DOI: 10.31857/S0015323024020128, **EDN:** YONXSS

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы Mn (51–59 % ат.) – Al (49–41 % ат.) проявляют ферромагнитные свойства при формировании метастабильной τ -фазы (структурный тип $L1_0$, пространственная группа $P4/mmm$) [1]. Данная фаза может быть получена двумя способами: 1) закалкой из области высокотемпературной ϵ -фазы (структурный тип $A3$, пространственная группа $R\bar{6}_3/mmc$ [2]), 2) охлаждением из той же области с контролируемой скоростью (около 10 град/с) [3]. Диаграмма фазового равновесия двойной системы Mn–Al представлена в [2]. Достоинствами сплавов τ -MnAl являются низкая стоимость компонентов сплава и малая плотность при относительно высоком уровне магнитотвёрдых свойств: удельный магнитный момент насыщения 161 А м²/кг, константа одноосной магнитной кристаллической анизотропии $K_u \approx 1.525 \cdot 10^6$ Дж/м³ [4]. Теоретическое значение максимального энергетического произведения $(BH)_{\max}$ для данных сплавов составляет около 100 кДж/м³ [4], однако экспериментально к настоящему моменту удалось достичь только 56.5 кДж/м³ на порошковых образцах после механического измельчения [5]. На массивных образцах максимальный уровень достигнутых свойств составляет около 49 кДж/м³ [6].

Одним из основных недостатков данного материала является термодинамическая нестабильность ферромагнитной фазы. В результате при обработках сплава для получения оптимальной структуры (с точки зрения магнитотвёрдых свойств), зачастую включающих в себя нагрев и существенную деформацию, происходит распад ферромагнитной фазы на смесь равновесных фаз. Этими фазами являются γ_2 : область гомогенности при содержании Mn ≈ 31 –50 %, структурный тип $D8_{10}$, пространственная группа $R3m$ [2], и твёрдый раствор на основе решётки β -Mn: Mn > 60 %, структурный тип $A13$, пространственная группа $P4_132$ [2], далее обозначаемый как (β -Mn). Для повышения стабильности ферромагнитной фазы сплав часто легируют углеродом. Однако это приводит к падению температуры Кюри на 70–90 °С [7, 8], а также существенному снижению пластичности [9]. Оба этих фактора также затрудняют обработку ферромагнитного сплава. Поэтому ведутся поиски иного легирующего элемента, повышающего термодинамическую стабильность фазы. В работах [10, 11] было показано, что при добавлении небольшого количества галлия (менее 9 %) удается значительно повысить термодинамическую стабильность τ -фазы. Следующим шагом исследования является поиск способа

обработки сплава τ -MnAl, легированного Ga, для достижения высокого уровня магнитных гистерезисных свойств.

Перспективным методом получения и обработки сплава τ -MnAl является быстрая закалка, так как она позволяет получать мелкое зерно (1–2 мкм, что сопоставимо с размером однодоменности ≈ 770 нм). Кроме того, в работах [12, 13] было продемонстрировано, что при внесении таких легирующих элементов как V и Co возможно получать τ -фазу непосредственно в результате быстрой заковки. Однако исследование быстро закалённых лент, легированных Ga в указанном диапазоне концентраций (менее 9%), ещё не проводили.

Цель данной работы — установление влияния быстрой заковки на фазовое равновесие и структуру ферромагнитного сплава системы Mn–Al, легированного Ga.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Сплав состава (в % ат.) Mn – 55, Al – 36, Ga – 9 был получен методом индукционной плавки чистых компонентов в атмосфере инертного газа. Быструю закалку осуществляли методом спиннингования расплава из кварцевого тигля на медное быстровращающееся колесо. Для получения лент была использована линейная скорость вращения медного колеса 10 м/с. Полученные ленты имели размеры: ширина 3.0 ± 0.2 мм, толщина 50 ± 10 мкм. Проверка состава лент методом микрорентгеноспектрального анализа показала состав (в % ат.): Mn – 54.9%, Al – 36.3%, Ga – 8.8%, что близко к номинальному. Отжижки проводили из исходного закалённого состояния при различных температурах в интервале 400–720 °C в течение 20 мин в печах сопротивления в атмосфере воздуха. Окисление образцов происходило в тонком поверхностном слое, наличие которого не влияло на результаты рентгеноструктурных исследований. Изучение структуры проводили методами рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-4 с использованием монохроматизированного Cu K α -излучения, растровой (РЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии на микроскопах Vega 3 Tescan и Jeol JEM-1400 соответственно. Перед исследованием на дифрактометре ленты измельчали в порошок в агатовой ступке. Обработка спектров рентгеновской дифракции, а именно определение объёмных долей фаз, а также параметров решёток, выполнена методом Ритвельда в пакете программ PHAN% [14], ошибка определения состава фаз составляла 5% от полученного значения объёмной доли фазы. Модельные спектры, использованные для подгоночного рас-

чета экспериментальных спектров, рассчитывали с заполнением правильных систем точек фаз в соответствии с приблизительным химическим составом этих фаз, определённым методом микрорентгеноспектрального анализа. Образцы для электронной микроскопии готовили электрополировкой и ионным травлением. Анализ температур фазовых превращений проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на установке NETZSCH STA 449 F3 Jupiter (нагрев со скоростью 10 град/мин, корундовый тигель, атмосфера аргона).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, в структуре исходных быстро закалённых лент присутствуют две фазы: γ_2 и ϵ в количестве 57.6 и 42.4% (рис. 1) соответственно. Аппроксимация методом Ритвельда показала содержание искомой ферромагнитной фазы на уровне менее 1%. Дополнительно проведённое исследование быстро закалённых лент близкого состава, полученных при линейной скорости вращения колеса 40 м/с (исследование которых в рамках данной работы далее не проводили), показало, что количественное соотношение фаз меняется: 46.3 и 53.7 для γ_2 и ϵ -фазы, соответственно. Т.е. при повышении скорости заковки увеличивается доля ϵ -фазы.

Микроструктура исходной закалённой ленты представляет собой зёрна ϵ -фазы, окружённые γ_2 -фазой. Области γ_2 -фазы содержат большое количество плоских дефектов (вероятно, двойников). Исходя из полученного изображения

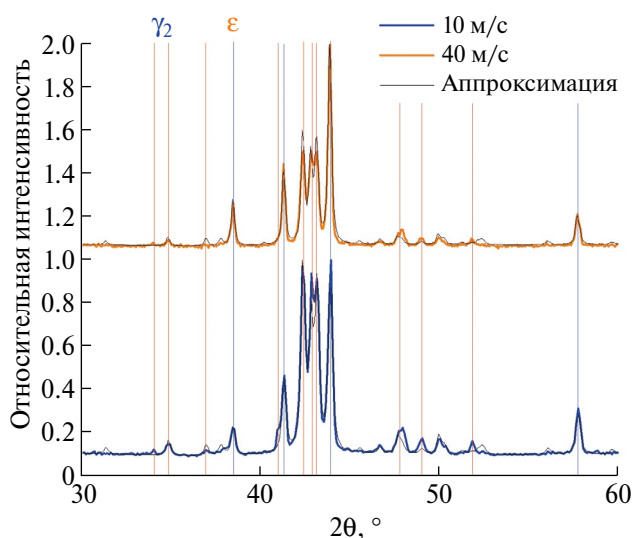


Рис. 1. Спектры рентгеновской дифракции лент, закалённых с различной линейной скоростью вращения медного колеса. Линии γ_2 -фазы обозначены красным, линии ϵ -фазы — синим.

микроструктуры, до конца не понятно, происходит ли образование γ_2 -фазы напрямую из расплава, т. е. происходит ли одновременное формирование двух фаз при кристаллизации (γ_2 - и ϵ -фазы), или γ_2 -фаза образуется из ϵ -фазы в результате фазового перехода, протекающего в процессе быстрой закалки.

Следует отметить, что в настоящий момент отсутствует тройная диаграмма состояния Mn–Al–Ga, что затрудняет анализ данных. Однако, исходя из морфологии образующихся фаз – кристаллиты ϵ -фазы, окружённые γ_2 -фазой, – можно предположить, что ϵ -фаза кристаллизуется первой, после чего вокруг неё кристаллизуется γ_2 -фаза. Области ϵ -фазы демонстрируют наличие неоднородного “крапчатого” контраста. На электронограмме такой области (рис. 2г), выявляются слабые диффузно-размытые рефлексы, расположенные на середине вектора обратной решетки (1 1–2 0) ϵ -фазы. Формирование таких рефлексов возможно при образовании упорядоченной ϵ' -фазы (структурный тип B19, пространственная группа *Pmmn*), связанной с матрицей ϵ -фазы ориентационным соотношением [15]. Ранее было показано [16], что в системе Mn–Al–C в быстрозакалённых лентах области ϵ' -фазы составляют 10–40 нм, что объясняет наблюдаемый крапчатый контраст. Согласно [15], при упорядочении возможно образование одновременно трёх вариантов ϵ' -фазы относительно ϵ -фазы. На электронограмме показана одна из трёх возможных ориентировок ϵ' относительно ϵ . Для двух других ориентировок оси зон составят [3 9–2] и [9 3–2]. В работе [16] показано, что ϵ' -фаза является прекурсором для образования τ -фазы, которое про-

исходит по сдвиговому механизму. Исследование поперечного шлифа лент (зафиксированных при помощи эпоксидной смолы) на РЭМ выявило, что по толщине ленты в направлении от контактной (обращённой к колесу во время закалки) поверхности ленты к внешней происходит укрупнение элементов микроструктуры (областей ϵ и γ_2 -фаз), но качественно фазовый состав ленты по толщине ленты не изменяется.

Для анализа температур фазовых превращений в быстрозакалённых лентах была проведена дифференциальная сканирующая калориметрия. Нагрев образцов осуществляли дважды. ДСК-кривые нагрева и охлаждения приведены на рис. 3. На кривой повторного нагрева в интервале температур от 20 до 750 °C отсутствовали какие-либо эффекты, поэтому она была использована в качестве базовой линии для выделения тепловых эффектов на кривой первичного нагрева. Разность тепловых потоков кривых первого и повторного нагрева показана на вставке рис. 3. Анализ выявил наличие нескольких тепловых эффектов в следующих интервалах температур:

- 1) 250–400 °C – экзотермическое;
- 2) 400–500 °C – эндотермическое;
- 3) 500–600 °C – экзотермическое;
- 4) 600–700 °C – экзотермическое;

5) эффекты превращений, протекающих при температурах выше 700 °C, наблюдаются на обеих кривых, поэтому с наибольшей вероятностью отвечают распаду τ -фазы на равновесные γ_2 и (β -Mn). Этот процесс является диффузионным, и при данной температуре идет довольно медленно, полный распад может занимать несколько часов [11], поэтому в процессе измерения он протекает частично.

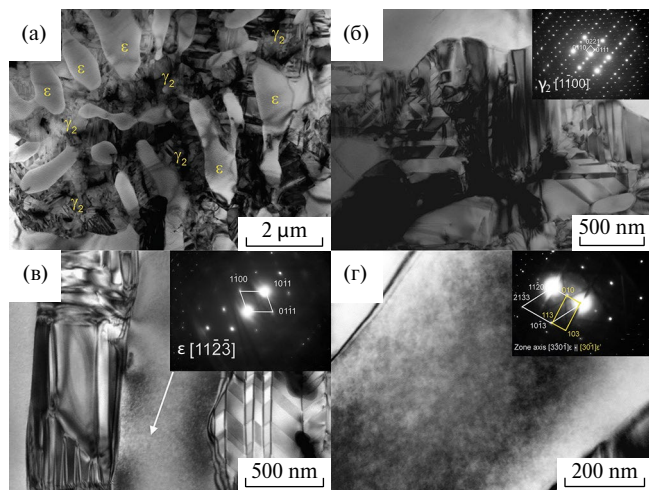


Рис. 2. Микроструктура быстрозакалённой ленты (линейная скорость колеса 10 м/с): а) общий вид; б) область γ_2 -фазы; в) область ϵ -фазы; г) область ϵ -фазы с заметным “крапчатым” контрастом от ϵ' -фазы. Для каждой из областей на вставках приведены соответствующие электронограммы.

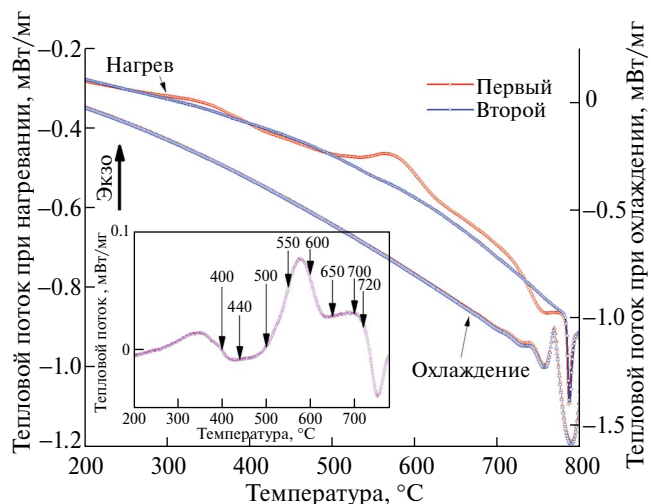


Рис. 3. Зависимость теплового потока от температуры для быстрозакалённой ленты, полученная методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Нагрев и охлаждение образца производили дважды.

Из-за наложения различных тепловых эффектов установить точные границы начала превращений затруднительно, поэтому интервалы указаны приблизительно.

Для установления природы превращений была проведена серия отжигов. Температуры отжигов выбирали на основании ДСК-кривой (показаны стрелками на вставке рис. 3). Спектры, полученные методом рентгеновской дифракции, приведены на рис. 4.

Отжиг при температуре 400 °C привёл к увеличению доли γ_2 фазы в сплаве до 74.3 % и, соответственно, к уменьшению доли ϵ до 25.7 % (рис. 5). Вероятно, при отжиге реализуется превращение $\epsilon \rightarrow \gamma_2$, что является аргументом в пользу предположения протекания такого же превращения при закалке. На фазовой диаграмме двойной системы Mn-Al такое превращение отсутствует и ранее в двойных сплавах τ -MnAl, даже в неравновесных условиях, не наблюдали. Полного превращения ϵ в γ_2 не происходит, лента не переходит в однофаз-

ное состояние. Присутствие искомой ферромагнитной фазы не обнаружено.

Образец, отожжённый при 440 °C, имел следующий фазовый состав: γ_2 —79.0 %, ϵ — 15.3 % и τ — 5.7 %. Присутствие τ -фазы в образце подтверждается откликом ленты на внешнее магнитное поле. Доля γ_2 -фазы при повышении температуры отжига от 400 до 440 °C остаётся неизменной в пределах ошибки.

Таким образом, при повышении температуры отжига не происходит дальнейший переход $\epsilon \rightarrow \gamma_2$, но начинается превращение $\epsilon \rightarrow \tau$. В данном случае происходит формирование τ -фазы, которую авторы работы [10] обозначили как $L1_0$ (ϵ).

Следующий отжиг был проведён при температуре 500 °C. При этом наблюдали увеличение содержания ферромагнитной τ -фазы до 21.8 %, доли остальных фаз составили γ_2 —66.3 %, (β -Mn) — 11.9 %. Следовательно, в диапазоне температур 440–500 °C завершается превращение $\epsilon \rightarrow \tau$ и начинается следующее превращение: $\gamma_2 \rightarrow \tau$.

В результате отжига лент при 550 °C доля τ -фазы увеличилась до 53.1 % при сопутствующем уменьшении доли γ_2 до 20.0 %. Однако при этом также возрастает доля (β -Mn) до 26.9 %. Следовательно, при температуре 500 °C и выше реализуется два параллельных процесса: 1) $\gamma_2 \rightarrow \tau$ с образованием второй ферромагнитной фазы $L1_0$ (γ_2), отличающейся от $L1_0$ (ϵ) фазой-прекурсором, и 2) $\tau \rightarrow (\beta$ -Mn), причём, следуя работе [10], можно предположить, что происходит распад фазы $L1_0$ (ϵ), которая является термодинамически менее стабильной, чем τ образующаяся из γ_2 ($L1_0$ (γ_2)).

