ISSN 0015-3230

Том 125, Номер 5

Май 2024

# ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

НАУКА
1727

# СОДЕРЖАНИЕ

**Том 125, номер 5, 2024**

## Электрические и магнитные свойства

Многоподрешеточные магнитные структуры в зарядово-упорядоченных перовскитных манганитах с высоким уровнем допирования

*Л. Э. Гончарь* 489

Температурная зависимость спиновой накачки в гетероструктурах Py/Pt, Py/W

*А. С. Пахомов, П. Н. Скирдков, В. В. Юрлов, А. И. Чернов, К. А. Звездин* 502

Исследование эффекта магнитоупругости металлических текстурированных лент $NiW_x$ $x$ = 5.5, 6.0, 7.4, 7.7 ат.%

*А. А. Никонов* 507

Процессы перемагничивания одноосных ферромагнитных пленок с пространственно модулированными параметрами

*Р. М. Вахитов, А. А. Ахметова, М. А. Филиппов, Р. В. Солонецкий* 513

Спиновый нематик в сильном магнитном поле

*Я. Ю. Матюнина, О. А. Космачев, Ю. А. Фридман* 521

Исследование редкоземельного интерметаллида $La_{0.73}Dy_{0.27}Mn_2Si_2$ методами рамановской спектроскопии, магнитно-силовой микроскопии и резонансной фотоэмиссионной спектроскопии

*Ю. В. Корх, Е. А. Пономарева, В. И. Гребенников, Е. Г. Герасимов, Р. Г. Чумаков, Н. В. Мушников, Т. В. Кузнецова* 529

## Структура, фазовые превращения и диффузия

Физико-технологические особенности механоактивации порошковых частиц, образующихся при гидровакуумном диспергировании металлических расплавов

*Г. В. Джандиери, Д. В. Сахвадзе, Б. Г. Саралидзе, Г. Д. Сахвадзе* 538

Состав, морфология и структура ультадисперсной композиции ZnS–ZnO с оксидами переходных элементов

*Р. В. С. С. Н. Равикумар, Б. Р. Немаллапуди, С. Гундала, В. Ф. Марков, Л. Н. Маскаева, А. В. Ищенко, Л. Г. Скорняков, А. В. Чукин, И. С. Ковалев, Г. В. Зырянов* 556

Взаимодействие водорода со сталью 316L, полученной методом послойного лазерного сплавления

*И. Е. Бойцов, А. В. Бучирин, И. П. Максимкин, И. Л. Малков, Р. К. Мусяев, Е. В. Шевнин, А. А. Юхимчук, А. В. Ялышева, С. В. Шотин, А. В. Пискунов, А. В. Семенычева, М. Ю. Грязнов, В. Н. Чувильдеев* 565

Влияние температуры деформации при сдвиге под давлением на кинетику рекристаллизации железа с субмикрокристаллической структурой

*Л. М. Воронова, М. В. Дегтярев, Т. И. Чащухина* 579

Фазовые состояния и структурные трансформации в сплавах $Fe_{73}Ga_{27}RE_{0.5}$ (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* 591

Влияние поочередного облучения ионами $O^+$ и $N^+$ на состав, структуру и электрохимические свойства сплава системы Ti–Al–V

*В. Л. Воробьёв, В. С. Гладышева, П. В. Быков, С. Г. Быстров, И. Н. Климова, А. В. Сюгаев, А. А. Колотов, В. Я. Баянкин* 603

Моделирование роста ансамбля аустенитных зерен с учетом торможения частицами вторых фаз

*И. И. Горбачев* 614

## Прочность и пластичность

Влияние ванадия на эксплуатационные свойства материала из сплава Al–2.3%V, полученного 3*d*-печатью

*В. Г. Шевченко, Д. А. Еселевич, Н. А. Попов, М. Н. Бакланов, Д. И. Вичужанин* 625

# Contents

**Vol. 125, No. 5, 2024**

## Electrical and Magnetic Properties

Multisublattice Magnetic Structures in Charge Ordered Perovskite Manganites with High Doping Level
*L. E. Gonchar* 489

The temperature Dependence of Spin Pumping in Py/W and Py/Pt Bilayers
*A. S. Pakhomov, P. N. Skirdkov, V. V. Yurlov, A. I. Chernov, K. A. Zvezdin* 502

A Study of the Magnetoelastic Effect in Metallic Textured $NiW_x$ ($x$ = 5.5, 6.0, 7.4, and 7.7 at %) Ribbons
*A. A. Nikonov* 507

Remagnetization Processes of Uniaxial Ferromagnetic Films with Spatially Modified Parameters
*R. M. Vakhitov, A. A. Akhmetova, M. A. Filippov, R. V. Solonetsky* 513

A Spin Nematic in a Strong Magnetic Field
*Ya. Yu. Matyunina, O. A. Kosmachev, Yu. A. Fridman* 521

A Study of Rare Earth Intermetallide $La_{0.73}Dy_{0.27}Mn_2Si_2$ by Raman Spectroscopy, Magnetic Force Microscopy And Resonance Photoemission Spectroscopy
*Yu. V. Korkh, E. A. Ponomareva, V. I. Grebennikov, E. G. Gerasimov, R. G. Chumakov, N. V. Mushnikov, T. V. Kuznetsova* 529

## Structure, Phase Transformations, and Diffusion

Physical and Technological Features of Mechanoactivation of Powder Particles Formed During Hydro-Vacuum Dispersion of Metallic Melts
*G. V. Jandieri, D. V. Sakhvadze, B. G. Saralidze, G. D. Sakhvadze* 538

Composition, Morphology, and Structure of Ultra Fine ZnS-ZnO Powders Alloyes with Transition Metal Oxides
*R. V. S. S. N. Ravikumar, B. R. Nemallapudi, S. Gundala , V. F. Markov, L. N. Maskaeva, A. V. Ishchenko, L. G. Skornyakov, A. V. Chukin, I. S. Kovalev, G. V. Zyryanov* 556

Hydrogen Interaction with 316L Steel Obtained by Selective Laser Melting
*I. E. Boytsov, A. V. Buchirin, I. P. Maksimkin, I. L. Malkov, R. K. Musyaev, E. V. Shevnin, A. A. Yukhimchuk, A. V. Yalysheva, S. V. Shotin, A. V. Piskunov, A. V. Semenycheva, M. Yu. Gryaznov, V. N. Chuvildeev* 565

Influence of the Temperature of High Pressure Torsion Deformation on the Recrystallization Kinetics of Iron with a Submicrocrystalline Structure
*L. M. Voronova, M. V. Degtyarev, T. I. Chashchukhina* 579

Phase States and Structural Phase Transition in $Fe_{73}Ga_{27}RE_{0.5}$ Alloys (RE = Dy, Er, Tb, Yb) Alloys: a Neutron Diffraction Study
*A. M. Balagurov, B. Yerzhanov, B. Mukhametuly, N. Yu. Samoylova, V. V. Palacheva, S. V. Sumnikov, I. S. Golovin* 591

Effect of Alternate Irradiation with $O^+$ and $N^+$ Ions on the Composition, Structure, and Electrochemical Properties Of a Ti–Al–V Alloy

*V. L. Vorob'ev, V. S. Gladysheva, P. V. Bykov, S. G. Bystrov, I. N. Klimova, A. V. Syugaev, A. A. Kolotov, V. Ya. Bayankin* 603

Simulation of the Growth of an Ensemble of Austenite Grains Considering the Inhibition by Particles of the Second Phases

*I. I. Gorbachev* 614

## Strength and Plasticity

The Effect of Vanadium on the Performance Properties of Al–2.3% V Alloy Material Manufactured by 3d Printing

*V. G. Shevchenko, D. A. Eselevich, N. A. Popov, M. N. Baklanov, D. I. Vichuzhanin* 625

*ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2024, том 125, № 5, с. 489–501*

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

*УДК 549.748:537.621*

# МНОГОПОДРЕШЕТОЧНЫЕ МАГНИТНЫЕ СТРУКТУРЫ В ЗАРЯДОВО-УПОРЯДОЧЕННЫХ ПЕРОВСКИТНЫХ МАНГАНИТАХ С ВЫСОКИМ УРОВНЕМ ДОПИРОВАНИЯ

**© 2024 г. Л. Э. Гончарь**[a, b, *]

[a]*Уральский государственный университет путей сообщения, ул. Колмогорова, 66, Екатеринбург, 620034 Россия*

[b]*Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия*

**e-mail: l.e.gonchar@yandex.ru*

Поступила в редакцию 05.08.2023 г.
После доработки 12.12.2023 г.
Принята к публикации 14.12.2023 г.