В работе [11] на массивном образце сплава $Mn_{55}Al_{38.57}Ga_{6.43}$ показано, что изотермический отжиг при температуре 700 °C приводит к появлению частиц (β -Mn) в количестве, достаточном

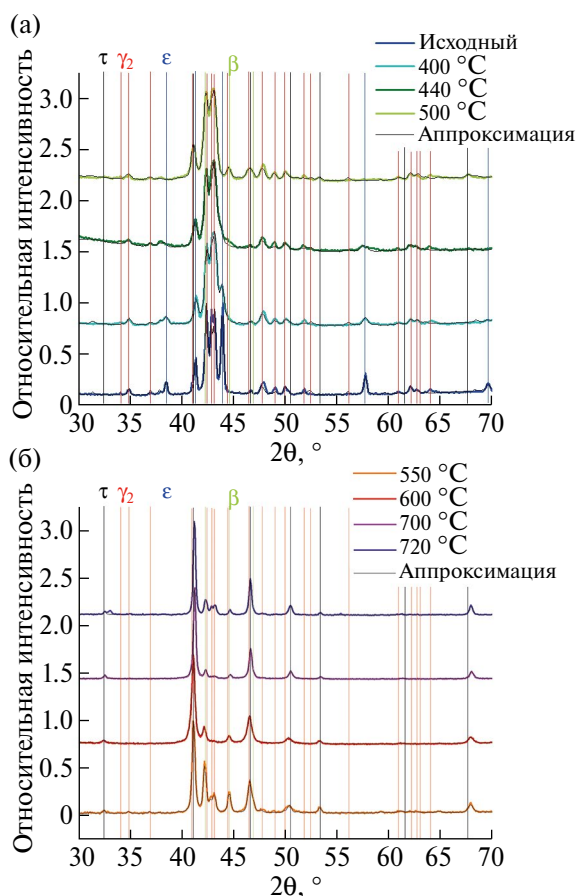


Рис. 4. Спектры рентгеновской дифракции закалённой и отожжённых при различных температурах лент (продолжительность отжига 20 мин). На экспериментальные спектры наложены аппроксимирующие спектры, полученные методом Ритвельда. Линии γ_2 -фазы обозначены красным, линии ϵ -фазы — синим, τ -фазы — чёрным, (β -Mn) — зелёным.

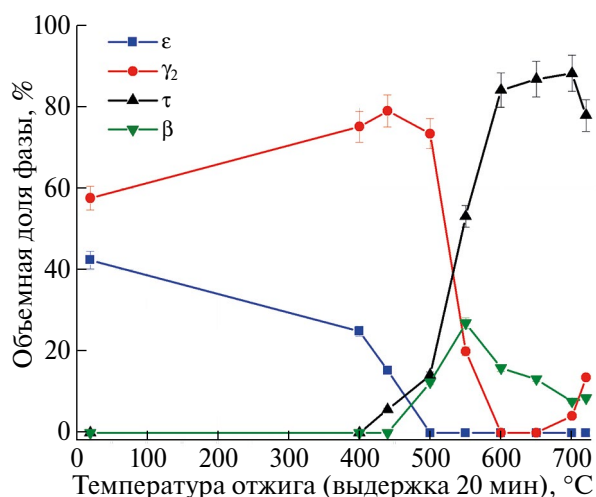


Рис. 5. Зависимости объёмных долей фаз, содержащихся в быстрозакалённой ленте, в зависимости от температуры отжига.

для появления линий на рентгенограмме только после 4 часов отжига. В настоящей работе на быстрозакаленных лентах наблюдается формирование большого количества данной фазы при более низких температурах и меньшей продолжительности отжига. Это является следствием большей протяжённости межзёренных границ, а также более высокой концентрации точечных дефектов, фиксирующихся в материале в результате закалки из расплава. В исследованиях [17, 18] было продемонстрировано, что границы зёрен являются наиболее вероятным местом зарождения фазы (β -Mn).

Отжиг при температуре 600°C привёл к формированию следующего фазового состава: τ — 84.1 %, (β -Mn) — 15.9 %. То есть на данном этапе превращение $\gamma_2 \rightarrow \tau$ завершается. При повышении температуры отжига до 650°C наблюдается следующий процесс: доля (β -Mn) сокращается до 13.2 % (остальное τ -фаза).

Повышение температуры отжига до 700°C приводит к дальнейшему сокращению содержания (β -Mn) до 7.7 %, однако в спектре снова появляются линии γ_2 -фазы (4.1 %). Таким образом, при температурах выше 600°C реализуется растворение (β -Mn) в решётке τ -фазы. В системе Mn–Al-фаза (β -Mn) является стабильной при изученных температурах. Отсюда следует, что её свободная энергия должна быть ниже, чем свободная энергия метастабильной τ -фазы. Следовательно, растворение (β -Mn) при увеличении содержания τ -фазы в сплаве, легированном галлием, косвенно свидетельствует о повышении термодинамической стабильности ферромагнитной фазы за счёт легирования. При температуре отжига 700°C в данной работе достигается максимум содержания τ -фазы: 88.2 %.

Повышение температуры отжига до 720°C приводит к незначительному увеличению доли γ_2 относительно предыдущего образца. Следовательно, при температурах выше 700°C начинается распад τ -фазы на равновесные составляющие.

Анализ параметров решётки τ -фазы показал следующее. После отжига при температуре 440°C параметры решётки τ -фазы составили $a = 2.786 \text{ \AA}$, $c = 3.524 \text{ \AA}$, отношение параметров $c/a = 1.265$. Проведение исследования данной ленты методом РЭМ в сигнале отражённых электронов показало наличие малых тёмных областей внутри исходной ϵ -фазы (рис. 6). Тёмный оттенок указывает на то, что эти области обеднены по элементам с большим атомным номером (в данном случае, по Mn или Ga). Обеднение τ -фазы по этим элементам приводит к уменьшению степени тетрагональности решётки, что согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа. Авторы работы [11] отмечают отличия состава фаз $L1_0 (\epsilon)$ и $L1_0 (\gamma_2)$ по

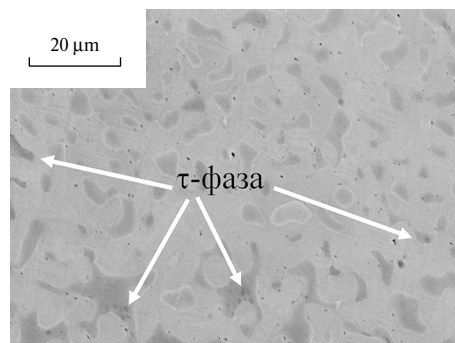


Рис. 6. Микроструктура быстрозакалённой ленты, отожжённой при 440°C в течение 20 мин. Изображение получено в сигнале отражённых электронов.

содержанию Mn. Однако в настоящем исследовании достоверно установить состав τ -фазы после отжига при 440°C методом микрорентгеноспектрального анализа не представлялось возможным ввиду малого размера областей.

Параметры решётки τ -фазы после отжига при температуре 500°C составили $a = 2.771 \text{ \AA}$, $c = 3.583 \text{ \AA}$, $c/a = 1.293$. После отжига при температуре 720°C — $a = 2.761 \text{ \AA}$, $c = 3.621 \text{ \AA}$, отношение параметров $c/a = 1.311$. Таким образом, повышение температуры отжига приводит к заметному увеличению параметра c и возрастанию отношения c/a . Такое изменение объясняется тем, что, как следует из рентгенофазового анализа, при температуре выше 500°C начинается распад фазы $L1_0 (\epsilon)$ с образованием (β -Mn). При этом возрастает доля фазы $L1_0 (\gamma_2)$, имеющей большую степень тетрагональности решётки, чем $L1_0 (\epsilon)$ за счёт иного химического состава (разница состава двух $L1_0$ показана в [11]). Так как при получении спектров не удалось разрешить отдельно пики $L1_0 (\gamma_2)$ и $L1_0 (\epsilon)$ (как это было сделано в [10]), то изменение соотношения фаз с близкими параметрами решётки выглядит как смещение центров тяжести линий. Следует отметить, что изменения отношения параметров может быть обусловлено также повышением степени упорядочения при повышении температуры отжига.

Следует отметить, что существенного изменения параметров решёток других фаз обнаружено не было.

Лента, отожжённая при температуре 700°C была также изучена методом ПЭМ (рис. 7). На рисунке показано светлопольное изображение зёрна τ -фазы, электронограмма этого зерна, а также серия темнопольных изображений в различных отражениях. В зёрнах τ -фазы выявляется полосчатый контраст, а на электронограммах в рефлексах τ -фазы наблюдаются тяжи в направлении, перпендикулярном этой полосчатости. При этом тяжи на рефлексе 000 отсутствовали. Образование таких тяжей обусловлено наличием внутренних напря-

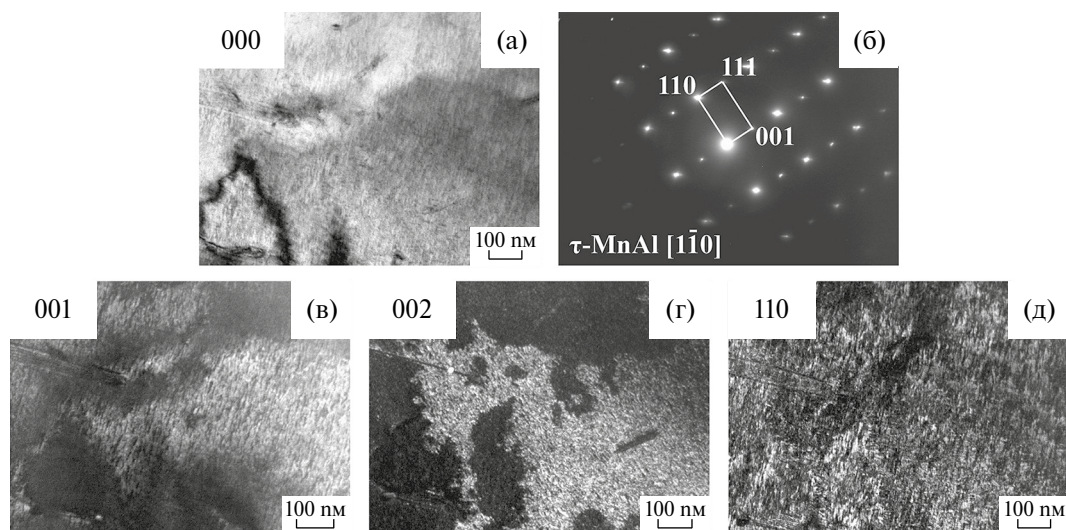


Рис. 7. Микроструктура τ -фазы ленты, отожжённой при 700 °С 20 мин: светлопольное (000) (а) и темнопольные (001) (в), (002) (г), (110) (д) изображения, обозначения изображений соответствуют рефлексам на электронограмме (б).

жений, которые в рассматриваемом случае могут быть обусловлены концентрационной неоднородностью. С учётом того, что в образце после отжига при 700 °С наблюдается образование γ_2 -фазы, можно предположить, что описанный контраст обусловлен началом распада τ -фазы по ячеистому механизму. Однако ячеистый распад, как правило, начинается на границах зёрен. В нашем же случае контраст наблюдается во всём теле зерна.

ВЫВОДЫ

Ленты состава $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{36}\text{Ga}_9$ после быстрой закалки методом спиннингования при линейной скорости вращения медного колеса 10 м/с состояли из двух фаз: ϵ и γ_2 . Повышение линейной скорости вращения до 40 м/с привело к увеличению доли γ_2 -фазы. Наибольшее количество τ -фазы в данной работе (88.2 % об.) удалось получить после отжига при температуре 700 °С в течение 20 мин.

При нагреве быстрозакалённый сплав претерпевает следующую последовательность фазовых превращений: 1) до 400 °С: $\epsilon \rightarrow \gamma_2$, 2) в диапазоне 400–500 °С: $\epsilon \rightarrow L1_0$ (ϵ), 3) 500–600 °С: $\gamma_2 \rightarrow L1_0$ (γ_2), 4) 500–600 °С: $L1_0$ (ϵ) $\rightarrow \beta$, 5) 600–700 °С: растворение (β -Mn), 6) выше 700 °С: распад τ -фазы. Наблюдаемая в данной работе последовательность фазовых превращений отличается от описанной в работе [10] для массивных образцов. Это объясняется, в частности, иным исходным фазовым состоянием, обусловленным различной скоростью закалки, а также большей протяжённостью межзёренных границ, повышающей диффузионную подвижность элементов. Растворение фазы (β -Mn) в интервале температур 600–700 °С при увеличении объёмной доли τ -фазы свидетель-

ствует о более высокой термодинамической стабильности ферромагнитной фазы, легированной галлием, по сравнению с фазой, формирующейся в двойном сплаве.

Не выясненными на данный момент являются механизмы фазовых превращений $\epsilon \rightarrow \gamma_2$ и $\gamma_2 \rightarrow L1_0$ (γ_2). Также не выявлена природа контраста, наблюдаемого при помощи ПЭМ в зёрнах τ -фазы в результате отжига при температуре 700 °С. Всё это является предметом будущего исследования.

Исследование проведено при поддержке Российского научного фонда (проект № 23–13–00161 <https://rscf.ru/project/23-13-00161/>, Национальный исследовательский технологический университет МИСИС).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kono H. On the Ferromagnetic Phase in Manganese-Aluminum System // J. Phys. Soc. Japan. 1958. V. 13. P. 1444–1451.
2. Liu X.J., Ohnuma I., Kainuma R., Ishida K. Thermodynamic Assessment of the Aluminum-Manganese (Al-Mn) Binary Phase Diagram // J. Phase Equilibria. 1999. V. 20. P. 45–56.
3. Кекало И.Б., Самарин Б.А. Физическое металловедение прецизионных сплавов. Сплавы с особыми магнитными свойствами. М.: Металлургия, 1989. 467 с.
4. Park J.H., Hong Y.K., Bae S., Lee J.J., Jalli J., Abo G.S., Neveu N., Kim S.G., Choi C.J., Lee J.G. Saturation magnetization and crystalline anisotropy calculations for MnAl permanent magnet // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. 09A731. P. 1–3.

5. Fang H., Kontos S., Ångström J., Cedervall J., Svendlindh P., Gunnarsson K., Sahlberg M. Directly obtained τ -phase MnAl, a high performance magnetic material for permanent magnets // *J. Solid State Chem.* 2016. V. 237. P. 300–306.
6. Feng L., Freudenberger J., Mix T., Nialsch K., Woodcock T.G. Rare-earth-free MnAl–C–Ni permanent magnets produced by extrusion of powder milled from bulk // *Acta Mater.* 2020. V. 199. P. 155–168.
7. Pareti L., Bolzoni F., Leccabue F., Ermakov A.E. Magnetic anisotropy of MnAl and MnAlC permanent magnet materials // *J. Appl. Phys.* 1986. V. 59. P. 3824–3828.
8. Zhao S., Wu Y., Zhang C., Wang J., Fu Z., Zhang R., Jiang C. Stabilization of τ -phase in carbon-doped MnAl magnetic alloys // *J. Alloys Compounds.* 2018. V. 755. P. 257–264.
9. Sakka Y., Nakamura M., Hoshimoto K. Rapid quenching and properties of hard magnetic materials in MnAl–X (X = Ti, Cu, Ni, C, B) systems // *J. Mater. Sci.* 1989. V. 24. P. 4331–4338.
10. Mix T., Bittner F., Müller K.-H., Schultz L., Woodcock T.G. Alloying with a few atomic percent of Ga makes MnAl thermodynamically stable // *Acta Mater.* 2017. V. 128. P. 160–165.
11. Mix T., Woodcock T.G. Advanced thermal stability investigations of the Mn–Al–Ga system // *Results Mater.* 2020. V. 5. 100068. P. 1–4.
12. Xiang Z., Deng B., Xiang Z., Wang X., Cui E., Yu L., Song Y., Lu W. Nanocrystalline MnAlV rare-earth-free Permanent Magnetic Alloys with Improved Magnetization and Thermal Stability // *Intermetallics.* 2020. V. 116. 106638. P. 1–6.
13. Xiang Z., Song Y., Deng B., Cui E., Yu L., Lu W. Enhanced formation and improved thermal stability of ferromagnetic τ phase in nanocrystalline Mn55Al45 alloys by Co addition // *J. Alloys and Compounds.* 2019. V. 783. P. 416–422.
14. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов // *МиТОМ.* 2000. 8. С. 16–19.
15. Wiezorek J.M.K., Kulovits A.K., Yanar C., Soffa W.A. Grain Boundary Mediated Displacive–Diffusional Formation of s-Phase MnAl // *Metal. Mater. Trans. A.* 2011. V. 42A. P. 594–604.
16. Jia Y., Ding H., Wu Y., Wang J., Wu H., Ma T., Zhao S., Skokov K.P., Aubert A., Maccari F., Gutfleisch O., Xu Y., Niu J., Qiao B., Zhao S., Jiang C. On the $\epsilon \rightarrow \tau$ phase transformation and twinning in L10–MnAl alloys // *Acta Mater.* 2022. V. 232. 117892. P. 1–17.
17. Bittner F., Schultz L., Woodcock T.G. The role of the interface distribution in the decomposition of metastable L10–Mn54Al46 // *J. Alloys Compounds.* 2017. V. 727. P. 1095–1099.
18. Palanisamy D., Raabe D., Gault B. On the compositional partitioning during phase transformation in a binary ferromagnetic MnAl alloy // *Acta Mater.* 2019. V. 174. P. 227–236.

FEATURES OF PHASE COMPOSITION AND STRUCTURE OF RAPIDLY QUENCHED FERROMAGNETIC Mn–Al–Ga ALLOY

A.S. Fortuna^{1,*}, T.A. Morozova¹, D. Yu. Karpenkov¹, M.V. Gorshenkov¹

¹ National Research Technological University MISiS, Moscow, 119049 Russia

*e-mail: fortuna.as@mis.ru

Rapidly quenched Mn₅₅Al₃₆Ga₉ ribbons were obtained by the spinning method. In the initial quenched state, the ribbons had a two-phase structure of the ϵ and γ_2 -phases. It has been established that, upon heating, the alloy undergoes a series of phase transformations, including the precipitation of the equilibrium β -Mn phase and its subsequent dissolution, the formation of the ferromagnetic τ -phase from both the ϵ and γ_2 -phases. The largest amount of the τ -phase was obtained by annealing at a temperature of 700 °C for 20 minutes. The work describes both the phase composition obtained as a result of annealing at different temperatures and the features of the microstructure studied by electron microscopy.