Работа посвящена теоретическому исследованию неколлинеарных магнитных структур зарядово-упорядоченных манганитов со степенью допирования $x$=3/4, 4/5. Рассмотрены причины образования скошенных и перпендикулярных структур, связанных с конкуренцией орбитально-зависимого обмена в разных кристаллографических направлениях и влиянием одноионной анизотропии. Показан механизм образования существенно неколлинеарных магнитных структур. Предсказаны тримерно-страйповые магнитные структуры с упорядочением вдоль $x_p$, $y_p$, $z_p = b$ псевдоперовскитных осей. Предположено наличие компонент магнитной структуры вдоль оси $b$ и предложены способы проверки наличия таких компонент с помощью полевых зависимостей намагниченности и частот антиферромагнитного резонанса.

*Ключевые слова*: эффект Яна–Теллера, орбитальное упорядочение, зарядовое упорядочение, многоподрешеточная магнитная структура

**DOI:** 10.31857/S0015323024050016, **EDN:** XXXRGQ

## ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы псевдоперовскитных манганитов $R_{1-x}A_xMnO_3$ с допированием позиции редкоземельного иона $R^{3+}$ неизовалентной щелочноземельной примесью $A^{2+}$ хорошо изучены в настоящее время [1–9]. Эти материалы являются перспективными с точки зрения спинтроники для создания логических элементов квантовых компьютеров [10]. Более всего изучены соединения с $x$=0.3 в связи с явлением колоссального магнетосопротивления [11]. Чистые и половинно-легированные соединения также хорошо описаны в связи с хорошо определенными на эксперименте кристаллическими и магнитными структурами [1–3, 12]. Соединения с высокой степенью допирования ($x$>1/2) с точки зрения кристаллической, зарядовой, орбитальной и магнитной структур изучены меньше, хотя взаимосвязь этих подсистем проявляется в них более интересными эффектами. Со времени классических работ Гуденафа [1] и Воллана, Келера [2] магнитная структура высокодопированных соединений считалась надежно определенной и обладающей *C*-типом упорядочения. Наличие зарядового упорядочения подтверждено в работах [4, 7, 13–15] для некоторых манганитов при $x$=3/4. Температура зарядового и антиферромагнитного упорядочения определена в этих экспериментах в диапазоне $T_{CO}$=140–300 K. При $x$=4/5 о зарядово-упорядоченной фазе при $T_{CO}$=150–210 K с антиферромагнитной структурой сообщается в работах [4, 7, 13, 15–16]. Зарядовое упорядочение в высокодопированных соединениях конкурирует с фазовым расслоением [19, 20].

Температура Нееля для этих соединений в экспериментах определена ниже или равной температуре зарядового упорядочения (ЗУ). В работе Мори [21] была предложена модель орбитально-зарядовой структуры “бистрайп” (двойной страйп) для $x$=2/3 и 3/4, которая была опровергнута в работах [6, 5, 14]. В этих же работах для орбитально-зарядовой структуры высокодопированных манганитов была предложена модель “вигнеровского кристалла”. Антиферромагнитная (АФМ) структура *C*-типа [1, 3] несовместима с данной моделью, поскольку правила Гудена-

фа–Канамори для определения знаков обменных параметров предполагают наличие конкуренции обменных взаимодействий [22, 23]. В работах [6, 5, 14] были предложены существенно-неколлинеарные магнитные структуры. Для $x$=2/3 такую структуру [5, 6] можно объяснить в рамках модели орбитально-зависимых обменных взаимодействий и одноионной анизотропии [22]. Особенностью зарядово-орбитального упорядочения "вигнеровский кристалл" является конкуренция обменного взаимодействия внутри плоскости *ac* в обозначениях *Pnma*, и в связи с этим существенно увеличивается количество различных направлений магнитных моментов. Соединения с $x$=3/4 [14] и $x$=4/5 [17] также могут обладать зарядово-орбитальной структурой типа "вигнеровский кристалл". При этом попытка определить магнитную структуру, приближенную к *C*-типу, с характерными волновыми векторами **k**=[1/4 0 1/2] и **k**=[1/2 0 1/2], не является однозначной с точки зрения авторов экспериментальной работы [14]. В этих соединениях также определяли скошенную антиферромагнитную структуру или ферромагнитные капли в антиферромагнитной матрице [7, 18, 24], *C*+*CE*-структуру [13], *C*+*G*-структуру [13, 15] или структуру из 32 или 36 магнитных подрешеток [13], структуры типа спиновых стекол [15]. Определить или даже предположить магнитную структуру в увеличенной ячейке (по сравнению с ячейкой чистого манганита) оказывается очень сложно, особенно с учетом конкуренции обменных взаимодействий.

В недавней работе [16] авторы исследовали изменение магнитных структур для манганитов с концентрацией $0.5<x<0.7$, однако более подробных экспериментальных исследований магнитной структуры в вигнеровских кристаллах манганитов с $x$ = 3/4, 4/5 пока нет.

В данной работе предлагается модель магнитной структуры соединений $La_{1/4}Ca_{3/4}MnO_3$ и $Bi_{1/5}Ca_{4/5}MnO_3$, имеющих орбитально-зарядовую структуру типа "вигнеровский кристалл", в рамках экспериментально определенных кристаллических и зарядовых структур [14, 17]. Модель орбитально-зависимых сверхобменного взаимодействия и одноионной анизотропии применена к данным кристаллам, в результате получена тримерно-страйповая магнитная структура, аналогичная $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ [22]. Предложены экспериментальные методы для проверки особенностей полученной магнитной структуры.

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ, ЗАРЯДОВАЯ И ОРБИТАЛЬНАЯ СТРУКТУРЫ

Основную роль в формировании фрустрированной магнитной структуры играет подрешетка ионов $Mn^{3+}$, которые обладают вырожденным орбитальным состоянием $^5E$ в симметричном октаэдрическом окружении. Благодаря наличию зарядового порядка эта подрешетка взаимодействует с подрешеткой $Mn^{4+}$.

Орбитальное состояние ионов $Mn^{3+}$ можно описать как [22, 23]

$$\Psi_n = \left|\cos\frac{\Theta_n}{2}\right|\left|\theta\right\rangle_n \pm \left|\sin\frac{\Theta_n}{2}\right|\left|\varepsilon\right\rangle_n, \qquad (1)$$

где $\left|\theta\right\rangle_n, \left|\varepsilon\right\rangle_n$ – собственные функции основного состояния $n$-го иона $Mn^{3+}$. Углы смешивания орбитальных функций могут быть выражены через симметризованные искажения $e_g$-типа кислородного окружения [25, 22]:

$$\sin\Theta_n = -\frac{Q_{\varepsilon n}}{\sqrt{Q_{\theta n}^2 + Q_{\varepsilon n}^2}},\ \cos\Theta_n = -\frac{Q_{\theta n}}{\sqrt{Q_{\theta n}^2 + Q_{\varepsilon n}^2}}, \qquad (2)$$

где $Q_{\theta n} \sim 3r^2 - z^2$, $Q_{\varepsilon n} \sim x^2 - y^2$ – симметризованные искажения $e_g$-типа кислородных октаэдров вокруг $Mn^{3+}$.

### $La_{1/4}Ca_{3/4}MnO_3$

$La_{1/4}Ca_{3/4}MnO_3$ является сильнолегированным ЗУ-манганитом с зарядово-орбитальным упорядочением типа вигнеровского кристалла. Симметрия кристаллической решетки имеет пространственную группу $P2_1/m$ с ячейкой, четырехкратно увеличенной по сравнению с чистым манганитом и вдвое увеличенной по сравнению с половинно-допированным манганитом [14]. Орбитально-зарядовая структура изображена на рис. 1.

Искажения кислородных октаэдров, окружающих ионы марганца, имеют два типа. Пер-

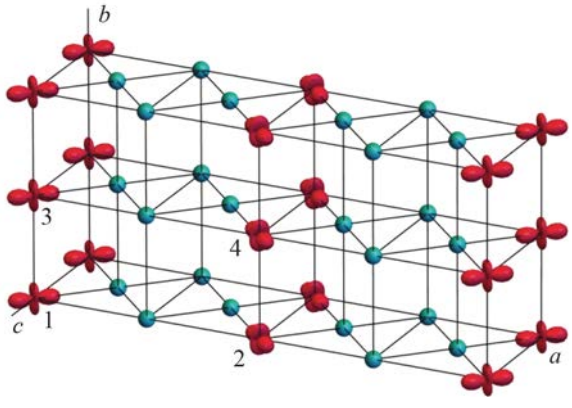


**Рис. 1.** Орбитально-зарядовая структура $La_{1/4}Ca_{3/4}MnO_3$ [14]. Здесь и в последующих рисунках ионы $Mn^{3+}$ изображены в виде распределения электронных плотностей, ионы $Mn^{4+}$ обозначены сферами. Числа нумеруют подрешетки орбитальной структуры.