Keywords: MnAl, hard magnetic material, microstructure, phase transitions, rapid quenching

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.715

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ, ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ И ТВЕРДОСТЬ СПЛАВА Al–4%Cu–3%Mn, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ЛИТЬЯ В ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЙ КРИСТАЛЛИЗАТОР

© 2024 г. Н. А. Белов^а, С. О. Черкасов^{а, *}, Н. О. Короткова^а, М. М. Мотков^б

^а НИТУ МИСИС, кафедра обработки металлов давлением, Ленинский пр-т, 6, Москва, 119047 Россия

^б Сибирский Федеральный Университет, кафедра электротехники,

Свободный пр-т, 79, Красноярск, 660041 Россия

* e-mail: ch3rkasov@gmail.com

Поступила в редакцию 19.05.2023 г.

После доработки 19.10.2023 г.

Принята к публикации 28.11.2023 г.

С использованием расчетных и экспериментальных методов изучено влияние деформационно-термической обработки на структуру, электросопротивление и твердость сплава Al–4%Cu–3%Mn, полученного методом литья в электромагнитный кристаллизатор. Показано, что при скорости охлаждения более 1000 К/с все количество марганца и половина общего содержания меди растворяются в алюминиевом твердом растворе, что позволяет при последующей деформационно-термической обработке сформировать структуру с максимально возможным количеством дисперсоидов $Al_{20}Cu_2Mn_3$, которая позволяет добиться значительного повышения термостойкости по сравнению с известными сплавами системы Al–Cu–Mn.

Ключевые слова: Al–Cu–Mn, проводниковые сплавы, структура, электромагнитный кристаллизатор

DOI: 10.31857/S0015323024020139, **EDN:** YONNJP

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы отмечается повышенный интерес к термостойким проводниковым сплавам на основе алюминия [1–8]. Их создание представляет собой непростую задачу, поскольку требует достижения заданного комплекса трудно сочетаемых свойств (электрической проводимости, прочности, стойкости к нагревам, а также высокой технологичности). Одной из перспективных систем для создания таких сплавов является система Al–Cu–Mn [8–12]. Марганец, растворенный в алюминиевом твердом растворе (далее (Al)), существенно повышает удельное электрическое сопротивление (далее УЭС) [13–15], однако добавка меди при определенных режимах деформационно-термической обработки позволяет существенно минимизировать это отрицательное влияние. При этом за счет формирования наноразмерных дисперсоидов $Al_{20}Cu_2Mn_3$ возрастают прочностные свойства и термостойкость [11, 12]. Для получения максимального количества таких дисперсоидов необходимо полное вхождение Mn в (Al) в процессе кристаллизации. При использовании традиционных технологий

литья слитков предельная растворимость Mn в (Al) не превышает 2 мас.%, соответственно количество дисперсоидов $Al_{20}Cu_2Mn_3$ не может быть больше ~7 об.% [15]. С другой стороны, известно, что при сверхбыстром затвердевании, например, при литье гранул (ЛГ), растворимость Mn в (Al) может быть значительно увеличена [16–19]. Однако из-за сложности исполнения и высокой стоимости технологии ЛГ не получило широкого применения.

В качестве альтернативы технологиям ЛГ для достижения высоких скоростей затвердевания в ООО “НПЦ Магнитной гидродинамики” предложена и отработана технология получения длинномерных прутковых заготовок алюминиевых сплавов, включающая литье в электромагнитный кристаллизатор (ЭМК) [20–23]. Данная технология, зарегистрированная под торговой маркой ElmaCast (www.elmacast.com), обеспечивает скорости охлаждения литой заготовки, сопоставимые со скоростями, реализуемыми при ЛГ (более 1000 К/с при диаметре заготовки до 10–12 мм). Технология ЭМК была успешно опробована при изготовлении экспериментального алюминиевого сплава Al–3.3%Cu–2.5%Mn–0.5%Zr (здесь

и далее мас.%, если иное не оговорено), который в виде проволоки и холоднокатаных лент показал уникальное сочетание прочности, термостойкости и электропроводности [24]. Благодаря высокой скорости охлаждения все количество марганца (как и циркония) полностью вошло в состав алюминиевого твердого раствора (Al) в процессе кристаллизации.

Добавка циркония способствует повышению термостойкости благодаря формированию наночастиц метастабильной фазы Al_3Zr (L_{12}), однако введение данного металла в количестве более 0.3% требует высокой температуры расплава из-за резкого повышения температуры ликвидуса [3]. Кроме того, диффузия Zr в (Al) при температурах ниже 400 °C настолько низкая, что для полного распада последнего требуются выдержки в сотни часов [24]. В связи с этим представляется целесообразным рассмотреть возможность создания термостойких проводниковых сплавов без циркония (т. е. ограничиться тройной системой Al–Cu–Mn), а для компенсации отсутствия в структуре наночастиц Al_3Zr увеличить концентрацию марганца и, как следствие, дисперсоидов $Al_{20}Cu_2Mn_3$.

Исходя из вышесказанного, была определена цель данной работы, состоявшая в изучении влияния параметров деформационно-термической обработки на структуру, электросопротивление

и твердость сплава системы А–Cu–Mn, содержащего 3% Mn, полученного методом литья в электромагнитный кристаллизатор.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования был экспериментальный сплав (обозначенный 4Cu3Mn), номинальный и фактический состав которого приведен в табл. 1. Данный сплав был приготовлен в производственных условиях ООО “НПЦ Магнитной гидродинамики” в индукционной печи ИАТ емкостью 20 кг на основе алюминия технической чистоты (99.85%). Марганец вводили в чистом виде (Mn99), медь в виде лигатуры AlCu33 при 810–820 °C. Температура литья в электромагнитный кристаллизатор составила 750–760 °C. Из длинномерной прутковой заготовки диаметром 12 мм (полученной методом ЭМК) были вырезаны образцы длиной около 0.5 м (рис. 1а), которые и были подвергнуты деформационно-термической обработке.

Прокатку проводили на вальцах ВЭМ 3М при комнатной температуре, а отжиг в муфельной электропечи SNOL 8.2 согласно режимам, приведенным в табл. 2. Твердость по Виккерсу определяли с помощью твердомера DUROLINE MH-6 согласно ГОСТ 2999–75 при нагрузке 1 кгс и времени выдержки 10 с.

Таблица 1. Химический состав сплава 4Cu3Mn

	Концентрация, мас. %				Al
	Mn	Cu	Fe	Si	
По шихте	3	4	< 0.1	< 0.05	354
Фактический	2.87 ± 0.03	4.05 ± 0.05	0.07 ± 0.02	0.01 ± 0.02	Основа

Таблица 2. Режимы деформационно-термической обработки сплава 4Cu3Mn

Обозначение режима	Параметры режима ¹
F – Литой пруток ЭМК (диаметр ~12 мм), S – холоднокатаные ленты (толщина ~2 мм), полученные из прутка ЭМК	
425S	Лента, полученная по режиму: F→CR(12–8 мм)→T(425 °C, 1 ч/возд.)→CR (8–4 мм)→T(425 °C, 1 ч/возд.)→CR (4–1.8 мм)
350S	Лента, полученная по режиму: F→CR(12–8 мм)→T(350 °C, 1 ч/возд.)→CR (8–4 мм)→T(350 °C, 1 ч/возд.)→CR (4–1.8 мм)
F-250 / 425S-250 / 350S-250	Отжиг прутка и лент при 250 °C, 3 ч
F-300 / 425S-300 / 350S-300	F-250 / 425S-250 / 350S-250 + отжиг при 300 °C, 3 ч
F-350 / 425S-350 / 350S-350	F-300 / 425S-300 / 350S-300 + отжиг при 350 °C, 3 ч
F-400 / 425S-400 / 350S-400	F-350 / 425S-350 / 350S-350 + отжиг при 400 °C, 3 ч
F-450 / 425S-450 / 350S-450	F-400 / 425S-400 / 350S-400 + отжиг при 450 °C, 3 ч
F-500 / 425S-500 / 350S-500	F-450 / 425S-450 / 350S-450 + отжиг при 500 °C, 3 ч
F-550 / 425S-550 / 350S-550	F-500 / 425S-500 / 350S-500 + отжиг при 550 °C, 3 ч

¹ CR – холодная прокатка, T – термообработка.

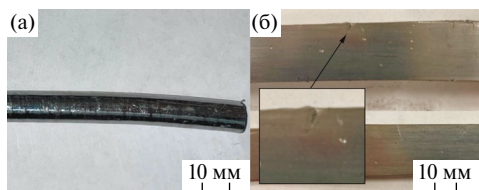


Рис. 1. Исходные прутковые заготовки (а) и холоднокатанные полосы сплава (б).

Удельное электросопротивление (УЭС) рассчитывали как величину, обратную удельной электропроводности (УЭП), которую определяли экспериментально на образцах сплава $4\text{Cu}3\text{Mn}$ методом вихревых токов на приборе ВЭ-26НП, используя в качестве эталона при каждом измерении чистый алюминий (А99).

Микроструктуру литых образцов изучали на световом (СМ) и электронном сканирующем (СЭМ) микроскопах: Axio Observer MAT и TESCAN VEGA 3 соответственно. Микроскоп TESCAN VEGA 3, укомплектованный энергодисперсионной приставкой-микроанализатором OXFORD (MPCA) и программным обеспечением AzTec, также использовали для определения химического состава на микроучастках. Для приготовления шлифов использовали сначала механическую, а затем электролитическую полировку. Последнюю проводили при напряжении 12 В электролите, содержащем 6 частей $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 1 часть HClO_4 и 1 часть глицерина.

Для расчета фазового состава использовали программу Thermo-Calc (база данных TTAL5) [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Концентрация марганца (3%) была выбрана с целью получения в конечной структуре катаной полосы повышенного (по сравнению со сплавом с 2.5% Mn [24]) количества дисперсоидов, исходя из того, что все количество данного элемента в процессе быстрой кристаллизации войдет в состав (Al). Концентрацию меди выбирали по изотермическим сечениям фазо-

вой диаграммы Al–Cu–Mn, рассчитанным при 350 °C (рис. 2а) и 425 °C (рис. 2б), таким образом, чтобы сплав находился в фазовой области $(\text{Al}) + \text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3 + \text{Al}_2\text{Cu}$ вблизи границы с областью $(\text{Al}) + \text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$. Такое положение сплава должно обеспечить максимальное количество дисперсоидов $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ при минимальном содержании Mn в (Al). Первое необходимо для достижения высокой прочности и термостойкости, а второе — для минимально возможного значения УЭС [11, 12, 24]. Это вытекает из того, что марганец, растворенный в (Al), сильно повышает УЭС, вследствие чего в алюминии электротехнического назначения концентрацию этого элемента строго ограничивают [26].

Анализ структуры литого ЭМК-прутка и данные МРСА показали полное растворения Mn в (Al), в то время как концентрация меди составила 1.9 % (т. е. половину от ее содержания в сплаве). Остальная часть меди вошла в состав эвтектических включений фазы Al_2Cu , которые образовались в результате неравновесной кристаллизации в виде прожилок по границам дендритных ячеек (Al). Исходя из размера последних (около 5 мкм), скорость охлаждения при кристаллизации соответствует примерно 10000 К/с [27]. Сформированная литая структура (рис. 3а, б) в достаточной мере согласуется с расчетом неравновесной кристаллизации по модели Sheil-Gulliver, представленной в виде кривых зависимости суммарной доли твердых фаз от температуры (зависимость Q–T, рис. 2в, г) [24, 25]. При медленном охлаждении кристаллизация сплава $4\text{Cu}3\text{Mn}$ должна начаться с появления фазы Al_6Mn при 629 °C, что отражает зависимость, приведенная на рис. 2в. Однако в условиях сверхбыстрого охлаждения, реализуемого в методе ЭМК, образование Mn-содержащих фаз подавляется, а марганец полностью растворяется в (Al). Такой кристаллизации отвечает зависимость, приведенная на рис. 2г. При этом даже сверхбыстрая кристаллизация не позволяет полностью растворить медь в (Al) и избежать формирования эвтектических включений фазы Al_2Cu

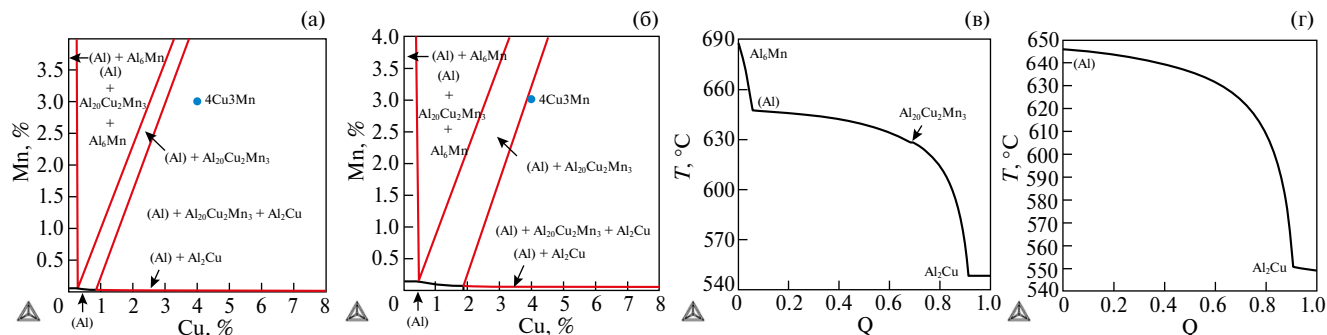


Рис. 2. Расчетные изотермические сечения системы Al–Cu–Mn при 350 °C (а) и 425 °C (б) и кривые неравновесной кристаллизации по модели Sheil-Gulliver (зависимость суммарной доли твердых фаз Q от температуры) (в – все фазы включены в расчет, г – Mn-содержащие фазы исключены).

(рис. 3б), количество которых в литой структуре составляет около 2.5 об. %.

Наличие в микроструктуре хрупких включений фазы Al_2Cu послужило, вероятно, основной причиной недостаточной деформационной пластичности исходного ЭМК-прутка при холодной прокатке, в процессе которой произошло разрушение (рис. 1б). Поэтому были использованы режимы с промежуточными отжигами (табл. 2), что позволило получить годные ленты. Выбор температур отжига был обусловлен результатами предыдущих работ, полученными на сплавах системы $\text{Al}-\text{Cu}-\text{Mn}$ [11, 12, 24]. Из них следует, что распад (Al) , который сопровождается сильным снижением УЭС, наиболее интенсивно протекает в интервале $350-450^\circ\text{C}$. При этом при 450°C происходит заметное разупрочнение. Поэтому в данной работе верхнюю границу для температуры промежуточного отжига снизили до 425°C .

В процессе деформационно-термической обработки часть эвтектических включений фазы Al_2Cu растворилась в (Al) , а оставшиеся включения раздробились и приобрели глобулярную форму (рис. 3в, г). Кроме того, произошло формирование дисперсоидов $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$, что согласуется с изотермическими разрезами, приведенными на рис. 2а, б.

Анализ структуры ЭМК-прутка и лент после отжига показал, что наиболее сильные изменения происходят при температурах выше 400°C . При этом в лентах процессы протекают значительно быстрее. В частности, в литой заготовке после отжига при 450°C остается некоторое количество эвтектических включений (рис. 4а), а при 550°C выявляются только частицы тройного соединения, некоторые из которых достигают 1 мкм (рис. 4г). В лентах после аналогичного отжига структуры качественно одинаковы: струк-

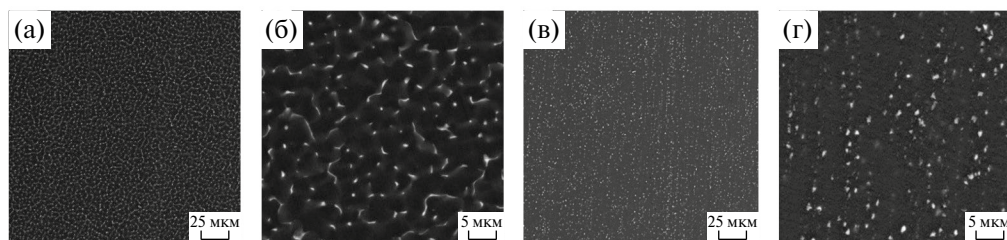


Рис. 3. Структура литой заготовки (а, б) и холоднокатаной ленты (в, г), полученной из литой ЭМК-заготовки по режиму 425S (см. табл. 2).

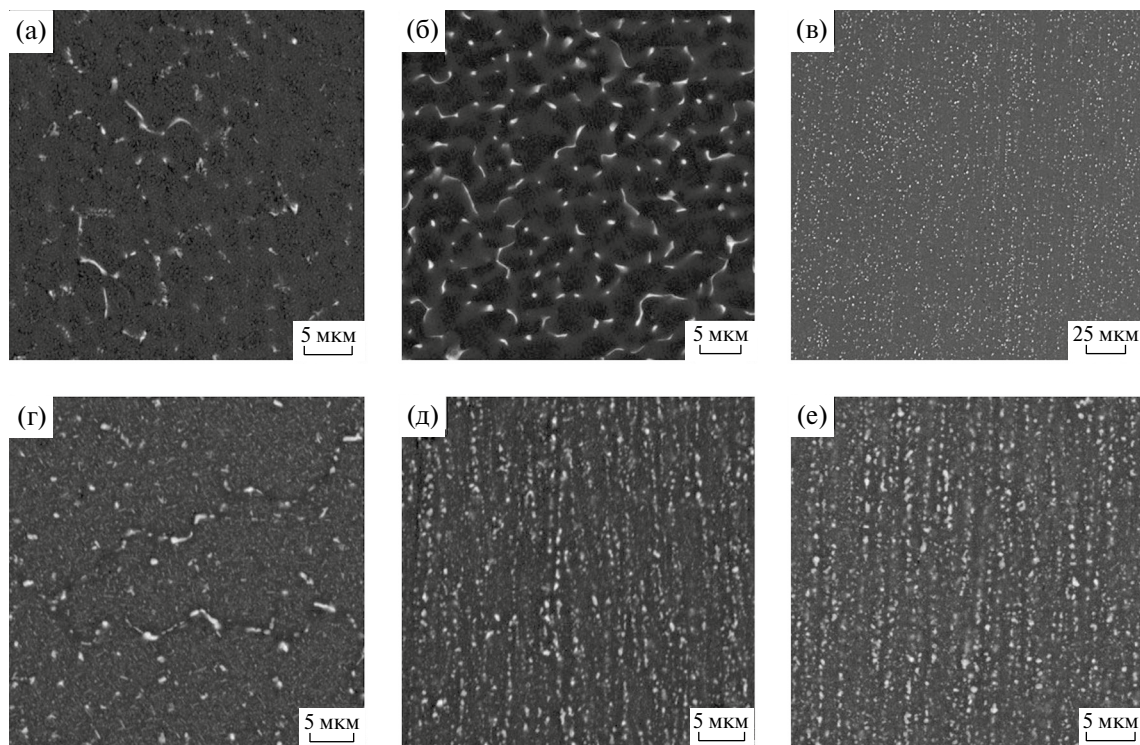


Рис. 4. Структура литой заготовки (а, г), холоднокатанных полос 350S (б, д) и 425S (в, е) после отжига при 450°C (а–в) и 550°C (г–е).

тура представляет собой матрицу с равномерно распределенными дисперсоидами $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ (рис. 4б–в, 4д–е). Идентификация этих дисперсоидов была проведена методами ПЭМ и МРСА в предыдущих работах авторов [11, 24].

Анализ структуры экспериментального сплава методом ПЭМ показывает, что размер дисперсоидов $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ в состоянии 425S–450 (табл. 2) не превышает 100 нм (рис. 4в). Очевидно, что после отжига при более низких температурах этот размер еще меньше.

Формирование дисперсоидов $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ в процессе отжига сопровождается снижением концентрации марганца в (Al) и, как следствие, снижением электросопротивления. В исходном состоянии, когда все количество марганца находится в (Al), значение УЭС очень велико: 131.3 мкОм·мм (т. е. почти в 5 раз больше, чем у чистого алюминия!). Соответствующие значения у лент в исходном состоянии существенно ниже (56.1 и 39.8 мкОм·мм соответственно), поскольку в процессе их получения они были подвергнуты промежуточным отжигам (см. табл. 2). Снижение УЭС под влиянием отжига в литой заготовке проявляется значительно сильнее, чем у лент (рис. 5а). Это обусловлено большей пересыщенностью (Al). Однако, начиная с 450 °С, значения УЭС у всех заготовок практически выравниваются. Это можно объяснить тем, что при таких температурах достигается состояние, близкое к равновесному. Поэтому концентрация Mn в (Al) становится одинаковой независимо от исходного состояния. В пользу этого свидетельствует повышение УЭС с ростом температуры от 450 до 550 °С (рис. 5а), что согласуется с ростом равновесной концентрации Mn в (Al) (согласно расчету с 0.10 до 0.39 %).

Температурные зависимости твердости выглядят менее однозначными, поскольку на это свойство влияют несколько факторов: концентрация Cu и Mn (Al), количество и размер дисперсоидов, а также степень нагартовки в исходном состоянии. Твердость лент одинакова и находится выше

примерно на 30 ± 2 HV, чем у литой заготовки (120 против 90 HV), т. е. степень нагартовки лент можно считать одинаковой (рис. 5б). Однако влияние температуры на твердость различается: лента, подвергнутая промежуточным отжигам при 425 °С (состояние 425S) разупрочняется быстрее, чем лента, подвергнутая отжигам при 350 °С (состояние 350S). Вероятно, это можно объяснить тем, что при более высокой температуре образуются более крупные дисперсоиды $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$, вследствие чего их антирекристаллизационный эффект снижается [9].

После отжига при 400 °С обе ленты имеют одинаковые значения УЭС (38.7 мкОм·мм), но разную твердость (111 и 100 HV в состояниях 350S–400 и 425S–400 соответственно), поэтому режим получения ленты 350S представляется предпочтительным, поскольку он предполагает лучшее сочетание электропроводности, прочности и термостойкости.

Для оценки достижения величиной УЭС предельно возможного теоретического значения использовали модель зависимости этого свойства от структурных параметров, предложенную в работе [24] для холоднокатаных лент сплава $\text{Al}-3.3\% \text{Cu}-2.5\% \text{Mn}-0.5\% \text{Zr}$. Применительно к рассматриваемому сплаву расчетное уравнение для определения УЭС имеет следующий вид:

$$ER = (ER_0 + K_{\text{Mn}} \cdot C_{\text{Mn}} + K_{\text{Cu}} \cdot C_{\text{Cu}}) / Q_{(\text{Al})}, \quad (1)$$

где ER и ER_0 – электрическое сопротивление сплава и чистого алюминия (99.99 %) соответственно, нОм;

C_{Mn} и C_{Cu} – концентрации марганца и меди в алюминиевом твердом растворе, мас. %;

K_{Mn} и K_{Cu} – коэффициенты увеличения УЭС на 1 масс. % легирующего элемента в алюминиевом твердом растворе;

$Q_{(\text{Al})}$ – объемная доля алюминиевого твердого раствора в сплаве.

Значения $Q_{(\text{Al})}$, C_{Mn} и C_{Cu} для построения экспериментальной зависимости УЭС холоднокатаных полос от температуры отжига были получе-

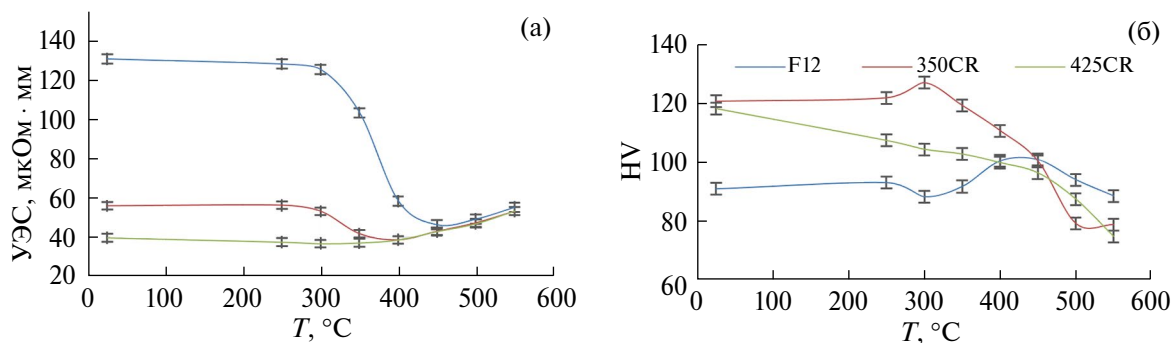


Рис. 5. Влияние температуры отжига на удельное электросопротивление (а) и твердость (б) литой заготовки и холоднокатаных полос.

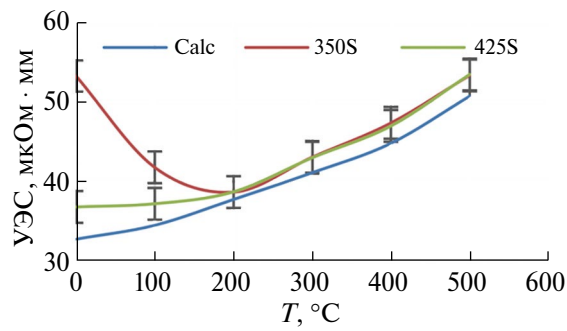


Рис. 6. Сравнение расчетной и экспериментальных зависимостей удельного электросопротивления холоднокатаных полос от температуры отжига.

ны с использованием программного обеспечения Thermo-Calc. Значения коэффициентов K_{Mn} и K_{Cu} были рассчитаны ранее путем сравнения $U_{ЭС}$ чистого алюминия со сплавами Al–1.5% Mn и Al–1.5% Cu, и составили 32.1 и 3.4 соответственно [9].

Таблица 3. Расчетные параметры фазового состава сплава Al–3% Mn–4% Cu

T, °C	Доли фаз, мас.% (об.%)		Состав (Al), мас.%	
	Al ₂₀ Cu ₂ Mn ₃	Al ₂ Cu	Mn	Cu
350	15.28 (11.54)	1.83 (1.14)	0.02	0.86
425	14.86 (11.37)	0.26 (0.16)	0.04	1.87

Температура ликвидуса – 689 °C, температура солидуса – 601 °C.

Расчетные и экспериментальные зависимости $U_{ЭС}$ имеют хорошее совпадения начиная с 400 °C (рис. 6). При более низких температурах экспериментальные значения выше расчетных, особенно у ленты, полученной по режиму 350S. Это можно объяснить тем, что при таких температурах 3-часовая выдержка недостаточна для достижения равновесия. С другой стороны, отжиг при 350 °C предполагает достижение меньших значений $U_{ЭС}$, чем отжиг при 425 °C, из-за меньших равновесных растворимостей Mn и Cu в (Al) (табл. 3). Для подтверждения этого предположения была построена зависимость величины $U_{ЭС}$ для ленты, полученной по режиму 350S, от времени отжига при 350 °C. Уже после 6-часовой выдержки значение снижается до 38 мкОм·мм (т. е. на 3

мкОм·мм меньше, чем после 3-часовой выдержки) (рис. 7). При этом твердость снижается незначительно, оставаясь на уровне ~110 HV. Для сравнения у сплава Al–3.3% Cu–2.5% Mn–0.5% Zr даже после 48-часового отжига при 350 °C, когда твердость находится на таком же уровне, значение $U_{ЭС}$ заметно больше (около 40 мкОм·мм) [24]. Из этого следует, что оптимизацией параметров деформационно-термической обработки сплава системы Al–Cu–Mn, содержащего около 3% Mn, можно добиться наилучшего комплекса свойств, которые требуются для проводниковых материалов, работающих при повышенных температурах.

Это подтверждает потенциал данной композиции для разработки альтернатив сплавам 2xxx серии, заложенный в работе [15] на примере сравнения марочного сплава AA2219 и модельного сплава Al–2% Cu–2% Mn, в базовом варианте показавшего более высокую термостойкость (снижение твердости до уровня 89 против 57 HV при нагреве до 400 °C).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. С использованием экспериментальных и расчетных методов изучено влияние деформационно-термической обработки (ДТО) на структуру, электросопротивление и твердость сплава Al–4% Cu–3% Mn, полученного в виде прутка диаметром 10 мм методом литья в электромагнитных кристаллизатор.
2. Установлено, что благодаря высокой скорости охлаждения при кристаллизации (более 1000 K/c) все количество марганца и половина общего содержания меди растворяются в алюминиевом твердом растворе, что позволяет при последующей ДТО сформировать структуру с максимальным возможным количеством дисперсоидов Al₂₀Cu₂Mn₃.
3. Установлено, что промежуточные отжиги при получении холоднокатаной ленты, толщиной 2 мм, положительно влияют на деформационную пластичность и электросопротивление, что обусловлено снижением концентраций Cu и Mn в (Al), растворением эвтектических вклю-

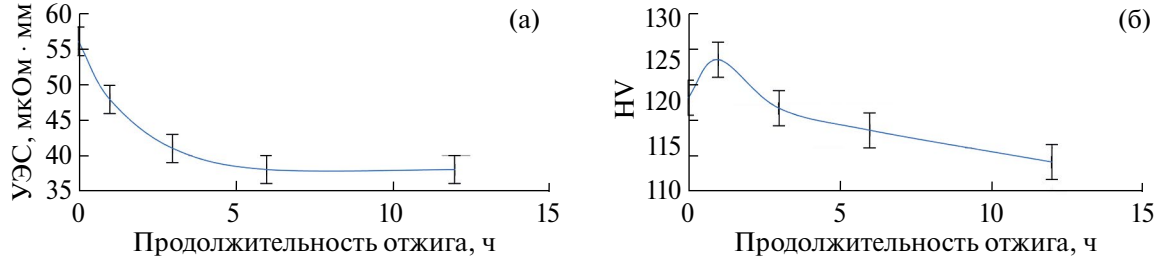


Рис. 7. Влияние продолжительности отжига при 350 °C на удельное электросопротивление (а) и твердость (б) холоднокатаной полосы.

чений Al_2Cu и формированием дисперсоидов $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ размером менее 100 нм.

4. Благодаря повышенному содержанию Mn в экспериментальном сплаве наблюдается заметное увеличение количества дисперсоидов $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ по сравнению со сплавами 2xxx серии, получаемыми по традиционной технологии. Объемная доля этих дисперсоидов составила до ~11 об. %.

Исследования проведены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20–19–00249–п <https://rscf.ru/project/20-19-00249/>), ФГАОУВО Национальный исследовательский технологический университет “МИСИС”, г Москва).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Valiev R.Z., Murashkin M.Yu., Sabirov I. A nanostructural design to produce high-strength Al alloys with enhanced electrical conductivity // Scripta Mater. 2014. V. 76. P. 13–16.
2. Pakiel Z., Ludwichowska K., Ferenc J., Kulczyk M. Mechanical properties, and electrical conductivity of Al 6101 and 6201 alloys processed by hydro-extrusion // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2014. V. 63(1). P. 012120.
3. Belov N.A., Alabin A.N., Matveeva I.A., Eskin D.G. Effect of Zr additions and annealing temperature on electrical conductivity and hardness of hot rolled Al sheets // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2015. V. 25. P. 2817–2826.
4. Orlova T.S., Latynina T.A., Mavlyutov A.M., Murashkin M.Y., Valiev R.Z. Effect of annealing on microstructure, strength, and electrical conductivity of the pre-aged and HPT-processed Al–0.4 Zr alloy // J. Alloys Compd. 2019. V. 774. P. 41–48.
5. Murashkin M.Yu., Sabirov I., Medvedev A.E., Enikeev N.A., Lefebvre W., Valiev R.Z., Sauvage X. Mechanical and electrical properties of an ultrafine grained Al–8.5 wt.% RE (RE=5.4wt.% Ce, 3.1wt.% La) alloy processed by severe plastic deformation // Mater. Des. 2016. V. 90. P. 433–442.
6. Murashkin M.Yu., Sabirov I., Sauvage X., Valiev R.Z. Nanostructured Al and Cu alloys with superior strength and electrical conductivity // J. Mater. Sci. 2016. V. 51. P. 33–49.
7. Liu L., Jiang J.T., Zhang B., Shao W.Z., Zhen L. Enhancement of strength and electrical conductivity for a dilute Al–Sc–Zr alloy via heat treatments and cold drawing // J. Mater. Sci. Technol. 2019. V. 35. P. 962–971.
8. Patent EP 2929061 B1, N.A. Belov, A.N. Alabin, Heat resistant aluminum base alloy and wrought semifinished product fabrication method. Publ. 22.02.2017. Bul. 2017/08.
9. Belov N., Korotkova N., Akopyan T., and Tsydenov K. Simultaneous increase of electrical conductivity and hardness of Al–1.5 wt% Mn alloy by addition of 1.5 wt.% Cu and 0.5 wt.%Zr // Metals. 2019. V. 9. P. 1246.
10. Белов Н.А., Короткова Н.О., Черкасов С.О., Аксенов А.А. Сравнительный анализ электрической проводимости и твердости холоднокатаных листов сплавов Al–1.5 % Mn и Al–1.5 % Mn–1.5 % Cu (мас.%) // Цветные металлы. 2020. № 4. С. 52–58.
11. Belov N.A., Cherkasov S.O., Korotkova N.O., Yakovleva A.O., Tsydenov K.O. Effect of Iron and Silicon on the Phase Composition and Microstructure of the Al–2 % Cu–2 % Mn (wt %) Cold Rolled Alloy // Phys. Met. Metal. 2021. V. 122. P. 1095–1102.
12. Belov N.A., Korotkova N.O., Shurkin P.K., Aksenov A.A. Substantiation of the Copper Concentration in Thermally Stable Wrought Aluminum Alloys Containing 2 wt% of Mn // Phys. Metals Metallogr. 2020. V. 121. P. 1211–1219. <https://doi.org/10.1134/S0031918X20120030>
13. Hatch J.E. Aluminum: Properties and Physical Metallurgy. Ohio: American Society for Metals, 1984. 424 p.
14. Polmear I., StJohn D., Nie J.F., Qian M. Physical metallurgy of aluminium alloys / In: Light Alloys, 5th ed.; Elsevier, London. 2017. P. 31–107.
15. Belov N.A., Akopyan T.K., Shurkin P.K., Korotkova N.O. Comparative Analysis of Structure Evolution and Thermal Stability of Experimental AA2219 and Model Al–2wt.%Mn–2wt.%Cu Cold Rolled Alloys // JALCOM. 2021. V. 864. P. 158823.
16. Добаткин В.И., Елагин В.И., Федоров В.М. Быстрозакристаллизованные алюминиевые сплавы. М.: ВИЛС, 1995. 341 с.
17. Добаткин В.И., Федоров В.М., Бондарев Б.И., Елагин В.И. Гранулируемые алюминиевые сплавы с высоким содержанием переходных металлов // Технология легких сплавов. 2004. № 3. С. 22–29.
18. Konkevich V.Yu. Granulated aluminum alloys for aircraft application welded structure // Welding in the World. 1994. V. 33. P. 430–432.
19. Lavernia E.J., Srivatsan T.S. The rapid solidification processing of materials: science, principles, technology, advances, and applications // J. Mater. Sci. 2010. V. 45. P. 287–325.
20. Авдулов А.А., Усынина Г.П., Сергеев Н.В., Гудков И.С. Отличительные особенности структуры и свойств Отличительные особенности структуры и свойств длинномерных слитков малого сечения из алюминиевых сплавов, отлитых в электромагнитный кристаллизатор // Цветные металлы. 2017. № 7. С. 73–77.
21. Pervukhin M.V., Timofeev V.N., Usynina G.P., Sergeev N.V., Motkov M.M., Gudkov I.S. Mathematical modeling of MHD processes in the casting of aluminum alloys in electromagnetic mold // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 643. P. 012063.
22. Sidelnikov S., Voroshilov D., Motkov M., Timofeev V., Konstantinov I., Dovzhenko N., Lopatina E.S., Be-