вый – это сдвиг лигандов $e_g$-типа вследствие кооперативного эффекта Яна–Теллера, который приводит к разным длинам связей Mn–O в октаэдре. Второй тип искажений – это поворотные искажения $t_{1g}$-типа, которые приводят к отклонению лигандов от линии Mn–Mn. Окружение иона $Mn^{3+}$ содержит искажения обоих типов, а окружение $Mn^{4+}$ – только поворотные искажения и подстройку решетки за счет сдвигов ионов $Mn^{4+}$ [14].

Для расчета симметризованных искажений кислородного окружения ионов $Mn^{3+}$ были использованы результаты эксперимента по определению кристаллической структуры [14], собранные в таблице 1.

Ионы $Mn^{3+}$ в позиции 2*c* соответствуют подрешеткам 1 и 3 на рис. 1, в позиции 2*d* –подрешеткам 2 и 4.

Симметризованное искажение $e_g$-типа в кислородном октаэдре, использованное для расчета параметра $\Theta_{1,2}$ в формуле (2), зависит от сдвигов ионов кислорода $v_x$, $v_{z1,2}$ и постоянных решетки *a*, *b*, *c* следующим образом:

$$Q_\theta = \frac{1}{\sqrt{12}}\left(b - \frac{\frac{1}{4}a+c}{\sqrt{2}}\right);$$
$$Q_{\varepsilon 1,2} = \sqrt{2}\left[v_x a + v_{z1,2} c\right]. \quad (3)$$

Орбитальную структуру такого типа можно задать соотношением, рассчитанным из формул (2) и (3):

$$\Theta_1 = \Theta_3 \approx 2\pi - \Theta_2 = 2\pi - \Theta_4 \approx 1.25\pi. \quad (4)$$

Различие между углами смешивания различных позиций $Mn^{3+}$составляет не более 1%. Орбитальная и зарядовая структуры на рис. 1 и последующих рисунках изображена для волновых

**Таблица 1.** Координаты атомов в примитивной ячейке для манганита $x$=3/4 в ЗУФ (группа симметрии $P2_1/m$) [14]

| Ионы и названия позиций | Координаты | Значения параметров |
|---|---|---|
| $Mn^{3+}$ (1) – 2*c* | (0, 0, 1/2*c*), (0, 1/2*b*, 1/2*c*) | *a*=21.4732<br>*b*=7.4689<br>*c*=5.375 |
| $Mn^{3+}$ (2) – 2*d* | (1/2*a*, 0, 1/2*c*), (1/2*a*, 1/2*b*, 1/2*c*) | |
| $Mn^{4+}$ (3) – 4*f* | (1/8*a*, 0, $\Delta z_1 c$), (7/8*a*, 0, $-\Delta z_1 c$), (7/8*a*, 1/2*b*, $-\Delta z_1 c$), (1/8*a*, 1/2*b*, $\Delta z_1 c$), | |
| $Mn^{4+}$ (4) – 4*f* | (1/4*a*, 0, 1/2*c*+$\Delta z_1 c$), (3/4*a*, 0, 1/2*c*–$\Delta z_1 c$),<br>(3/4*a*, 1/2*b*, 1/2*c*–$\Delta z_1 c$), (1/4*a*, 1/2*b*, 1/2*c*+$\Delta z_1 c$) | $\Delta z_1$=–0.0181 |
| $Mn^{4+}$ (5) – 4*f* | (3/8*a*, 0, $\Delta z_1 c$), (3/8*a*, 1/2*b*, $-\Delta z_1 c$), (3/8*a*, 1/2*b*, $\Delta z_1 c$), (3/8*a*, 0, $-\Delta z_1 c$) | |
| $O_a$ (1) – 2*e* | ((11/16+$u_x$)*a*, 0, ($u_z$+$\Delta z_1$)*c*), ((5/16–$u_x$)*a*, 1/2*b*, –($u_z$+$\Delta z_1$)*c*) | |
| $O_a$ (2) – 2*e* | ((13/16+$u_x$)*a*, 0, (1/2– $u_z$+$\Delta z_1$)*c*), ((3/16–$u_x$)*a*, 1/2*b*, (1/2+ $u_z$–$\Delta z_1$)*c*) | |
| $O_a$ (3) – 2*e* | ((15/16+$u_x$)*a*, 0, ($u_z$+$\Delta z_1$)*c*), ((1/16–$u_x$)*a*, 1/2*b*, –($u_z$+$\Delta z_1$)*c*) | |
| $O_a$ (4) – 2*e* | ((1/16+$u_x$)*a*, 0, (1/2–$u_z$+$\Delta z_1$)*c*), ((15/16–$u_x$)*a*, 1/2*b*, (1/2+$u_z$–$\Delta z_1$)*c*) | $u_x$=–0.0131<br>$u_z$=0.0656 |
| $O_a$ (5) – 2*e* | ((3/16+$u_x$)*a*, 0, ($u_z$–$\Delta z_1$)*c*), ((13/16–$u_x$)*a*, 1/2*b*, (–$u_z$+$\Delta z_1$)*c*) | |
| $O_a$ (6) – 2*e* | ((5/16+$u_x$)*a*, 0, (1/2–$u_z$–$\Delta z_1$)*c*), ((11/16–$u_x$)*a*, 1/2*b*, (1/2+$u_z$+$\Delta z_1$)*c*) | |
| $O_a$ (7) – 2*e* | ((7/16+$u_x$)*a*, 0, ($u_z$–$\Delta z_1$)*c*), ((9/16–$u_x$)*a*, 1/2*b*, (–$u_z$+$\Delta z_1$)*c*) | |
| $O_a$ (8) – 2*e* | ((9/16+$u_x$)*a*, 0, (1/2–$u_z$–$\Delta z_1$)*c*), ((7/16–$u_x$)*a*, 1/2*b*, (1/2+$u_z$+$\Delta z_1$)*c*) | |
| $O_p$ (1) – 4*f* | ((7/16+$v_x$)*a*, $v_y$*b*, (3/4+$v_z$+$\Delta z_1$)*c*), ((7/16+$v_x$)*a*, (1/2–$v_y$)*b*, (3/4+$v_z$+$\Delta z_1$)*c*),<br>((9/16–$v_x$)*a*, –$v_y$*b*, (1/4–$v_z$–$\Delta z_1$)*c*), ((9/16–$v_x$)*a*, (1/2+$v_y$)*b*, (1/4–$v_z$–$\Delta z_1$)*c*) | |
| $O_p$ (2) – 4*f* | ((9/16+$v_x$)*a*, $v_y$*b*, (1/4–$v_z$+$\Delta z_1$)*c*), ((9/16+$v_x$)*a*, (1/2–$v_y$)*b*, (1/4–$v_z$+$\Delta z_1$)*c*),<br>((7/16–$v_x$)*a*, –$v_y$*b*, (3/4+$v_z$–$\Delta z_1$)*c*), ((7/16–$v_x$)*a*, (1/2+$v_y$)*b*, (3/4+$v_z$–$\Delta z_1$)*c*) | |
| $O_p$ (3) – 4*f* | ((11/16+$v_x$)*a*, $v_y$*b*, (3/4+$v_z$+$\Delta z_1$)*c*), ((11/16+$v_x$)*a*, (1/2–$v_y$)*b*, (3/4+$v_z$+$\Delta z_1$)*c*),<br>((5/16–$v_x$)*a*, –$v_y$*b*, (1/4–$v_z$–$\Delta z_1$)*c*), ((5/16–$v_x$)*a*, (1/2+$v_y$)*b*, (1/4–$v_z$–$\Delta z_1$)*c*) | |
| $O_p$ (4) – 4*f* | ((13/16+$v_x$)*a*, $v_y$*b*, (1/4–$v_z$+$\Delta z_1$)*c*), ((13/16+$v_x$)*a*, (1/2–$v_y$)*b*, (1/4–$v_z$+$\Delta z_1$)*c*),<br>((3/16–$v_x$)*a*, –$v_y$*b*, (3/4+$v_z$–$\Delta z_1$)*c*), ((3/16–$v_x$)*a*, (1/2+$v_y$)*b*, (3/4+$v_z$–$\Delta z_1$)*c*), | $v_x$= 0.0561<br>$v_y$=0.0325<br>$v_z$=–0.0242 |
| $O_p$ (5) – 4*f* | ((15/16+$v_x$)*a*, $v_y$*b*, (3/4+$v_z$–$\Delta z_1$)*c*), ((15/16+$v_x$)*a*, (1/2–$v_y$)*b*, (3/4+$v_z$–$\Delta z_1$)*c*),<br>((1/16–$v_x$)*a*, –$v_y$*b*, (1/4–$v_z$+$\Delta z_1$)*c*), (1/16–$v_x$)*a*, (1/2+$v_y$)*b*, (1/4–$v_z$+$\Delta z_1$)*c*) | $v_{z1}$= $v_z$–$\Delta z_1$<br>$v_{z2}$= $v_z$+$\Delta z_1$ |
| $O_p$ (6) – 4*f* | ((1/16+$v_x$)*a*, $v_y$*b*, (1/4–$v_z$–$\Delta z_1$)*c*), ((1/16+$v_x$)*a*, (1/2–$v_y$)*b*, (1/4–$v_z$–$\Delta z_1$)*c*),<br>((15/16–$v_x$)*a*, –$v_y$*b*, (3/4+$v_z$+$\Delta z_1$)*c*), ((15/16–$v_x$)*a*, (1/2+$v_y$)*b*, (3/4+$v_z$+$\Delta z_1$)*c*) | |
| $O_p$ (7) – 4*f* | ((3/16+$v_x$)*a*, $v_y$*b*, (3/4+$v_z$–$\Delta z_1$)*c*), ((3/16+$v_x$)*a*, (1/2–$v_y$)*b*, (3/4+$v_z$–$\Delta z_1$)*c*),<br>((13/16–$v_x$)*a*, –$v_y$*b*, (1/4–$v_z$+$\Delta z_1$)*c*), ((13/16–$v_x$)*a*, (1/2+$v_y$)*b*, (1/4–$v_z$+$\Delta z_1$)*c*) | |
| $O_p$ (8) – 4*f* | ((5/16+$v_x$)*a*, $v_y$*b*, (1/4–$v_z$–$\Delta z_1$)*c*), ((5/16+$v_x$)*a*, (1/2–$v_y$)*b*, (1/4–$v_z$–$\Delta z_1$)*c*),<br>((11/16–$v_x$)*a*, –$v_y$*b*, (3/4+$v_z$+$\Delta z_1$)*c*), ((11/16–$v_x$)*a*, (1/2+$v_y$)*b*, (3/4+$v_z$+$\Delta z_1$)*c*) | |