- spalov V.M., Sokolov R.E., Voroshilova M.V.* Investigation structure and properties of wire from the alloy of AL-REM system obtained with the application of casting in the electromagnetic mold, combined rolling-extruding, and drawing // Intern. J. Adv. Manufactur. Techn. 2021. V. 114. P. 2633–2649.
23. Патент РФ № 2745520, опублик. 25.03.2021, бюл. № 9 (“Способ непрерывного литья слитка и установка для его осуществления”).
24. *Belov N.A., Akopyan T.K., Korotkova N.O., Shurkin P.K., Timofeev V.N., Raznitsyn O.A., Sviridova T.A.* Structure and Heat Resistance of High Strength Al–3.3 %Cu–2.5 %Mn–0.5 %Zr (wt.%) Conductive Wire Alloy Manufactured by Electromagnetic Casting // J. Alloys Compounds. 2022. V. 891(161948).
25. Information on www.thermocalc.com. Accessed 5 May 2023.
26. ГОСТ 4784–2019. Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые. Марки. М.: Стандартинформ, 2019–09–01.
27. *Bäckerud L., Chai G., Tamminen J.* Solidification Characteristics of Aluminum Alloys. Volume 1: Foundry Alloys, first ed., Skanuminium, Oslo. 1986.

INFLUENCE OF DEFORMATION AND ANNEALING ON THE STRUCTURE, ELECTRICAL RESISTANCE AND HARDNESS OF THE Al–4 %Cu–3 %Mn ALLOY CASTED IN AN ELECTROMAGNETIC CRYSTALLIZER

N. A. Belov¹, S. O. Cherkasov^{1,*}, N. O. Korotkova¹, M. M. Motkov²

¹ National Research Technological University MISiS, Moscow, 119047 Russia

² Siberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041 Russia

*e-mail: ch3rkasov@gmail.com

Using computational and experimental methods, the influence of deformation-heat treatment on the structure, electrical resistance and hardness of the Al–4 %Cu–3 %Mn alloy produced by casting in an electromagnetic crystallizer was studied. It has been shown that at a cooling rate of more than 1000 K/s, the entire amount of manganese and half of the total copper content are dissolved in the aluminum solid solution, which allows, with subsequent deformation-thermal treatment, to form a structure with the maximum possible number of $A_{120}Cu_2Mn_3$ dispersoids, which allows achieving significant increasing heat resistance compared to known alloys of the Al–Cu–Mn system.

Keywords: Al–Cu–Mn, conductive alloys, structure, electromagnetic crystallizer

ИНИЦИИРОВАНИЕ ЭФФЕКТА ПАМЯТИ ФОРМЫ С ПОМОЩЬЮ ОБЛУЧЕНИЯ БЫСТРЫМИ НЕЙТРОНАМИ

© 2024 г. В. И. Бобровский^{а,*}, С. В. Афанасьев^а, В. И. Воронин^а, В. А. Казанцев^а,
Н. В. Катаева^а, В. Д. Пархоменко^а, Н. В. Проскурнина^а, В. В. Сагарадзе^а

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

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

Поступила в редакцию 21.09.2023 г.

После доработки 21.09.2023 г.

Принята к публикации 09.11.2023 г.

Предварительно деформированный в форме дуги окружности со стрелой прогиба 3 мм образец из ленты аустенитно-мартенситной стали 0.3C–13Cr–10Mn–3Si–1V был подвергнут облучению быстрыми нейтронами флюенсом $6 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$ в мокром вертикальном канале реактора ИВВ-2М при температуре 80 °С. Данный материал относится к классу нержавеющей марганцевых аустенитных сталей с эффектом памяти формы (ЭПФ). Изначально ожидалось, что облучение уменьшит величину ЭПФ при последующем нагреве исследованного образца в сравнении с эталонным образцом. Однако вместо этого было выявлено проявление ЭПФ непосредственно под воздействием облучения с уменьшением стрелы прогиба примерно на 21 %. Контрольные эксперименты подтвердили, что нижняя температурная граница проявления ЭПФ в данном материале лежит при 120 °С, а при 80 °С эффект отсутствует. Это позволяет сделать вывод, что наблюдавшийся эффект является результатом именно нейтронного облучения.

Ключевые слова: эффект памяти формы, аустенит, мартенсит, текстура, неупругая деформация, нейтронное облучение

DOI: 10.31857/S0015323024020148, **EDN:** YOKCBL

ВВЕДЕНИЕ

Эффект памяти формы (ЭПФ), т. е. свойство материалов, по крайней мере, частично восстанавливать при нагреве первичную форму изделия, изменившуюся под воздействием неупругой деформации, проявляется во многих материалах с ОЦК- и ГЦК-структурой. Оно связано с индуцированной деформацией формированием в них мартенситов различного типа, причем для возникновения ЭПФ состояние мартенситной системы должно быть не только метастабильным, но и кристаллографически обратимым. В зависимости от материала кристаллические структуры мартенситов могут быть орторомбического (α -мартенсит, ОЦК, ОЦТ) или гексагонального (ϵ -мартенсит, ГПУ) типа.

Наиболее известными материалами с памятью формы являются сплавы никелида титана [1]. Но ЭПФ также реализуется и в аустенитных сталях, имея там перспективы широкого практического применения [2]. В частности, к таким материалам относятся марганцевые и хромомарганцевые аустенитные стали [2–6].

Облучение материалов потоками быстрых нейтронов является не только следствием их экс-

плуатации в ядерной технике, но и средством создания в них новых структурных и микроструктурных состояний, зачастую недостижимых иными методами. Воздействие этих потоков на вещество является каскадообразующим, т. е. приводит к образованию в них нанообластей радиационных повреждений с перестроенной структурой. В частности, было выяснено, что такое облучение существенно сказывается на свойствах никелида титана. Было показано, что в сплаве $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49}$ оно ведет к деградации ЭПФ вплоть до его полного исчезновения [7, 8], происходившего уже при флюенсе быстрых нейтронов $8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$, хотя после флюенса $2.9 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ мартенситные превращения в сплаве еще наблюдались. Этот факт связывается [8] с развивающейся в никелиде титана радиационной аморфизацией материала. Как выяснилось, для его полной аморфизации в случае облучения при 80 °С достаточно флюенса $2.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$, а при криогенном облучении (80 К) – даже $1.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$.

Склонность материала к проявлению ЭПФ связана с нестабильностью его кристаллической решетки относительно мартенситных превращений. В никелиде титана препятствием для них

становится аморфизация решетки. Аустенитные марганцевые и хроммарганцевые стали с эффектом памяти формы такой склонности к радиационно-индуцированной аморфизации не проявляют. Однако в случае этих материалов было показано [2, 5, 6], что существенное влияние на проявление в них ЭПФ оказывает выпадение преципитатов карбида ванадия, возникающих в процессе искусственного старения этих сталей при определенных температурах и препятствующих мартенситным превращениям. Меняя температурные режимы и времена старения, оказалось возможным влиять на величину ЭПФ. По-видимому, при этом играл роль и уход углерода и ванадия из матрицы, что, как считается, оказывает дестабилизирующее влияние на ее состояние.

В то же время из результатов наших предыдущих исследований радиационно-индуцированных эффектов в различных типах сталей и модельных ГЦК-сплавов было известно [9–11], что нейтронное облучение может так же, как и старение материала, приводить к выпадению преципитатов карбидных и интерметаллидных фаз, уходу углерода из решетки и т. п. Соответственно, интересно было проверить, как такое облучение сказывается на проявлениях эффекта памяти формы в тех типах аустенитных сталей, где он имеет место.

Исследование влияния облучения быстрыми нейтронами на проявления эффекта памяти формы в марганцевых и хром-марганцевых аустенитных сталях было запланировано провести в несколько этапов. На первом этапе было выполнено оценочное изучение такого воздействия, результаты которого представлены в настоящей работе.

МАТЕРИАЛЫ

Для исследования была подготовлена серия образцов из сталей 20Г20С2Ф1 (0.2С–20Мn–2Si–1V) и 30Х13Г10С3Ф1 (0.3С–13Cr–10Мn–3Si–1V).

С целью оценки влияния облучения быстрыми нейтронами на проявления эффекта памяти формы были изготовлены ленты из данных материалов сечением 5×0.5 мм. При этом использовали холодную прокатку с промежуточной термообработкой (950 °С, 10 мин) исходных пластин толщиной 2.5 мм, вырезанных из болванки (для стали 0.3С–13Cr–10Мn–3Si–1V) и листового проката (для стали 0.2С–20Мn–2Si–1V). Затем ленты после выдержки в течение 30 минут при 1000 °С были закалены на воздухе.

Исследование кристаллической структуры лент было проведено с помощью рентгеновского дифракционного анализа. При этом использовали дифрактометр ДРОН-4–07, излучение Cu-K_α . Обработку результатов эксперимента

проводили с использованием программного пакета FulProf [12].

На рис. 1 и в табл. 1 представлены результаты этого исследования для ленты из стали 0.2С–20Мn–2Si–1V.

Разностная линия свидетельствует о достижении хорошего описания экспериментальной дифрактограммы. Небольшой пик на ней связан с частичной преимущественной ориентацией зерен в фазе ГЦК Fe в плоскости (220). Уточненные структурные параметры приведены в табл. 1. Анализ показал, что материал содержал 71.4 % аустенита и 27.3 % ϵ -мартенсита при незначительной (1.3 %) примеси ОЦК-фазы.

Однако рентгеноструктурный анализ ленты из стали 0.3С–13Cr–10Мn–3Si–1V показал, что ее фазовый состав существенно отличается от состава ленты из 0.2С–20Мn–2Si–1V. Выяснилось, что в процессе закалки от 1000 °С основная (82 %) часть материала перешла в α -мартенсит. Аустенитной γ -фазы в нем осталось около 17 % (рис. 2 и табл. 2).

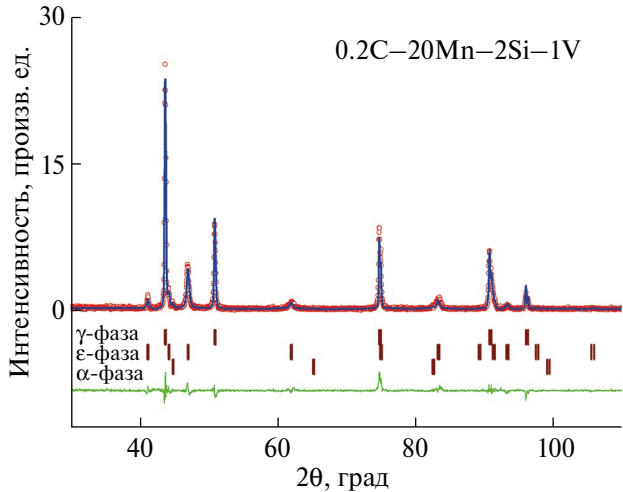


Рис. 1. Экспериментальная (красные кружки) и расчетная (огibaющая синяя линия) рентгенограммы закаленной ленты из стали 0.2С–20Мn–2Si–1V. Зеленая линия – разность между экспериментом и расчетом. Штрихи сверху вниз: угловые положения рефлексов γ -фазы твердого раствора железа, гексагональной ϵ -фазы и ОЦК α -фазы.

Таблица 1. Фазовый состав закаленной ленты из стали 20Г20С2Ф1 (0.2С–20Мn–2Si–1V)

Параметр	γ -фаза	ϵ -фаза	α -фаза
Пр. группа	<i>Fm-3m</i>	<i>P6₃/mmc</i>	<i>Im-3m</i>
<i>a</i> , Å	3.5923	2.5358	2.8643
<i>c</i> , Å		4.1013	
Массовый % фазы	71.4	27.3	1.3
Средний размер зерна (ОКР), Å	1900	380	710

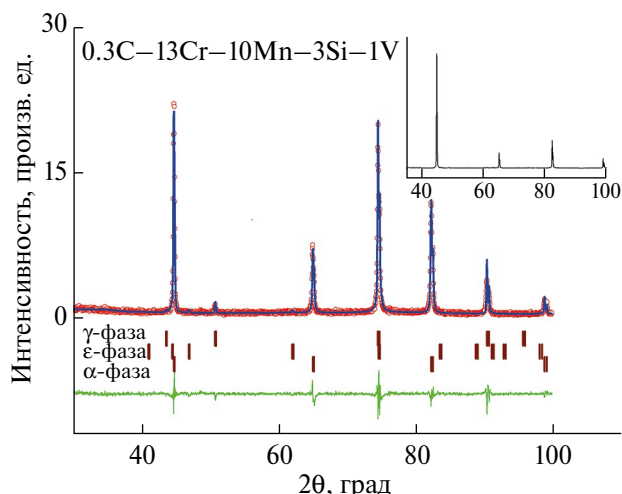


Рис. 2. Экспериментальная (красные кружки) и расчетная (оглаивающая синяя линия) рентгенограммы закаленной ленты из стали 0.3C–13Cr–10Mn–3Si–1V. Зеленая линия — разность между экспериментом и расчетом. Штрихи сверху вниз: угловые положения рефлексов γ -фазы твердого раствора железа, гексагональной ϵ -фазы и ОЦК α -фазы Fe, использовавшихся при подгонке. На вставке рентгенограмма порошка α -фазы железа.

Таблица 2. Фазовый состав закаленной ленты из стали 30X13Г10СЗФ1 (0.3C–13Cr–10Mn–3Si–1V)

Параметр	γ -фаза		ϵ -фаза		α -фаза	
Пр. группа	$Fm-3m$		$P6_3/mmc$		$Im-3m$	
a , Å	3.6022		2.5446		2.8704	
c , Å			4.0809			
Массовый % фазы	(220)	12.8	0.9	(200)	71.0	
	(311)	4.3		(211)	11.0	

Сравнение экспериментальной рентгенограммы и рентгенограммы порошка α -фазы Fe, приведенной на вставке, наглядно показывает различия в интенсивностях рефлексов, которые очевидно связаны с наличием текстуры в объеме фазы ОЦК-железа. При этом учет только одного типа текстуры не показал хорошей сходимости с экспериментом. Очевидно, в материале существует несколько компонент текстуры, из которых наиболее яркими были (200) и (211). Введение в расчет двух фаз α -Fe с таким типом текстур значительно улучшило сходимость экспериментальных пиков фазы ОЦК с интенсивностями пиков от эталонного ОЦК-порошка железа. Аналогичная проблема с описанием рефлексов γ -фазы потребовала введения в расчет также двух γ -фаз с типом текстур (220) и (311). Но окончательное описание профиля экспериментальной рентгенограммы 30X13Г10СЗФ1 удалось достигнуть лишь при введении анизотропной формы зерен ОЦК-фазы и небольшого количества ϵ -фазы (исполь-

зовали параметры структуры $Fe_{0.8}Mn_{0.2}$). Таким образом, последующим деформации и облучению подвергалась сталь с 71 % + 11 % α -мартенсита и 17 % γ -аустенита соответственно.

Обнаруженные отличия в начальном состоянии материалов показались весьма интересными с точки зрения сравнения их реакции на запланированное облучение быстрыми нейтронами.

Два отрезка заготовленных лент длиной 25 мм из сталей 0.3C–13Cr–10Mn–3Si–1V и 0.2C–20Mn–2Si–1V с использованием цилиндрической оправки были изогнуты в дуги, сохранившие после этой операции остаточные деформации со стрелами прогиба 3.04 мм и 3.57 мм, соответственно. Деформация образца изгибом приводит в результате $\gamma \rightarrow \epsilon$ -перехода к образованию ϵ -мартенсита [6].

Данные образцы были облучены в течение 288 ч в вертикальном мокром канале реактора ИВВ-2М в специальном проточном контейнере, обеспечивающем циркуляцию теплоносителя, флюенсом $6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$. Температура облучения составляла 80 °C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ

Для первой оценки состояния исследуемых образцов с учетом уровня наведенной радиоактивности была выбрана фотофиксация изменения их формы, позволявшая минимизировать время работы с ними. Образцы фотографировали цифровой фотокамерой (12 мегапиксел) со стороны боковой проекции дуг на фоне с масштабными отметками и сеткой, позволяющей контролировать появление искажений изображения. Высокое разрешение фотокамеры обеспечило возможность проводить дальнейшую цифровую обработку изображения примерно с двадцатикратным увеличением. В ходе этой обработки на изображении образца в боковой проекции отмечали точки в 1 пиксел на ее средней линии (около 40 точек на 25 мм длины). В масштабе образца горизонтальный и вертикальный размеры точки составляли примерно 0.03 мм. С учетом возникающих иногда неопределенностей их постановки точность определения координат точек средней линии может быть оценена не хуже, чем ± 0.06 мм. Концевые точки средней линии были выбраны в качестве реперных. Полученный массив координат точек преобразовывали таким образом, чтобы реперные точки оказались на оси абсцисс, стрела дуги была обращена вниз, а левая реперная точка заняла позицию в начале координат. С учетом масштабных множителей, определенных по соответствующим отметкам, координаты точек окончательно выражались в миллиметрах. Такая

обработка позволяет проводить прецизионное отслеживание изменений формы образцов. Как ее результат, сразу же выявилась легкая асимметрия форм обеих дуг.

Проведенная цифровая обработка форм средней линии для стали 0.3C–13Cr–10Mn–3Si–1V дала неожиданный результат. Изначально предполагалось, что какие-либо изменения в поведении облученных образцов должны проявиться в процессе дальнейших запланированных отжигов. Однако, как легко видеть из рис. 3, в результате облучения произошло частичное восстановление формы предварительно деформированного изгибом образца из 0.3C–13Cr–10Mn–3Si–1V. Изменение стрелы прогиба дуги под воздействием облучения составляет 0.65 мм, т. е. 21 % от начального значения. Абсолютная ошибка определения этой величины с учетом ошибок простановки точек средних линий заведомо менее 0.1 мм.

Радиус кривизны средних линий в точке минимума, определенный путем аппроксимации набора 8 средних точек полиномом 3 порядка (для учета легкой асимметрии линий), под облучением вырос с 19.6 мм до 32.4 мм.

На рис. 4 аналогичные результаты представлены для образца из стали 0.2C–20Mn–2Si–1V.

Изменения формы средней линии, наблюдаемые на этом рисунке, можно рассматривать лишь как некоторую тенденцию к проявлению ЭПФ, поскольку они лежат на грани точности измерений.

Для проверки предположения о том, что проявление эффекта памяти формы на рис. 3 связано именно с нейтронным облучением материала, был проведен дополнительный эксперимент. Необходимо было убедиться, что эффект не является последствием простого нагрева образца до

температуры теплоносителя 80 °C в канале реактора. Из той же исходной полоски была выгнута дужка длиной 15 мм, которая в дальнейшем была подвергнута ряду последовательных часовых отжигов при разных температурах с фотофиксацией изменений средней линии ее боковой проекции. На рис. 5 представлены результаты этого эксперимента. (Отметим, что из-за состояния концов объекта реперные точки здесь оказалось удобнее брать на внешней линии проекции, что отразилось на графике в практически пренебрежимо малом смещении точек средней линии по оси абсцисс).

Помимо результатов, приведенных на рис. 5, аналогичные дуги были получены также для температур 128, 181, 400 °C. Они занимают соот-

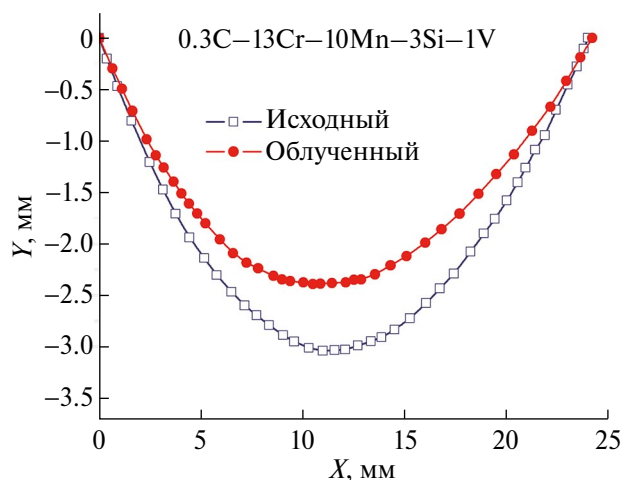


Рис. 3. Средняя линия боковой проекции образца из стали 0.3C–13Cr–10Mn–3Si–1V в исходном состоянии и после облучения флюенсом быстрых нейтронов $6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$.

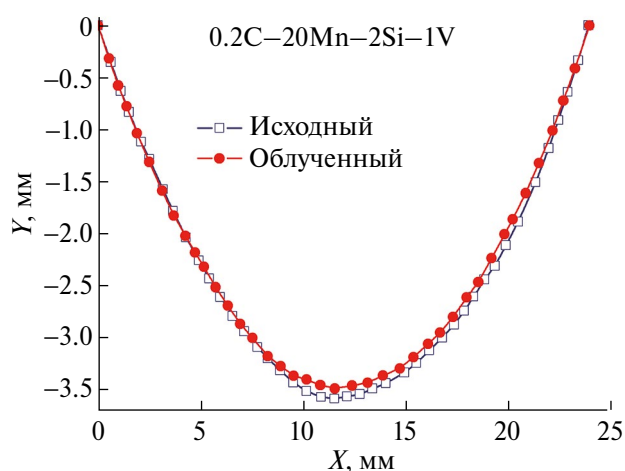


Рис. 4. Средняя линия боковой проекции образца из стали 0.2C–20Mn–2Si–1V в исходном состоянии и после облучения флюенсом быстрых нейтронов $6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$.

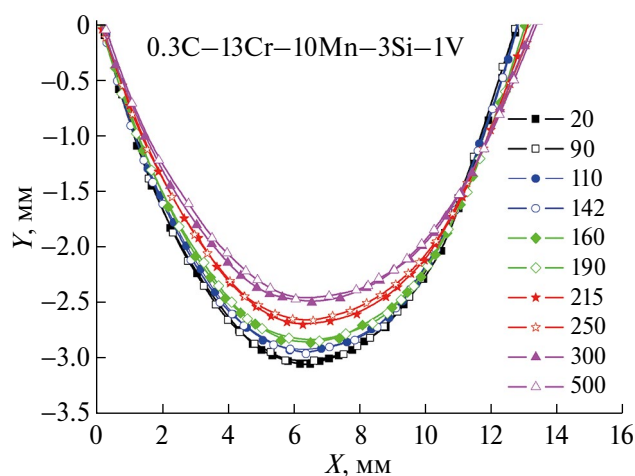


Рис. 5. Средняя линия боковой проекции образца из стали 0.3C–13Cr–10Mn–3Si–1V после последовательных часовых отжигов при температурах 90, 110, 142, 160, 190, 215, 250, 300, 500 °C. Точки, соответствующие исходному состоянию образца, обозначены как 20 °C.

ветствующие промежуточные положения. Полученная при этом температурная зависимость величины стрелы прогиба приведена на рис. 6.

Как нетрудно видеть, при температурной инициации эффект памяти формы в данном материале имеет тот же масштаб, что и на рис. 3. При этом сколь-нибудь значимое его проявление начинается в районе температур 120–150 °С, а завершается этот обратный переход при 300 °С.

Для подтверждения этих результатов на образце из той же ленты из стали 0.3C–13Cr–10Mn–3Si–1V были выполнены dilatометрические измерения. Использовали dilatометр DL-1500 RHP (ULVAC SINKU_RIKO, JAPAN). Вместо изгиба и для уменьшения толщины образца до размера, необходимого для установки образца в специально разработанную для этих целей ячейку dilatометра, полоска была подвергнута дополнительной холодной прокатке и травлению. Данная ячейка позволяла проводить универсальные измерения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) фольгированных образцов.

Dilatометрические измерения были выполнены в два прохода с одной установки в режиме динамического нагрева с заданной постоянной скоростью $v=3^\circ/\text{мин}$. Результаты их показаны на рис. 7, 8. Во время прохода образец нагревался до температуры 250 °С, после чего охлаждался до комнатной температуры (запись велась до температуры 150 °С). При этом наблюдался четкий ЭПФ (кривая 1). Второй проход (кривая 2) демонстрировал уже полностью обратимое поведение.

По данным относительного удлинения образца был рассчитан коэффициент термического линейного расширения (КТЛР), приведенный на рис. 8.

Отчетливо видно, что при первом нагреве образца перелом в поведении КТЛР наступает в районе температуры 120 °С. Легко усмотреть также,

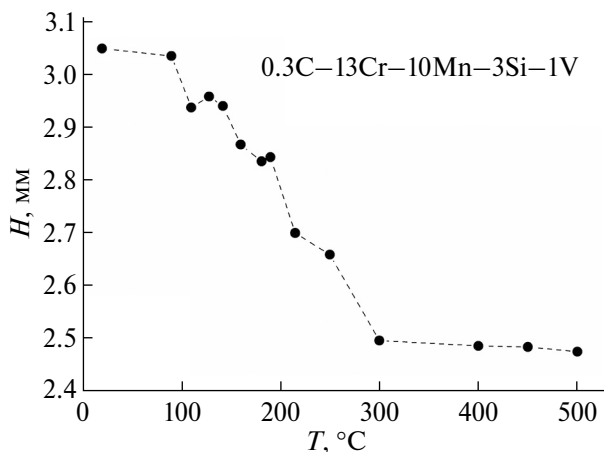


Рис. 6. Величина стрелы прогиба средней линии боковой проекции образца из стали 0.3C–13Cr–10Mn–3Si–1V в зависимости от температуры отжига.

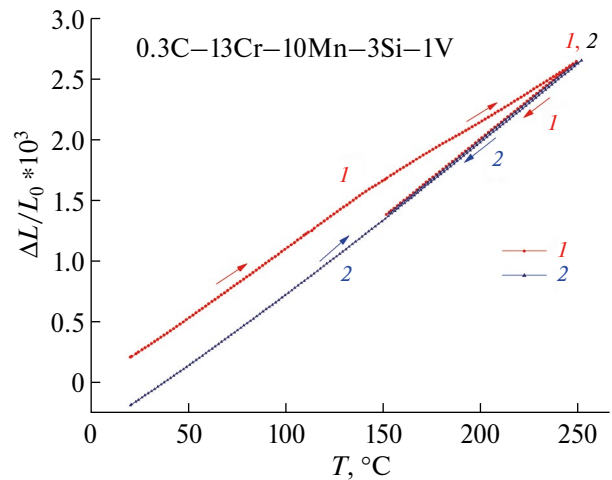


Рис. 7. Температурная зависимость относительного удлинения предварительно деформированного образца из стали 0.3C–13Cr–10Mn–3Si–1V, полученная в ходе dilatометрических измерений с двумя проходами интервала температур 20–250 °С.

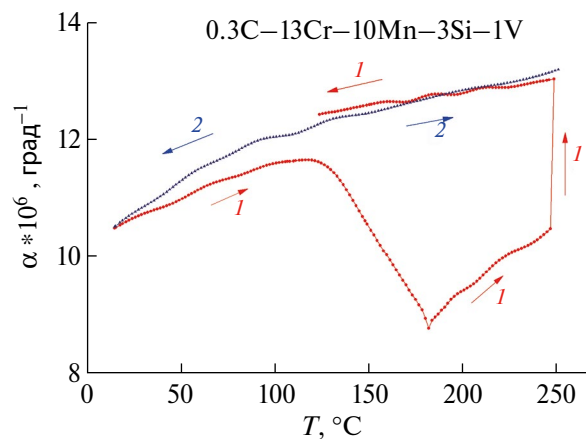


Рис. 8. Температурная зависимость коэффициента термического линейного расширения образца из стали 0.3C–13Cr–10Mn–3Si–1V, полученная в ходе dilatометрических измерений.

что, несмотря на различный характер деформаций, результаты dilatометрии (рис. 7, 8) хорошо коррелируют с зависимостями, отображенными на рис. 5, 6. Это позволяет исключить из рассмотрения термическую природу ЭПФ, отображенного на рис. 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Тот факт, что облучение быстрыми нейтронами может оказывать дестабилизирующее воздействие на кристаллическую структуру и микроструктуру материалов, новым, безусловно, не является. В процессе такого воздействия часто наблюдаются выпадения преципитатов, фазовый распад и аморфизация материалов, причем

подобные явления развиваются в условиях даже весьма умеренных флюенсов [8, 13], сопоставимых с использованным в данной работе. Отметим, что с другой стороны, широко используемые в качестве материала оболочек топливных элементов аустенитные стали демонстрируют структурную стойкость, уже приближающуюся к 100 СНА [14]. (Величина дозы облучения, выражаемая средним числом смещений на атом (СНА), зависит не только от количества прошедших через материал нейтронов, но и от их энергии, а также от самого материала. Для случая сталей и спектра реактора ИВВ-2М, по оценкам, $1 \text{ СНА} \sim 5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$. Плотность нейтронного потока (флюенс) является в этом смысле непосредственно измеряемой экспериментальной величиной).

Результаты экспериментов, отображенные на рис. 5–8, подтверждают, что исследуемый материал 0.3C–13Cr–10Mn–3Si–1V обладает эффектом памяти формы, вполне обычным образом проявляющимся при термическом воздействии на предварительно холоднодеформированный образец. Результаты ступенчатых отжигов образцов, их дилатометрии, а также литературные данные по этому классу сталей [2, 5, 6] подтверждают, что температура, при которой проводилось облучение материала быстрыми нейтронами, недостаточна для проявления термического эффекта. Это позволяет сделать вывод, что наблюдавшийся эффект обусловлен именно нейтронным облучением, возможно, в сочетании со специфическим исходным структурным состоянием материала. Дополнительным доказательством этого служит отсутствие проявления ЭПФ в облучавшемся параллельно в тех же самых условиях образце стали 0.2C–20Mn–2Si–1V, в котором, согласно [5, 6] нижняя температурная граница ЭПФ лежит в районе 80 °С.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, образец из стали 0.3C–13Cr–10Mn–3Si–1V является текстурированным поликристаллом из зерен сложной формы, в которых и возникает деформационный мартенсит. В свете изложенного очевидно, что нейтронное облучение оказывает дестабилизирующее воздействие на сформировавшуюся при холодной деформации материала метастабильную систему. Корректное ее описание должно охватывать эволюцию как кристаллографической текстуры, так и мартенсита деформации, что требует соответствующих углубленных исследований, подобных проведенным в [15], препятствием к которым пока является достаточно высокая радиоактивность образцов. Только после этого можно будет сделать окончательное заключение о природе наблюдавшегося эффекта.