функций (1) с учетом углов (2) для симметризованных искажений, относящихся к экспериментальной кристаллической структуре. Для визуализации использован пакет Wolfram Mathematica[1].

Выражения для симметризованных искажений $e_g$-типа (3) соответствуют выражениям, полученным для чистого манганита [26] с учетом увеличения постоянной решетки в направлении $a$ и с учетом различия искажений окружения разных позиций $Mn^{3+}$:

$$Q_\theta = \tfrac{1}{\sqrt{12}}\left[b - \tfrac{1}{\sqrt{2}}(a+c)\right], Q_\varepsilon = \sqrt{2}(v_X a + v_Z c). \quad (5)$$

Поворотные искажения кислородных октаэдров могут быть описаны двумя углами: φ и ψ. Угол φ –угол поворота октаэдра вокруг оси $a$, угол ψ –угол поворота вокруг оси $b$. Пространственное распределение этих искажений приведено в табл. 2.

Искажение окружения ионов $Mn^{4+}$ не рассчитано, так как не используется в исследовании. Значения углов для экспериментальной структуры [14]: $\varphi = 11°$, $\psi_c = 11°$, $\psi_d = 8°$.

Параметры кристаллической структуры, которые необходимы для расчета сверхобменного взаимодействия на подрешетке $Mn^{3+}$, собраны в табл. 3.

### $Bi_{1/5}Ca_{4/5}MnO_3$

$Bi_{1/5}Ca_{4/5}MnO_3$ является сильнолегированным ЗУ-манганитом с зарядово-орбитальным упорядочением типа вигнеровского кристалла. Симметрия кристаллической решетки также имеет пространственную группу *Pnma* симметрии с ячейкой, увеличенной в пять раз по сравнению с чистым манганитом [15]. Орбитально-зарядовая структура приведена на рис. 2.

В $La_{1/5}Ca_{4/5}MnO_3$ авторы работы [27] не обнаружили орбитально-зарядового упорядочения подрешетки Mn кристалла, а магнитную структуру определили как *C*-тип аналогично классической работе [2]. Ранее в работе [4] для этого соединения с той же концентрацией примеси зарядовое упорядочение было установлено без уточнения симметрии.

Как и в других соединениях с зарядовым упорядочением, в $Bi_{1/5}Ca_{4/5}MnO_3$ искажения кислородных октаэдров, окружающих ионы марганца, состоят из двух видов. Первый тип – это сдвиг лигандов $e_g$-типа вследствие кооперативного эффекта Яна–Теллера, который приводит к разным длинам связей Mn–O в октаэдре. Второй тип искажений – это поворотные искажения $t_{1g}$-типа, которые приводят к отклонению лигандов от линии Mn–Mn. Окружение иона $Mn^{3+}$ содержит искажения обоих типов, окружение $Mn^{4+}$ –

**Таблица 2.** Пространственное распределение углов поворотов кислородных октаэдров, окружающих ионы $Mn^{3+}$, в ячейке группы $P2_1/m$. Ионы $Mn^{3+}$ пронумерованы в соответствии с рис. 2

| $Mn_1$ | $Mn_2$ | $Mn_3$ | $Mn_4$ |
|---|---|---|---|
| $-\varphi, \psi_c$ | $\varphi, -\psi_d$ | $-\varphi, \psi_c$ | $\varphi, -\psi_d$ |

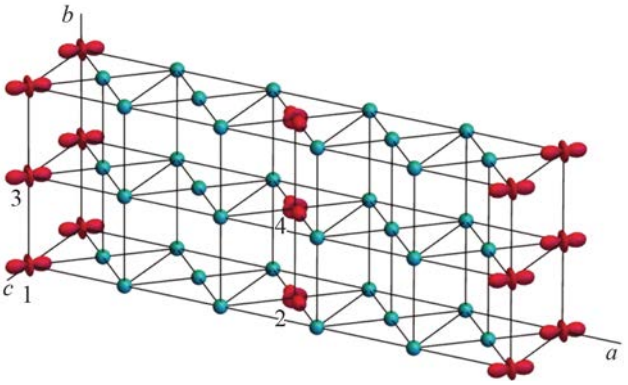


**Рис. 2.** Орбитальная и зарядовая структуры подрешетки марганца в $Bi_{1/5}Ca_{4/5}MnO_3$ [15].

**Таблица 3**. Данные из работы [14] о конфигурации сверхобменной связи в $La_{1/4}Ca_{3/4}MnO_3$ при $T = 5$ K

| Тип обменной пары | Расстояния $Mn_i$–O, $Mn_j$–O, Å | Углы $Mn_i$–O–$Mn_j$,° |
|---|---|---|
| $Mn^{3+}$–$Mn^{4+}$(*ac*-плоскость) | 1.99, 1.91(d, ФМ-связь)<br>2.00, 1.93 (c, ФМ-связь)<br>1.845, 1.93 (d, АФМ-связь)<br>1.87, 1.92 (c, АФМ-связь) | 163.5° (ФМ-связь)<br>160° (АФМ-связь) |
| $Mn^{4+}$–$Mn^{4+}$ (*ac*-плоскость) | 1.90, 1.91, 1.92, 1.93, 1.94, 1.95 | 160°, 161°, 162° |
| $Mn^{4+}$–$Mn^{4+}$ (ось *b*) | 1.901 | 159° |
| $Mn^{3+}$–$Mn^{3+}$ (ось *b*) | 1.901 | 158° |

[1] Wolfram Research, Inc., Mathematica, Version 13.0.0, Champaign, IL (2021).

только поворотные искажения и подстройку решетки за счет сдвигов ионов $Mn^{4+}$.

Для расчета симметризованных искажений кислородного окружения ионов $Mn^{3+}$ были использованы результаты эксперимента по определению кристаллической структуры [15], собранные в табл. 4.

Симметризованное искажение $e_g$-типа в кислородном октаэдре, использованное для расчета параметра $\Theta$ в формуле (2), зависит от сдвигов

**Таблица 4.** Параметры кристаллической структуры $Bi_{1/5}Ca_{4/5}MnO_3$ (группа симметрии *Pnma*) в соответствии с экспериментальной работой [17] для расчета симметризованных координат окружения $Mn^{3+}$. Позиции Bi/Ca опущены

| Ионы и названия позиций | Координаты | Значения параметров |
|---|---|---|
| $Mn^{3+}(1)$–4*b* | (1/2*a*, 0, 0), (0, 0, 1/2*c*),<br>(1/2*a*, 1/2*b*, 0), (0, 1/2*b*, 1/2*c*) | *a*=26.720 Å<br>*b*=7.449 Å<br>*c*=5.386 Å |
| $Mn^{4+}(2)$ –8*d* | (1/10*a*, 0, $V_{Mnz}c$), (4/10*a*, 0, (1/2+$V_{Mnz}$)*c*),<br>(–1/10*a*, 1/2*b*, –$V_{Mnz}$)*c*), (6/10*a*, 1/2*b*, (1/2–$V_{Mnz}$)*c*),<br>(–1/10*a*, 0, –$V_{Mnz}c$), (6/10*a*, 0, (1/2–$V_{Mnz}$)*c*),<br>(1/10*a*, 1/2*b*, $V_{Mnz}c$), (4/10*a*, 1/2*b*, (1/2+$V_{Mnz}$)*c*) | $V_{Mnz}$=0.018 |
| $Mn^{4+}$ (3)–8*d* | (3/10*a*, 0, $V_{Mnz}c$), (2/10*a*, 1/2*b*, (1/2+$V_{Mnz}$)*c*),<br>(–3/10*a*, 1/2*b*, –$V_{Mnz}c$), (8/10*a*, 1/2*b*, (1/2–$V_{Mnz}$)*c*),<br>(–3/10*a*, 0, –$V_{Mnz}c$), (8/10*a*, 0, (1/2–$V_{Mnz}$)*c*),<br>(3/10*a*, 1/2*b*, $V_{Mnz}c$), (2/10*a*, 1/2*b*, (1/2+$V_{Mnz}$)*c*) | |
| $O_a$ (1)–4*c* | (1/10*a*, 1/4*b*, $u_z c$), (4/10*a*, –1/4*b*, (1/2+$u_z$)*c*),<br>(9/10*a*, –1/4*b*, –$u_z c$), (6/10*a*, 1/4*b*, (1/2–$u_z$)*c*) | |
| $O_a$ (2)–4*c* | (1/2*a*, 1/4*b*, $u_z c$), (0, –1/4*b*, (1/2+$u_z$)*c*),<br>(1/2*a*, –1/4*b*, –$u_z c$), (0, 1/4*b*, (1/2–$u_z$)*c*) | |
| $O_a$ (3)–4*c* | (9/10*a*, 1/4*b*, $u_z c$), (6/10*a*, –1/4*b*, (1/2+$u_z$)*c*),<br>(1/10*a*, –1/4*b*, $u_z c$), (4/10*a*, 1/4*b*, (1/2–$u_z$)*c*) | $u_z$=–0.065 |
| $O_a$ (4)–4*c* | (3/10*a*, 1/4*b*, $u_z c$), (2/10*a*, –1/4*b*, (1/2+$u_z$)*c*),<br>(7/10*a*, –1/4*b*, –$u_z c$), (8/10*a*, 1/4*b*, (1/2–$u_z$)*c*) | |
| $O_a$ (5)–4*c* | (7/10*a*, 1/4*b*, $u_z c$), (8/10*a*, –1/4*b*, (1/2+$u_z$)*c*),<br>(3/10*a*, –1/4*b*, –$u_z c$), (2/10*a*, 1/4*b*, (1/2–$u_z$)*c*) | |
| $O_p$ (1)–8*d* | ((1/20+$v_{x1}$)*a*, $v_y b$, (3/4 – $v_{z1}$)*c*), ((9/20–$v_{x1}$)*a*, –$v_y b$, (1/4 + $v_{z1}$)*c*),<br>((–1/20–$v_{x1}$)*a*, (1/2+$v_y$)*b*, (1/4 + $v_{z1}$)*c*),<br>((11/20+$v_{x1}$)*a*, (1/2–$v_y$)*b*, (3/4 + $v_{z1}$)*c*),<br>((–1/20–$v_{x1}$)*a*, –$v_y b$, (1/4 + $v_{z1}$)*c*), ((11/20+$v_{x1}$)*a*, $v_y b$, (3/4 –$v_{z1}$)*c*),<br>((1/20+$v_{x1}$)*a*, (1/2–$v_y$)*b*, (3/4 + $v_{z1}$)*c*),<br>((9/20–$v_{x1}$)*a*, (1/2+$v_y$)*b*, (3/4 – $v_{z1}$)*c*) | $v_{x1}$=0.004<br>$v_y$=0.035<br>$v_{z1}$=–0.005 |
| $O_p$ (2)–8*d* | ((1/20–$v_{x1}$)*a*, –$v_y b$, (1/4 – $v_{z2}$)*c*), ((9/20+$v_{x1}$)*a*, $v_y b$, (3/4 + $v_{z2}$)*c*)<br>((–1/20+$v_{x1}$)*a*, (1/2–$v_y$)*b*, (3/4 + $v_{z2}$)*c*),<br>((11/20–$v_{x1}$)*a*, (1/2–$v_y$)*b*, (1/4 + $v_{z2}$)*c*),<br>((11/20–$v_{x1}$)*a*, –$v_y b$, (1/4 –$v_{z2}$)*c*), ((1/20–$v_{x1}$)*a*, (1/2+$v_y$)*b*, (1/4 – $v_{z1}$)*c*)<br>((9/20+$v_{x1}$)*a*, (1/2–$v_y$)*b*, (3/4 + $v_{z2}$)*c*), ((–1/20+$v_{x1}$)*a*, $v_y b$, (3/4 + $v_{z2}$)*c*) | $v_{x1}$=0.004<br>$v_y$=0.035<br>$v_{z2}$=–0.01 |
| $O_p$ (3)–8*d* | ($v_{x3}a$, –$v_y b$, (1/4 + $v_{z3}$)*c*), ((1/2–$v_{x3}$)*a*, $v_y b$, (3/4 + $v_{z3}$)*c*),<br>(–$v_{x3}a$, (1/2+$v_y$)*b*, (1/4 –$v_{z3}$)*c*), ((1/2+$v_{x3}$)*a*, (1/2+$v_y$)*b*, (1/4 – $v_{z3}$)*c*),<br>(–$v_{x3}a$, $v_y b$, (3/4 –$v_{z3}$)*c*), ((1/2+$v_{x3}$)*a*, –$v_y b$, (1/4 – $v_{z3}$)*c*),<br>($v_{x3}a$, (1/2+$v_y$)*b*, (1/4 + $v_{z3}$)*c*), ((1/2–$v_{x3}$)*a*, (1/2–$v_y$)*b*, (3/4 + $v_{z3}$)*c*) | $v_{x3}$=0.15<br>$v_y$=0.035<br>$v_{z3}$=0.015 |
| $O_p$ (4)–8*d* | (1/4*a*, $v_y b$, (1/4 + $v_{z3}$)*c*), (1/4*a*, –$v_y b$, (3/4 + $v_{z3}$)*c*),<br>(3/4*a*, (1/2+$v_y$)*b*, (3/4 –$v_{z3}$)*c*), (3/4*a*, (1/2–$v_y$)*b*, (1/4 – $v_{z3}$)*c*),<br>(3/4*a*, –$v_y b$, (3/4 –$v_{z3}$)*c*), (3/4*a*, $v_y b$, (1/4 – $v_{z3}$)*c*),<br>(1/4*a*, (1/2–$v_y$)*b*, (1/4 + $v_{z3}$)*c*), (1/4*a*, (1/2+$v_y$)*b*, (3/4 + $v_{z3}$)*c*) | $v_y$=0.035<br>$v_{z3}$=0.015 |
| $O_p$ (5)–8*d* | ((1/2–$v_{x3}$)*a*, $v_y b$, (1/4 + $v_{z3}$)*c*), ($v_{x3}a$, –$v_y b$, (3/4 + $v_{z3}$)*c*),<br>((1/2+$v_{x3}$)*a*, (1/2+$v_y$)*b*, (3/4 –$v_{z3}$)*c*), (–$v_{x3}a$, (1/2–$v_y$)*b*, (1/4 – $v_{z3}$)*c*),<br>(–$v_{x3}a$, –$v_y b$, (3/4 –$v_{z3}$)*c*), (–$v_{x3}a$, $v_y b$, (1/4 – $v_{z3}$)*c*),<br>($v_{x3}a$, (1/2–$v_y$)*b*, (1/4 + $v_{z3}$)*c*), ($v_{x3}a$, (1/2+$v_y$)*b*, (3/4 + $v_{z3}$)*c*) | $v_{x3}$=0.15<br>$v_y$=0.035<br>$v_{z3}$=0.015 |

ионов кислорода $v_{x1}$, $v_{z1,2}$ и постоянных решетки *a, b, c* следующим образом:

$$Q_\theta = \frac{1}{\sqrt{12}}\left(b - \frac{\frac{1}{5}a+c}{\sqrt{2}}\right) - \frac{1}{\sqrt{6}}\left(v_{z1} - v_{z2}\right)c;$$
$$Q_\varepsilon = \sqrt{2}\left[v_{x1}a + \frac{\left(v_{z1} + v_{z2}\right)}{2}c\right]. \quad (6)$$

Орбитальную структуру такого типа можно задать соотношением, рассчитанным из формул (2) и (5):

$$\Theta_1 = \Theta_3 = 2\pi - \Theta_2 = 2\pi - \Theta_4 \approx 1.66\pi. \quad (7)$$

Уточненная методика расчета незначительно меняет угол смешивания орбитальных функций, но играет решающую роль в моделировании магнитной структуры и существенно изменяет ее по сравнению с работой [23]. Выражения для симметризованных искажений $e_g$-типа (6) соответствуют выражениям, полученным для чистого манганита [26] с учетом увеличения постоянной решетки в направлении *a* и с учетом различия искажений окружения разных позиций $Mn^{3+}$ (см. формулу (4)).