Результаты исследования получены с использованием Уникальной научной установки “Нейтронный материаловедческий комплекс ИФМ” в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема “ПОТОК” № 122021000031–8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сплавы никелида титана с памятью формы. Структура, фазовые превращения и свойства. Ч. 1 / Под ред. В.Г. Пушина. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2006. 414 с. ISBN5–7691–1583–1
2. Сагарадзе В.В., Уваров А.И. Упрочнение и свойства аустенитных сталей. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013. 720 с. ISBN978–5–7691–2334–4.
3. Зельдович В.И., Уваров А.И., Васечкина Т.П., Садовский В.Д., Малышев К.А., Мирмельштейн В.А., Устюгов П.А. Мартенситные превращения при деформации и механические свойства аустенитных хромомарганцевых сталей. I. Дилатометрические эффекты при $\epsilon \rightarrow \gamma$ превращении в деформированных сталях // ФММ. 1975. Т. 40. № 2. С. 394–402.
4. Терещенко Н.А., Сагарадзе В.В., Уваров А.И., Малышев К.Л. Стареющие стали со структурой ϵ – мартенсита // ФММ. 1982. Т. 53. № 1. С. 124–130.
5. Sagaradze V.V., Mukhin M.L., Belozarov E.V., Zainutdinov Yu.R., Pecherkina N.L., Filippov Yu.I. Controlled shape memory effect in high strength Mn and Cr–Mn steels // Mat. Sci. Eng. A. 2008. V. 481–482. P. 742–746.
6. Sagaradze V.V., Voronin V.I., Filippov Yu.I., Kazantsev V.A., Mukhin M.L., Belozarov E.V., Pecherkina N.L., Kataeva N.V., Popov A.G. Martensitic transformations γ - ϵ (α) and the shape-memory effect in aging high-strength manganese austenitic steels // Phys. Met. Metal. 2008. V. 106. № 6. P. 630–640.
7. Brimhal J.L., Kissinger H.E., Pelton A.R. The Amorphous Phase Transition in Irradiated NiTi Alloy // Rad. Effects. 1985. V. 90. P. 241–258.
8. Parkhomenko V.D., Dubinin S.F. Radiation Induced Modification of Titanium Nickelide with Fast Neutrons // Phys. Met. Metal. 2012. V. 113. No. 7. P. 641–662.
9. Voronin V.I., Berger I.F., Goshchitskii B.N. Structural changes in a model alloy after irradiation of $\text{Fe}_{62}\text{Ni}_{35}\text{Ti}_3$ with fast neutrons and isochronous temperature annealing // Phys. Met. Metal. 2012. V. 113. № 9. P. 878–882.
10. Bogdanov S.G., Goshchitskii B.N., Parkhomenko V.D., Leontieva-Smirnova M.V., Chernov V.M. Small-Angle Neutron Scattering Investigation of the Nanostructure of Ferritic–Martensitic 12%–Chromium Steels // Phys. Solid State. 2014. V. 56. № 1. P. 1–13.
11. Воронин В.И., Арбузов В.Л., Бобровский В.И., Данилов С.Е., Козлов К.А., Проскурнина Н.В., Сагарадзе В.В. Нейтронно-дифракционные исследования особенностей радиационно-индуцированных

- процессов в хром-никель-молибденовых аустенитных реакторных сталях // *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*. 2015. № 5. С. 80–89.
12. *Rodriguez-Carvajal J.* Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction // *Physica B*. 1993. V. 192. P. 55–64.
 13. *Бобровский В.И., Воронин В.И., Пирогов А.Н., Чукалкин Ю.Г.* Нейтронные исследования многокомпонентных функциональных материалов с радиационно-индуцированными дефектами после облучения высокими флюенсами быстрых нейтронов // *Вестник РФФИ*. 2015. № 2(86). С. 72–78.
 14. *Voronin V.I.* Neutron diffraction study of samples of fuel element claddings made of austenitic steel // *J. Nuclear Mater*. 2021. V. 547. P. 152798.
 15. *Исаенкова М.Г., Перлович Ю.А., Фесенко В.А., Запинова М.М.* Ориентационные зависимости функциональных свойств сплавов с эффектами памяти формы и сверхупругости // *Челябинский физико-математический журнал*. 2019. Т. 4. № 2. С. 221–240.

INITIATION OF THE SHAPE MEMORY EFFECT BY FAST NEUTRON IRRADIATION

**V. I. Bobrovskii^{1, *}, S. V. Afanasyev¹, V. I. Voronin¹, V. A. Kazantsev¹, N. V. Kataeva¹,
V. D. Parkhomenko¹, N. V. Proskurnina¹, V. V. Sagaradze¹**

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

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

The band sample of austenitic steel 0.3C–13Cr–10Mn–3Si–1V was cold deformed to a shape of circular arc with a deflection of 3 mm and then irradiated by fast neutrons with a fluence of $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ in the vertical wet channel of the IVV-2M reactor at a temperature of 80 °C. This material belongs to the class of the stainless manganese austenitic steels with the shape memory effect (SME). The neutron irradiation was initially supposed to lower the SME upon the further heating in comparison with the reference sample. But instead, the SME appeared immediately under irradiation showing a decrease in the deflection of about 21 %. Check experiments confirmed that the lower limit of the SME in this material is 120 °C with its absence at 80 °C. This allows us to assert that the observed effect is the result of the neutron irradiation.

Keywords: shape memory effect, austenite, martensite, texture, inelastic deformation, neutron irradiation

УДК 621.039.53

АНАЛИЗ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОГЛОЩАЮЩИХ СВОЙСТВ МНОГОСЛОЙНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ABS-ПЛАСТИКА С НИТРИДОМ БОРА

© 2024 г. Н. А. Коваленко^а, *, В. В. Тарнавич^а, Ю. О. Четвериков^а

^а НИЦ “Курчатовский институт” ПИЯФ, мкр. Орлова Роща, д. 1, Гатчина,
Ленинградская обл., 188300 Россия

*e-mail: kovalenko_na@pnpi.nrcki.ru

Поступила в редакцию 02.11.2023 г.

После доработки 02.11.2023 г.

Принята к публикации 14.11.2023 г.

Выполнено моделирование поглощающей способности различных пластиков, в том числе с разным содержанием нитрида бора для ABS-пластика. Моделирование проводилось с помощью программного комплекса PHITS. В работе выполнено сравнение результатов моделирования поглощающей способности пластика с экспериментальными данными. Рассмотрен вариант практического применения ABS-пластика в качестве нейтронпоглощающих шторок диафрагмы.

Ключевые слова: защитные материалы, 3D-печать, численное моделирование

DOI: 10.31857/S0015323024020155, **EDN:** YOEFJG

ВВЕДЕНИЕ

Важнейшим фактором, определяющим развитие прикладной физики, являются новые материалы. Здесь мы можем говорить как о разработке новых веществ, так и о технологии создания оригинальных материалов с принципиально новыми характеристиками. Одно из направлений в этой области — разработка технологии создания композитных материалов для защиты от нейтронного излучения [1]. Как известно, нейтроны обладают высокой проникающей способностью и при длительном воздействии на живой организм приводят к тяжелым биологическим последствиям. Для защиты от нейтронов принято использовать различные комбинации легких ядер и ядер с высоким поглощением тепловых нейтронов [2]. Поэтому эффективное использование веществ с указанными параметрами является весьма актуальной задачей.

Формирование единого подхода к построению эффективной радиационной защиты от нейтронного и фотонного излучений сопровождается рядом сложностей. Связаны они, главным образом, с различными спектрами источника, для которых данная защита проектируется. Для водородосодержащих сред наиболее проникающая группа нейтронов — нейтроны с энергией выше 1 МэВ (быстрая компонента). При этом на расстоянии 2–3-х длин релаксации от источника устанавливается равновесный спектр нейтронов, сла-

бо изменяющийся с увеличением толщины. Для теплового спектра нейтронов установление равновесного спектра происходит после 1–2 столкновений, что может характеризоваться длиной свободного пробега нейтронов. При добавлении бора, который имеет высокое сечение поглощения тепловых нейтронов, происходит поглощение в приповерхностном слое — вероятность испытать 2-е столкновение крайне низкая. Таким образом, одним из главных критериев формирования радиационной защиты является эффективная толщина рассматриваемого материала. Реальные защиты от смешанного излучения носят, как правило, гетерогенный характер. В данной работе мы остановимся именно на нейтронной компоненте ионизирующего излучения.

Основными составляющими вклада в полную мощность дозы являются мощность дозы от нейтронного излучения и мощность дозы от вторичного гамма-излучения. Высокие плотности потоков нейтронов в радиационной защите создают высокую плотность вторичного гамма-излучения, основными компонентами которого являются гамма-кванты, генерируемые в результате радиационного захвата и неупругого рассеяния нейтронов на ядрах материалов радиационной защиты. Энергетическое распределение вторичного гамма-излучения в средах определяется характером распространения нейтронов и энергетическим спектром вторичных фотонов. Таким

образом, возможность “управления” пространственно-энергетическим распределением нейтронов может позволить снизить вклад в полную мощность дозы от вторичного гамма-излучения.

Как было указано ранее, использование гетерогенной, многослойной радиационной защиты является одним из действенных способов для снижения мощности дозы. Это напрямую связано с пространственно-энергетическим распределением нейтронов. Применение классического подхода с использованием чередующихся слоев с большой концентрацией ядер водорода и бора в направлении перпендикулярном распространению пучка имеет ряд ограничений. При прохождении 1-го слоя подобной защиты энергетическое и пространственное распределение может значительно измениться. Это означает, что первый слой теперь является источником со своими характеристиками и именно под него следует оптимизировать следующий слой (см. рис. 1).

Подобный подход актуален для каждого N -ого слоя. Но тогда возникает ситуация, при которой наблюдается квазиравновесный спектр. Для того чтобы этого избежать следует учитывать распространение нейтронного излучения во всех направлениях для каждого N -ого слоя. Реализовать это можно за счет переориентации слоев. Это позволит ограничить распространение излучения в одном направлении и ослабить в другом. Применение подобного подхода крайне сложно для больших ядерно-технических объектов, однако вполне осуществимо для решения локальных задач на отдельных участках распространения нейтронного излучения. Построение сложных многослойных адаптированных защит стало воз-

можно за счет использования технологии трехмерной печати композитов на основе пластика с добавлением бора.

Большинство предыдущих исследований было сосредоточено на применении различных типов заполнителей, например, карбида бора, нитрида бора, аморфного бора и т. п. [3, 4]. Результаты данных исследований показали, что однородно распределенные по объему борсодержащие вещества способны увеличить как эффективность ослабления нейтронного излучения, так и ухудшить механические характеристики используемых композитов [5]. На основании вышеупомянутых исследований полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) и композиты ПЭВП/VN были изготовлены с помощью традиционных методов смешивания, и проведены испытания для определения коэффициента ослабления дозы. В целом, структурно оптимизированная конструкция позволяет эффективно улучшить защитные свойства композитов, в то время как композиты с обычной структурой не способны достичь высокой радиационной эффективности [6].

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ТРАНСМИССИЯ НЕЙТРОНОВ

При проведении расчетов была выполнена подготовка сечений рассеяния для различных материалов, используемых в дальнейшем расчете. Наилучшим поглотителем нейтронов в тепловой области является полиэтилен. Однако следует отметить, что ABS-пластик (акрилонитрил бутадиен стирол) имеет высокое сечение рассеяния в быстрой области (~ 1 МэВ). Разница в сечениях между полиэтиленом и ABS незначительная. Исходя из этого можно сделать вывод, что в зависимости от спектра нейтронов могут быть использованы оба материала.

При проектировании локальной радиационной защиты в составе оборудования, эксплуатируемого на площадках нейтронных исследовательских центров, наибольший интерес представляют именно тепловые нейтроны ($E < 100$ мэВ). Связано это прежде всего с тем, что они являются первопричиной активации металлических конструкций, входящих в состав оборудования, и источником фона, усложняющим проведение измерений. Другая значимая составляющая — потери тепловых нейтронов при их транспортировке вдоль нейтроновода [7]. Наличие потерь связано с переходом одного типа нейтронов в другой, наличием функциональных узлов установки вдоль оси пучка, присутствием технологических зазоров и несовершенством конструкции при монтаже. Все это приводит к значительным нейтронным потокам тепловых нейтронов, что

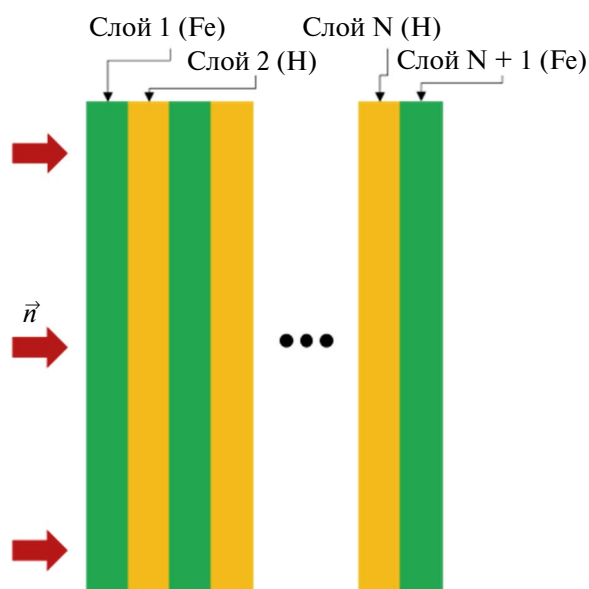


Рис. 1. Классический подход к построению многослойной радиационной защиты.

повышает фон и, как следствие, ухудшает условия экспериментальной работы. В данной статье основной упор сделан на изучение пропускной способности изделий из матрицы ABS-пластика с нитридом бора.

Были рассмотрены образцы для определения коэффициента пропускания (трансмиссии) ABS-пластика. В программном коде PHITS [8] проведены расчеты трансмиссии нейтронного излучения через образцы ABS и ABS с BN толщиной от 1 до 11 мм, с шагом 1 мм. Общая схема моделирования представлена на рис. 2. Массовое содержание нитрида бора составляло 30 %. Модель представляла собой блок с площадью поперечного сечения 10×10 мм и толщиной 11 мм, разделенный на слои по 1 мм. Размеры детектора составляли 120×120 мм таким образом, чтобы он перекрывал широкий диапазон телесных углов рассеяния нейтронов.

В расчетах оценивали плотность потока нейтронов на каждой границе слоев. В качестве источника излучения заданы две нейтронные моноэнергетические линии: $2.4 \text{ \AA}$ (75 %) и $1.2 \text{ \AA}$ (25 %). Для учета взаимодействий нейтронов с веществом использованы данные библиотеки сечений JENDL-4. Трансмиссию рассчитывали как отношение нейтронного потока на выходной и входной (I/I_0) границе. Результаты моделирования представлены на рис. 3.

Для верификации полученных расчетных значений поглощения использовали данные нейтронного эксперимента. Эксперимент проводили на монохроматическом нейтронном пучке (75 %—длина волны $2.4 \text{ \AA}$; 25 %— $1.2 \text{ \AA}$) станции томографии ДРАКОН реактора ИР8 (НИЦ “Курчатовский институт”, Москва). Для исследований нейтрон-защитных свойств были изготовлены серии образцов: из ABS-пластика; из ABS-пластика с BN. Образцы представляют из себя пластины (40×40 мм) с толщинами от 1 до 5 мм. Из нескольких пластин составляли образцы

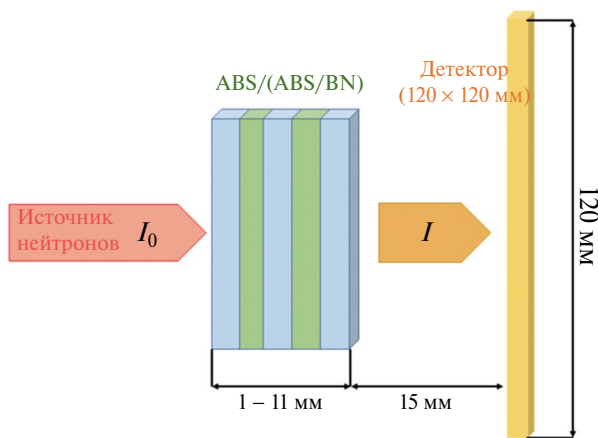


Рис. 2. Схема моделирования.

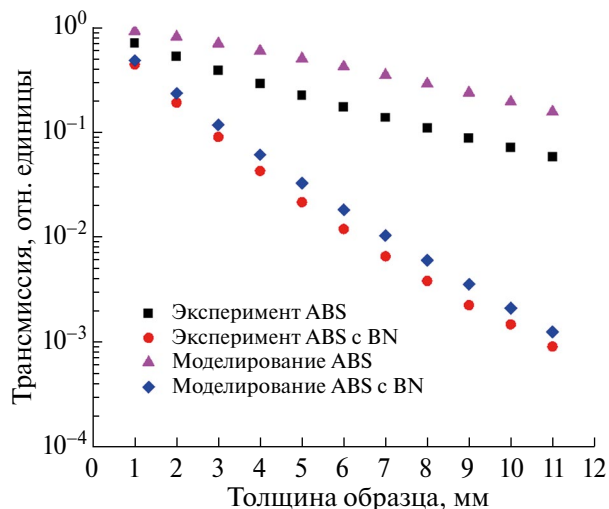


Рис. 3. Коэффициент пропускания для ABS и ABS + BN.

толщиной от 1 до 11 мм. Образцы располагались на расстоянии 360 мм от детектора. При таком расположении детектора из нейтронного потока, проходящего сквозь образец, вычитаются как поглощенные, так и рассеянные на малые углы нейтроны.

Отклонение в расчетных и экспериментальных результатах для ABS-пластика может быть связано, прежде всего, с различием в плотности отдельно взятых образцов. Основной вклад в поглощение вносит водород, поэтому даже незначительное расхождение в плотности приводит к искажению результатов. Для образцов с нитридом бора чувствительность трансмиссии к плотности образца снижается, что напрямую связано с экстремально высоким сечением поглощения бора в рассматриваемой энергетической области. Для расчета коэффициента пропускания образцов ABS-пластика с BN наблюдается хорошее совпадение с экспериментом.