Поворотные искажения кислородного октаэдра могут быть описаны двумя углами: φ и ψ. Угол φ – это угол поворота октаэдра вокруг оси *a*, а угол ψ – это угол поворота вокруг оси *b*. Пространственное распределение этих искажений приведено в табл. 5.

Искажение окружения ионов $Mn^{4+}$ не рассчитано, так как не используется в исследовании. Значения углов для экспериментальной структуры [15]: φ = 8°, ψ = 11°.

**Таблица 5.** Углы поворотов кислородных октаэдров, окружающих ионы $Mn^{3+}$, – пространственное распределение в увеличенной ячейке группы *Pnma*. Ионы $Mn^{3+}$ пронумерованы в соответствии с рис. 2

| $Mn_1$ | $Mn_2$ | $Mn_3$ | $Mn_4$ |
|---|---|---|---|
| φ, −ψ | φ, ψ | −φ, −ψ | −φ, ψ |

Параметры кристаллической структуры, которые необходимы для расчета сверхобменного взаимодействия на подрешетке $Mn^{3+}$, собраны в табл. 6.

Обменное взаимодействие и тримерно-страйповая магнитная структура

Магнитная структура зарядово-упорядоченных соединений рассчитывается с помощью гамильтониана для соответствующего количества подрешеток:

$$\hat{H}_{\text{mag}} = \sum_{i>j} J_{ij}\left(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j\right) + \sum_p \hat{H}_{\text{an}}^{(p)} + g\mu_B \sum_i \mathbf{H}\cdot\mathbf{S}_i. \quad (8)$$

Первое слагаемое отвечает за сверхобменное взаимодействие между различными парами ионов марганца, второе – за одноионную анизотропию подрешеток трехвалентного марганца, третье – за зеемановское взаимодействие со внешним магнитным полем **H**. При небольших полях тензорной природой *g*-фактора ян-теллеровских ионов $Mn^{3+}$ можно пренебречь и принять *g*=2.

Сверхобменное взаимодействие зависит от орбитального состояния каждого взаимодействующего иона в обменной паре. Орбитальное состояние $Mn^{3+}$ описывается углом Θ смешивания многоэлектронных волновых функций основного состояния [22] (формула (1)).

$$J_{ij}\left(\Theta_i,\Theta_j\right) = \frac{J_{0,k}\cos^2\varphi_{ij}}{r_{ij}^{10}} F_{ij}^k\left(\Theta_i,\Theta_j\right), \quad (9)$$

где параметрами конфигурации взаимодействующей пары являются $\varphi_{ij}$ (угол связи Mn–O–Mn) и $r_{ij}$ (средняя длина связи Mn–O в паре *i–j*). Другие параметры зависят от заряда или орбитальных состояний взаимодействующих ионов в паре: индекс *k* нумерует типы пар, для которых параметр обменного взаимодействия $J_{0,k}$ различается, $F_{ij}^k\left(\Theta_i,\Theta_j\right)$ является безразмерной орбитально-зависимой функцией, определяемой симметрией пары. Её зависимость от углов ор-

**Таблица 6.** Структурные параметры сверхобменной связи Mn–O–Mn (из эксперимента [17])

| Тип обменной пары | Расстояния $Mn_i$–O, $Mn_j$–O, Å | Углы $Mn_i$–O–$Mn_j$,° |
|---|---|---|
| $Mn^{3+}$–$Mn^{4+}$(*ac*-плоскость) | 2.024, 1.87 (ФМ-связь)<br>1.916, 1.89 (АФМ-связь) | 163.5 (ФМ-связь)<br>160.8 (АФМ-связь) |
| $Mn^{4+}$–$Mn^{4+}$ (*ac*-плоскость) | 1.90, 2.010 | 159.1° |
| $Mn^{4+}$–$Mn^{4+}$ (ось *b*) | 1.904<br>1.907 | 158.1°<br>158.9° |

битального смешивания $\Theta_i$, $\Theta_j$, вызывающих необычные магнитные структуры, бывает трех типов:

1. Пара $Mn^{3+}$–$Mn^{3+}$ ($k$=1)

$$F^1_{z,ij}\left(\Theta_i,\Theta_j\right) = 1 - \alpha\left(\cos\Theta_i + \cos\Theta_j\right) + \beta\cos\Theta_i\cos\Theta_j,$$

$$F^1_{x(y),ij}\left(\Theta_i,\Theta_j\right) = 1 + \frac{\alpha}{2}\left(\cos\Theta_i \pm \sqrt{3}\sin\Theta_i + \cos\Theta_j \pm \sqrt{3}\sin\Theta_j\right) + \frac{\beta}{4}\left(\cos\Theta_i \pm \sqrt{3}\sin\Theta_i\right)\times\left(\cos\Theta_j \pm \sqrt{3}\sin\Theta_j\right).$$

2. Пара $Mn^{3+}$–$Mn^{4+}$ ($k$=2)

$$F^1_{z,ij}\left(\Theta_i\right) = 1 - \alpha'\cos\Theta_i,$$

$$F^2_{x(y),ij} = \left(1 + \alpha'/2\left(\cos\Theta_i \pm \sqrt{3}\sin\Theta_i\right)\right).$$

3. Пара $Mn^{4+}$–$Mn^{4+}$ ($k$=3) – обменное взаимодействие не зависит от орбитального состояния, поэтому $F3 \equiv 1$.

Параметры $J_{0.1}$=1.69×10⁴ K·Å¹⁰, $J_{0.2}$=–2.6×10⁴ K Å¹⁰, $J_{0.3}$=1.1×10⁴ мэВ·Å¹⁰, α=1.0, β=4.5, α'=2.8 являются полуэмпирическими [22].

Одноионная анизотропия для $Mn^{3+}$ в подрешетке $p$ в локальных осях кислородного октаэдра задается соотношением [22]:

$$H^{(p)}_{\text{an}} = D_p S^2_{pz_\ell} + E_p\left(S^2_{px_\ell} - S^2_{py_\ell}\right); \qquad (10)$$

где $D_p = -3P\cos\Theta_p$, $E_p = -\sqrt{3}P\sin\Theta_p$,

$$P = -0.1 \text{ мэВ}.$$

Подрешетки ионов $Mn^{4+}$ не обладают одноионной анизотропией второго порядка по спиновым компонентам.

Рассмотрим обменную часть гамильтониана (9). Магнитная энергия возможных равновесных структур (на удвоенную ячейку) приведена на рис. 3. С учетом средних расстояний и углов сверхобменной связи получается зависимость, аналогичная $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ [22].

Можно видеть, что для различных диапазонов Θ магнитные структуры из области *1* (магнитная ячейка совпадает с кристаллической, вектор магнитной структуры **k**=[0 0 0]), области *2* (магнитная ячейка удвоена по сравнению с кристаллической, вектор магнитной структуры **k**=[0 0 1/2]) или *G*-типа имеют минимальные энергии. Значения угла Θ вблизи значений, определенных из экспериментальных структур, показаны широкими стрелками на рис. 3 с примерными граничными значениями 5π/3 и π/3.

Широкая стрелка означает, что граница в конкретных соединениях может быть слегка смещена в ту или иную сторону, в зависимости от величин множителей $\cos^2\varphi_{ij}/r^2_{ij}$ в выражении

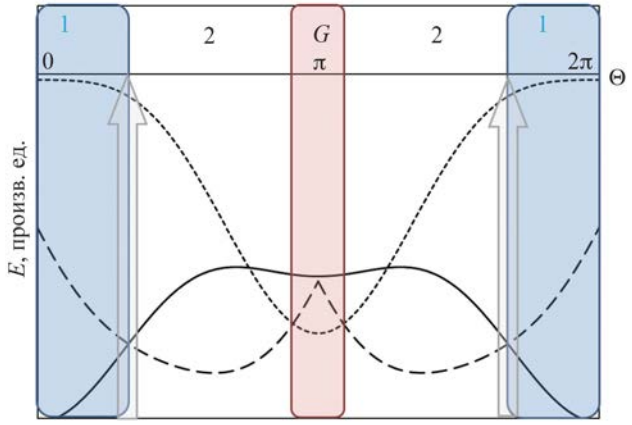


**Рис. 3.** Зависимость магнитной энергии различных структур от угла смешивания орбитальных функций Θ с пространственным распределением орбиталей в соответствии с формулами (4), (7). *1*, *2* или *G* обозначают диапазоны углов Θ с разными типами магнитной структуры.

(9) или различия величин орбитальных углов для разных позиций $Mn^{3+}$ в выражении (7), для обменных параметров, которые могут различаться для взаимодействующих пар. Возможные магнитные структры типов *1* и *2* приведены на рис. 4.

Выбор между различными антиферромагнитными структурами из области *2* можно сделать с учетом одноионной анизотропии. Локальные легкие оси каждого трехвалентного марганца, как и в чистом манганите или в *CE*-манганите, расположены вдоль вытянутых связей Mn–O. В связи со сменой направлений вытянутых связей ($x_p$, $y_p$) легкие оси различаются в соседних *bc*-плоскостях, содержащих подрешетки $Mn^{3+}$. Для незначительно различающихся углов Θ возможны как коллинеарная антиферромагнитная структура, так и антиферромагнитная структура со взаимно перпендикулярными магнитными моментами. Для структур *1* и *2* ферромагнитное взаимодействие в тройке $Mn^{4+}$–$Mn^{3+}$–$Mn^{4+}$, ориентированной вдоль удлиненной связи Mn–O, существенно более сильное, поэтому сильная конкуренция сверхобменных взаимодействий происходит благодаря антиферромагнитным связям внутри плоскости *ac*. Результат конкуренции зависит от соотношения параметров антиферромагнитного обмена между разными парами. Граничные значения между структурами *1* и *2* достигаются при углах Θ, соответствующих соотношению

$$\eta_{AFM} = \frac{2J^{ac,1}S_1}{J^{ac,3}S_2} = 1, \qquad (11)$$

где полный спин для $Mn^{3+}$ $S_1$=2, для $Mn^{4+}$ – $S_2$=3/2; $J^{ac,1}$– АФМ-обменный параметр в па-

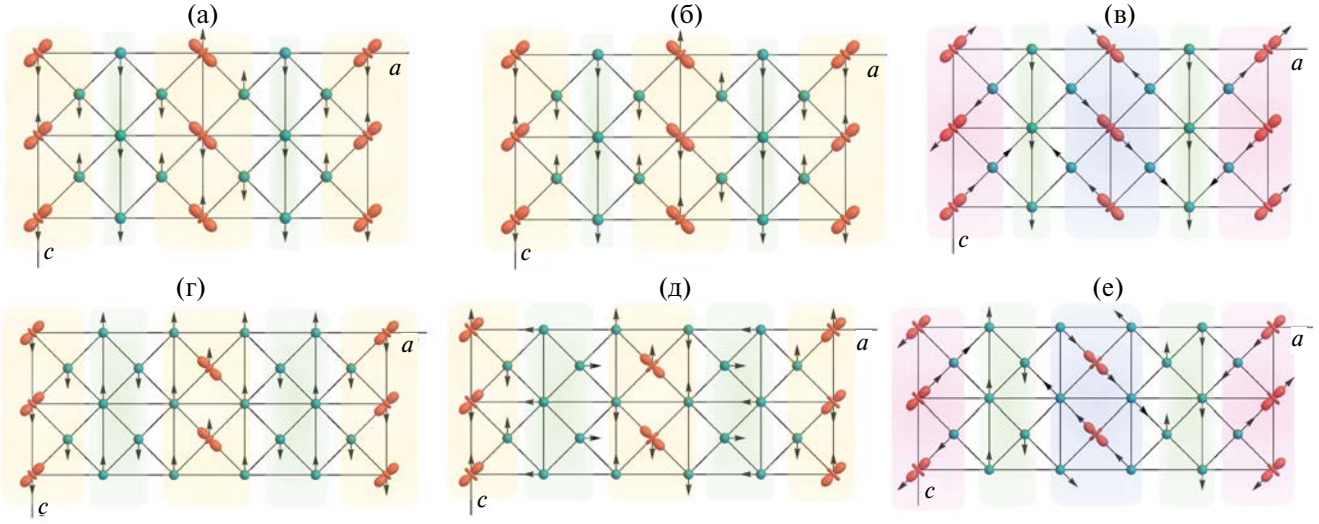


**Рис. 4.** Возможные равновесные магнитные структуры манганитов с орбитально-зарядовой структурой “вигнеровский кристалл”, $x = 3/4, 4/5$. В соседней плоскости *ac* направления магнитных моментов противоположны. (а–в) – магнитные структуры для $La_{1/4}Ca_{3/4}MnO_3$; а – магнитная структура типа *1* без удвоения магнитной ячейки, б – магнитная структура типа *2* с упорядочением страйпов вдоль орторомбической оси (например, *c*), в – магнитная структура типа 2 со взаимно перпендикулярным упорядочением страйпов $Mn^{4+}$– $Mn^{3+}$– $Mn^{4+}$ и одним из возможных упорядочений промежуточного страйпа; (г–е) – магнитные структуры для $Bi_{1/5}Ca_{4/5}MnO_3$; г – магнитная структура типа *1* без удвоения магнитной ячейки, д – магнитная структура типа *2* с упорядочением страйпов $Mn^{4+}$– $Mn^{3+}$– $Mn^{4+}$ вдоль орторомбической оси (например, *c*) и одним из возможных упорядочений промежуточного страйпа, е – магнитная структура типа *2* со взаимно перпендикулярным упорядочением страйпов $Mn^{4+}$– $Mn^{3+}$– $Mn^{4+}$ и одним из возможных упорядочений промежуточного страйпа.

ре $Mn^{3+}$–$Mn^{4+}$; $J^{ac,3}$ – обменный параметр в паре $Mn^{4+}$–$Mn^{4+}$, также АФМ-характера. При $\eta_{AFM} < 1$ реализуется магнитное упорядочение типа *1* без удвоения магнитной ячейки вдоль оси *c*; при $\eta_{AFM} > 1$ реализуется магнитное упорядочение типа *2* с удвоением магнитной ячейки вдоль оси *c* относительно кристаллической ячейки. Этот результат также получен и для вигнеровского кристалла $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ [22].

Рассмотрим подробнее соединения с $x = 3/4$ и 4/5, в которых орбитально-зарядовая структура типа вигнеровского кристалла была зафиксирована экспериментально [14, 15].

В соответствии с орбитальными структурами рассматриваемых соединений, магнитные структуры состоят из двух блоков: страйпов, состоящих из тримеров $Mn^{4+}$–$Mn^{3+}$–$Mn^{4+}$ с сильной ферромагнитной связью, аналогичных $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ [22], и промежуточных страйпов, состоящих из ионов $Mn^{4+}$. В случае $La_{1/4}Ca_{3/4}MnO_3$ промежуточный страйп состоит из одного слоя $Mn^{4+}$ в плоскости *bc*, а в случае $Bi_{1/5}Ca_{4/5}MnO_3$ – из двух слоев $Mn^{4+}$ в плоскости *bc*.

Для магнитной структуры типа *2* на рис. 4 приведены по две из нескольких возможных магнитных структур. Без строгого учета одноионной анизотропии направления спинов промежуточных страйпов в перпендикулярных структурах рис. 4в, е настолько сильно фрустрированы, что равную энергию имеют магнитные структуры, в которых спины промежуточных страйпов направлены вдоль любой из орторомбических осей *a*, *b* или *c*. Их упорядочение для $x$=3/4 может быть как сонаправленным вдоль оси *c*, так и чередоваться. Для $x$=4/5 промежуточный страйп антиферромагнитен внутри.

С учетом орбитальных структур (4), (6) и конфигурации сверхобменных связей (табл. 3, 6) были рассчитаны параметры сверхобменных взаимодействий. Их величины для экспериментально определенных кристаллических структур [14, 15] приведены в табл. 7.

Для того чтобы учесть все обменные взаимодействия, одноионную анизотропию с преобразованием в общую систему координат, а также описать удвоение магнитной ячейки относительно кристаллической, в магнитной ячейке данных соединений необходимо выделить большое количество магнитных подрешеток.

Чем больше степень допирования неизовалентной примесью, тем больше магнитных подрешеток требуется для описания структуры. Так, в работах [28, 22] для описания магнитной структуры $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ используется модель 24 магнитных подрешеток. В данной работе количество подрешеток для моделирования магнитной структуры 32 для $x$=3/4 и 40 для $x$=4/5. Распределение подрешеток в удвоенной вдоль оси *c* ячейке приведено на рис. 5.