Принципиальным является тот момент, что водород необходим для замедления нейтронов до тепловых энергий, а поглощение на водороде является сопутствующим эффектом. Основная доля поглощений должна происходить на боре. Следовательно, когда мы говорим о материале способном эффективно замедлять нейтроны и эффективно поглощать их, предлагается рассмотреть гетерогенную структуру из чередующихся слоев ABS/(ABS+BN) (многослойный образец).

Выполнено моделирование трансмиссии в многослойных структурах ABS/(ABS+BN) с четными количествами слоев, расположенных перпендикулярно пучку, и постоянной суммарной толщиной от 1 мм до 11 мм. Суммарная толщина слоев каждого из двух типов, а следовательно, и массовая доля нитрида бора оставались постоянными при изменении числа слоев. Были

также рассмотрены иные формы слоев, которые при данных параметрах пучка могут быть более эффективными, если они обеспечивают прохождение нейтронами большего расстояния в слое с нитридом бора, повышая вероятность столкновений с ядрами вещества (рис. 4). Результаты моделирования представлены на рис. 5.

Полученные результаты для образцов с различным количеством слоев сравнивали с трансмиссией однородного слоя с соответствующей массовой долей нитрида бора. Как видно из рис. 5, увеличение количества слоев не приводит к изменению трансмиссии в сравнении с однородным вариантом. Одна из возможных причин может заключаться в том, что при рассмотрении нейтронов из тепловой области вероятность поглощения при последовательном рассеянии изменяется незначительно, что нивелирует разделение на слои. К тому же, толщины слоев из ABS-пластика должны быть увеличены: длина свободного пробега для нейтрона с энергией 100 мэВ в ABS-пластике составляет пример-

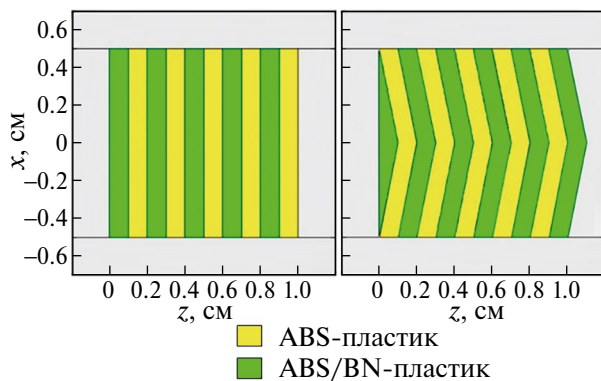


Рис. 4. Модель гетерогенной структуры многослойного образца ABS/(ABS+BN).

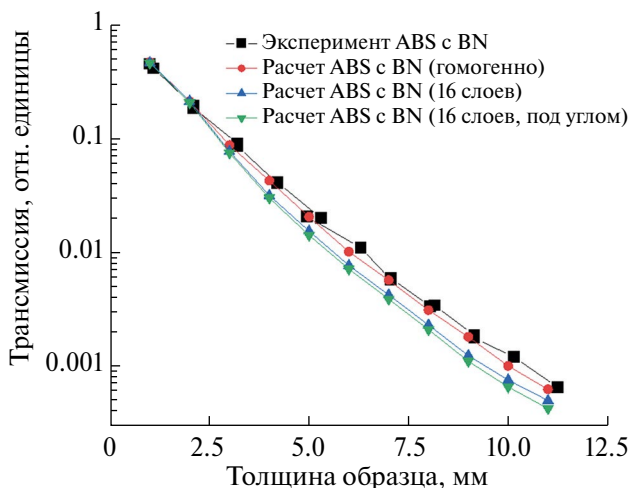


Рис. 5. Коэффициент пропускания для ABS и ABS + BN при использовании многослойных образцов.

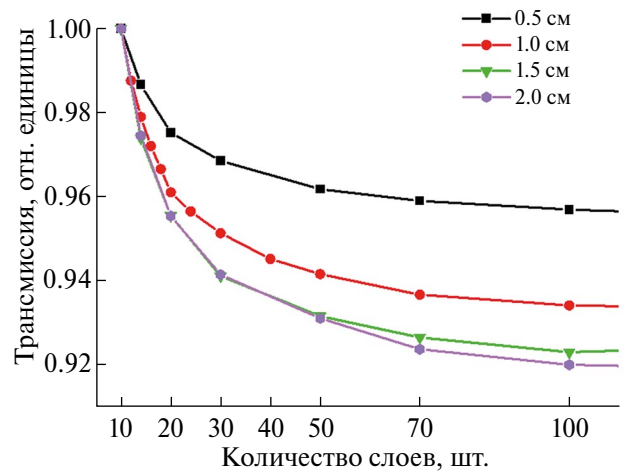


Рис. 6. Изменение трансмиссии для различных толщин образцов при разном количестве слоев ABS/(ABS+BN).

но 5 мм. Это минимальная толщина доступного слоя, при которой, вероятно, можно наблюдать эффект при построении многослойных структур. При использовании 3D-печати подобные толщины едва ли будут представлять интерес. Были рассмотрены варианты с тонкими слоями — до 100 мкм. Изменение трансмиссии для различных толщин образцов при разном количестве слоев представлено на рис. 6.

Для выбранных значений энергии максимальный выигрыш составляет 8 % при использовании 100 слоев для 20 мм образца. Дальнейшее увеличение толщины и количества слоев не имеет смысла, так как трансмиссия изменяется крайне слабо.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ПРИМЕНЕНИЕ

Полученные результаты эксперимента и моделирования позволяют утверждать, что использование ABS-пластика с нитридом бора, полученного с помощью 3D-печати, может найти весьма широкое применение в области нейтронного приборостроения. Основное назначение ABS-пластик с нитридом бора может получить в качестве аналога борированной резины или керамического карбида бора. Следует отметить, что для подтверждения работоспособности рассматриваемых образцов, были исследованы их механические характеристики после облучения и накопления значимого флюенса по нейтронам и гамма-квантам. Результаты исследования представлены в работе [9].

В качестве демонстрации возможности применения ABS-пластика с нитридом бора была выбрана нейтронная диафрагма, используемая повсеместно для всех установок нейтронного

рассеяния. Основное назначение диафрагмы — формирование нейтронного пучка с заданными фазовыми характеристиками. Один из примеров такого устройства представлен на рис. 7.

Главным элементом диафрагмы являются шторки, которые изготавливаются из нейтрон-поглощающего материала. В качестве такого материала чаще всего используется борированный полиэтилен толщиной 20 мм с массовой долей аморфного бора 5–10 % (далее ПБ10) в комбинации с кадмием толщиной 1 мм. При высоких нейтронных потоках подобный вариант сопряжен с рядом трудностей, связанных с вторичным излучением, генерируемым кадмием при поглощении нейтрона. Другим отличным вариантом является применение керамики в виде карбида бора с массовой плотностью около 2.4 г/см^3 . Толщина такой пластины составляет примерно 1–2 мм. Однако стоимость данного изделия значительно выше, чем у кадмия или борированного полиэтилена. Таким образом в качестве требований к шторкам можно отнести: 1) требуемую трансмиссию нейтронного потока; 2) пониженную генерацию фона нейтронов и гамма-квантов.

Была подготовлена расчетная модель и выполнено моделирование для 3-х вариантов поглощающих шторок: ПБ10 с плотностью 1.05 г/см^3 и толщиной 20 мм; керамический карбид бора толщиной 1 мм; ABS-пластик с нитридом бора с плотностью 1.15 г/см^3 и толщиной 2 мм. Общий вид расчетной модели представлен на рис. 8.

В качестве источника нейтронов принимался плоскопараллельный моноэнергетический пучок нейтронов с длиной волны $1 \text{ \AA}$ и поперечным размером $6 \times 6 \text{ см}^2$. Сечения нейтронного пучка, обрезанного шторками диафрагмы, составляло $3 \times 3 \text{ см}^2$.

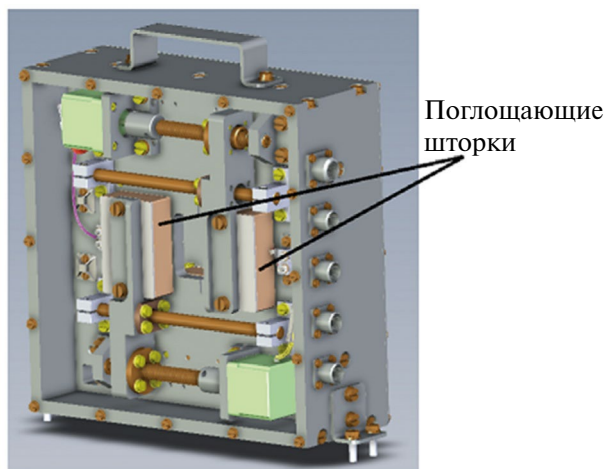


Рис. 7. Диафрагма для формирования нейтронного пучка.

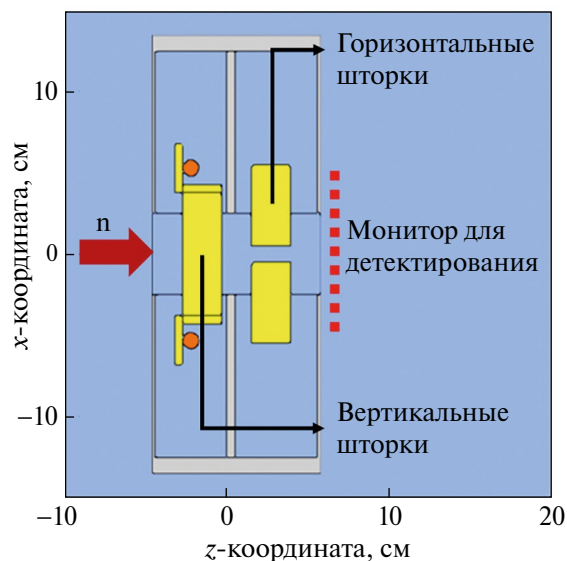


Рис. 8. Сечение XZ ($Y=0$) расчетной модели диафрагмы со шторками из ПБ10.

Для определения углового распределения нейтронов после прохождения диафрагмы на расстоянии 5 мм от поверхности корпуса диафрагмы размещался монитор нейтронного потока с размерами $6 \times 6 \text{ см}^2$. Результаты моделирования представлены на рис. 9.

Пример распределения нейтронного потока для варианта шторок из ПБ10 представлен на рис. 10.

Характер распределения нейтронов для углов от 0° до 7.5° имеет идентичный вид для всех рассматриваемых шторок. Аналогичная ситуация наблюдается для углов более 50° . При этом на участке от 7.5° до 50° интегральный поток нейтронов более чем в 5 раз выше в случае использования ПБ10 в качестве материала поглощающих шторок. Для керамического карбида бора и ABS-пластика

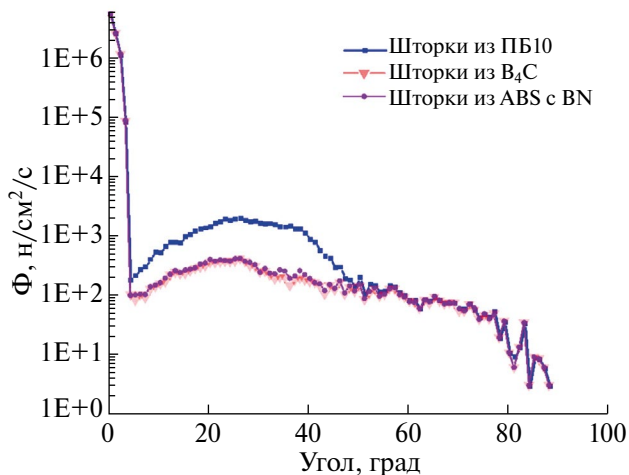


Рис. 9. Угловое распределение нейтронов для шторок из различного материала.

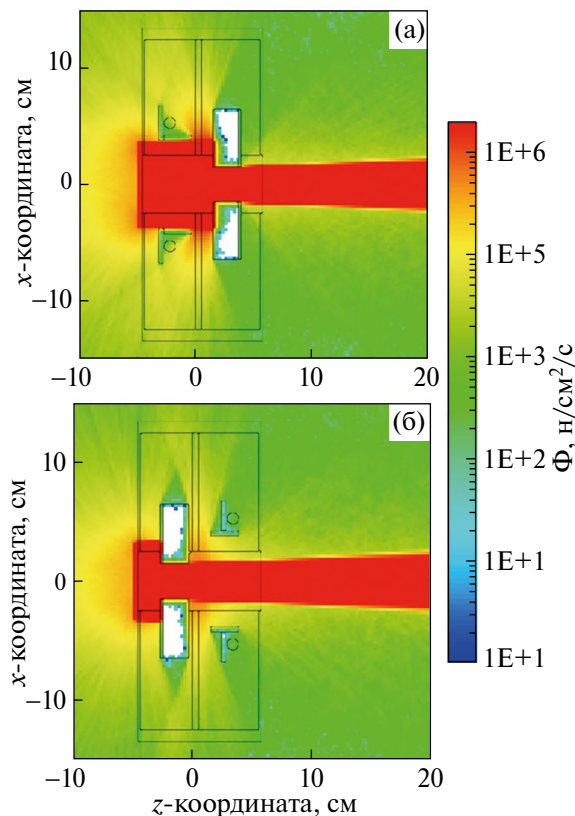


Рис. 10. Распределение нейтронов: а) в плоскости XZ ($Y=0$) расчетной модели; б) в плоскости YZ ($X=0$) расчетной модели для шторки из ПБ10.

с нитридом бора результаты абсолютно аналогичны. Различие данных материалов с ПБ10 можно связать исключительно с геометрическим фактором — для достижения требуемой трансмиссии необходима большая толщина борированного полиэтилена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе была рассмотрена задача по ослаблению нейтронного излучения за счет использования гомогенных и многослойных композитных структур на основе ABS-пластика с нитридом бора. Было показано, что применение многослойных структур с различной ориентацией слоев позволяет повысить эффективность защитной композиции, при этом при увеличении количества слоев трансмиссия нейтронного потока уменьшается всего на 8 %, что незначительно.

Была продемонстрирована возможность практического применения ABS-пластика с нитридом бора в качестве нейтроннопоглощающих шторок

для диафрагм. Подобные шторки могут рассматриваться, как альтернатива использованию керамического карбида бора, борированной резины или полиэтилена ПБ10.

Для более эффективного использования следует в дальнейшем рассмотреть возможность повышения концентрации нитрида бора свыше 30 %. Это позволит изменить компоновку слоев и расширит применимость композитного материала для защиты от нейтронов с более жестким спектром.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского Научного Фонда №№ 22–29–01186.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang X., Yang M., Zhang X., Wu H., Guo S., Wang Y. Enhancing the neutron shielding ability of polyethylene composites with an alternating multi-layered structure // *Comp. Sci. Techn.* 2017. V. 150. P. 16–23.
2. Гусев Н.Г., Климанов В.А., Машкович В.П., Суворов А.П. Защита от ионизирующих излучений. М.: Энергоатомиздат, 1989. Т. 1. 510 с.
3. Li X., Wu J., Tang C., He Z., Yuan P., Sun Y., Lau W.-m., Zhang K., Mei J., Huang Y. High temperature resistant polyimide/boron carbide composites for neutron radiation shielding // *Composites Part B: Engineering*. 2019. V. 159. P. 355–361.
4. Cataldo F., Prata M. Neutron radiation shielding with PUR composites loaded with B4C or graphite // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2019. V. 27. № 7. P. 531–537.
5. Zhang Xuan, Zhang Xianlong, Guo Shaoyun. Simple approach to developing high-efficiency neutron shielding composites // *Polymer Eng. Sci.* 2019. V. 59. № s2. P. E348–E355.
6. Shang Y., Yang G., Su F., Feng Y., Ji Y., Liu D., Yin R., Liu C., Shen C. Multilayer polyethylene/hexagonal boron nitride composites showing high neutron shielding efficiency and thermal conductivity // *Comp. Commun.* 2020. V. 19. P. 147–154.
7. Прохоров А.М. Физическая энциклопедия. В 5-ти томах. Рипол Классик, 1988.
8. <https://phits.jaea.go.jp>. Агентство Атомной энергии Японии
9. Chetverikov Y.O., Bykov A.A., Krotov A.V., Mistonov A.A., Murashev M.M., Smirnov I.V., & Tarnavich V.V. Boron-containing plastic composites as neutron shielding material for additive manufacturing processes // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2023. V. 1055. P. 168406.

INVESTIGATION OF THE ABSORPTION PROPERTIES OF MULTILAYER COMPOSITES BASED ON ABS-PLASTIC WITH BORON NITRIDE

N. A. Kovalenko^{1,*}, V. V. Tarnavich¹, Y. O. Chetverikov¹

¹ *NRC “Kurchatov Institute” – PNPI, Gatchina, Leningradskaya Oblast, 188300 Russia*

^{*} *e-mail: kovalenko_na@pnpi.nrcki.ru*

Modeling of absorption capabilities of different plastics, including those with different content of boron nitride for ABS-plastic was performed. Modeling was carried out using the PHITS software package. The paper compares the results of modeling the absorption capacity of plastic with experimental data. The case of practical application of ABS-plastic as neutron-absorbing shutters of a diaphragm is considered.

Keywords: shielding materials, 3D printing, numerical modeling