**Таблица 7.** Величины сверхобменных взаимодействий в высокодопированных. манганитах со зарядово-орбитальной структурой “вигнеровский кристалл”. Рядом с соединением указаны эксперименты, из которых взята кристаллическая структура для расчета по формулам (8)

| Соединение | Тип пары | Величина, мэВ |
|---|---|---|
| $La_{1/4}Ca_{3/4}MnO_3$ [14] | $Mn^{3+}$–$Mn^{3+}$<br>$Mn^{3+}$–$Mn^{4+}$<br><br>$Mn^{4+}$–$Mn^{4+}$ | $J_1^b$=1.4<br>$J_2^{ac,1}$=2.3/2.4, $J_2^{ac,2}$= –12.6/–12.4†<br>(для разных позиций $Mn^{3+}$)<br>$J_3^b$=1.4, $J_3^{ac}$=1.2/1.3<br>(для разных расстояний в связи со сдвигом) |
| $Bi_{1/5}Ca_{4/5}MnO_3$ [15] | $Mn^{3+}$–$Mn^{3+}$<br>$Mn^{3+}$–$Mn^{4+}$<br>$Mn^{4+}$–$Mn^{4+}$ | $J_1^b$=1.8<br>$J_2^{ac,1}$=1.6, $J_2^{ac,2}$= –9.4†<br>$J_3^b$=1.3, $J_3^{ac}$=1.3 |

† взаимодействие внутри тримера

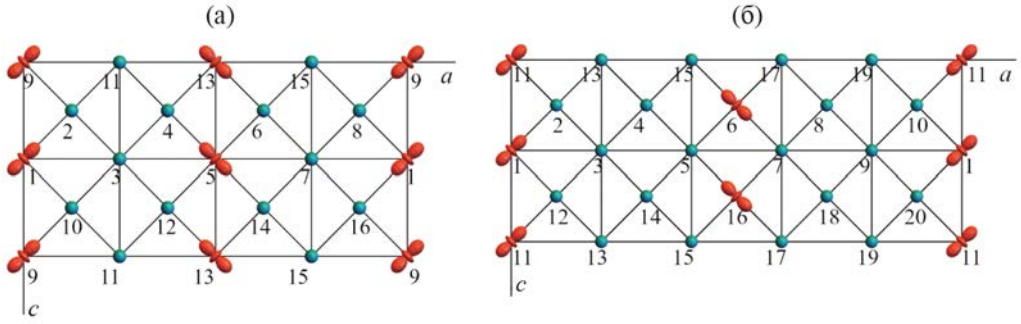


**Рис. 5.** Распределение магнитных подрешеток в плоскости *ac*; а – $La_{1/4}Ca_{3/4}MnO_3$, в соседней плоскости номер подрешетки увеличивается на 16; б – $Bi_{1/5}Ca_{4/5}MnO_3$, в соседней плоскости номер подрешетки увеличивается на 20.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате поиска минимума магнитной энергии, соответствующей гамильтониану (7), смоделирована магнитная структура обоих соединений, аналогичная $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ [22] и состоящая из трех типов страйпов, расположенных в плоскости *bc*. Два страйпа $Mn^{4+}$–$Mn^{3+}$–$Mn^{4+}$ имеют основное направление спинов примерно вдоль псевдоперовскитных осей $x_p$, $y_p$. Третий – промежуточный – страйп состоит из ионов $Mn^{4+}$ и обладает направлением спинов примерно вдоль оси *b*, совпадающей с псевдоперовскитной осью $z_p$. Направления с номерами подрешеток, соответствующих рис. 5, приведены на рис. 6а.

Оптимизация магнитной энергии и определение равновесной магнитной структуры были проведены для бесконечного периодического кристалла с магнитной ячейкой, соответствующей рис. 5, в пакете Wolphfam Mathematica при нулевом внешнем магнитном поле и в зависимости от величины поля, направленного вдоль псевдоперовскитных осей. Проекции магнитных моментов по отношению к псевдоперовскитным осям $x_p$, $y_p$ в плоскости *ac* больше обусловлены экспериментально определенной симметрией кристалла (моноклинной или орторомбической).

Проекции моментов в тримерах $La_{1/4}Ca_{3/4}MnO_3$ отклонены на один и тот же угол (16°) от псевдоперовскитных осей, образуя поворот на этот угол. В $Bi_{1/5}Ca_{4/5}MnO_3$ проекции моментов тримеров наклонены от псевдоперовскитных осей к оси *a*, аналогично $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ [22], на угол ~7°. В отличие от $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$, магнитные моменты в тримерах не параллельны, а отклонены от плоскости *ac* на разные углы, причем отклонения моментов на трехвалентных марганцах меньше, чем на четырехвалентных.

Для $La_{1/4}Ca_{3/4}MnO_3$ в представленной модели угол отклонения магнитного момента $Mn^{3+}$ от плоскости *ac* составляет 9°, $Mn^{4+}$ внутри тримера – 13°, в промежуточном страйпе – 81° (рис. 6а, б). В $Bi_{1/5}Ca_{4/5}MnO_3$ углы отклонения магнитного момента от плоскости *ac* больше: для $Mn^{3+}$ – 14°, для $Mn^{4+}$ внутри тримера – 20°,

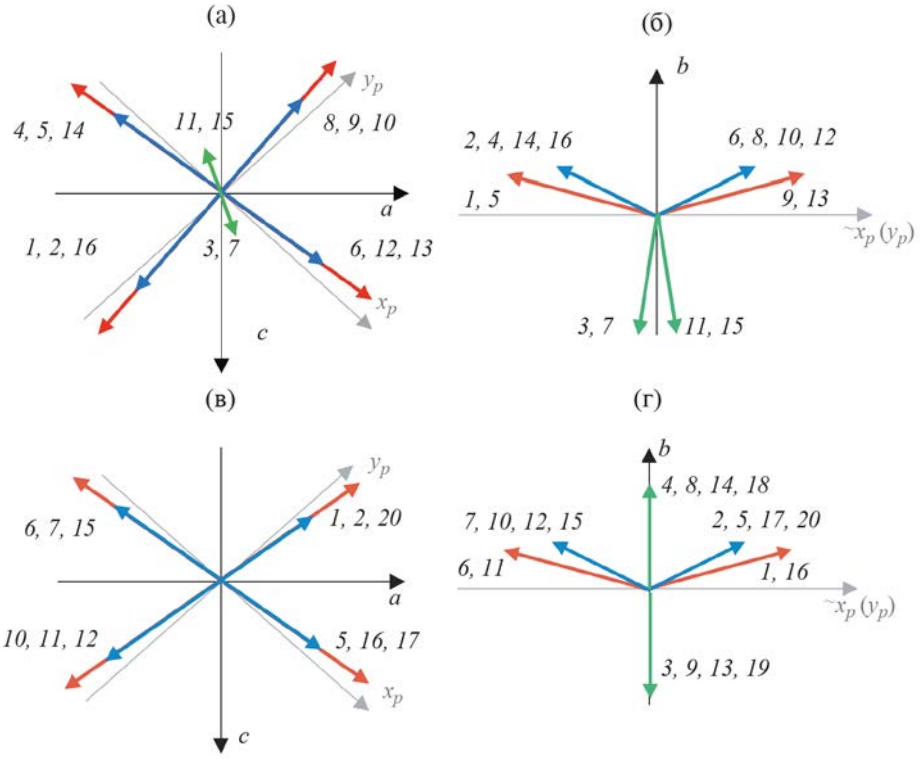


**Рис. 6.** Направления магнитных моментов в тримерно-страйповых структурах высокодопированных манганитов. Направления магнитных моментов в соседней плоскости *ac* строго противоположны. Красные стрелки – проекции магнитных моментов $Mn^{3+}$; синие стрелки – проекции магнитных моментов $Mn^{4+}$ внутри страйпов $Mn^{4+}$–$Mn^{3+}$–$Mn^{4+}$; зеленые стрелки – проекции магнитных моментов $Mn^{4+}$ в промежуточных страйпах; а, б – $La_{1/4}Ca_{3/4}MnO_3$; в, г – $Bi_{1/5}Ca_{4/5}MnO_3$.

в промежуточном страйпе магнитные моменты $Mn^{4+}$ упорядочены антиферромагнитно в направлении оси *b* (рис. 6в, г). Эти структуры соответствуют волновым векторам, определенным в работах [13, 14], с волновыми векторами **k**=[1/4 0 1/2] для $x$=3/4 и **k**=[1/5 0 1/2] для $x$=4/5 внутри плоскости *ac* (по сравнению с ячейкой *Pnma* для чистого манганита). Данные волновые векторы связаны только с выбором магнитной ячейки. Удвоение ячейки вдоль оси *a* и увеличение вдвое количества магнитных подрешеток также не противоречит модели в связи со сложной конфигурацией магнитной подсистемы и наличием конкуренции обменных взаимодействий.

Магнитные упорядочения, полученные в данной модели, противоречат ранним экспериментам для похожих соединений [1, 3] и отличаются от более современных работ [4, 7, 8, 13–15, 27, 29, 30]. В этих работах магнитную структуру манганитов с высокой концентрацией неизовалентной примеси определяют как *C*-тип, *C*+*G*-тип или локально-упорядоченную типа кластерного стекла (CG). Принимая во внимание зарядово-орбитальное упорядочение вигнеровского кристалла для соединений $La_{1/4}Ca_{3/4}MnO_3$ и $Bi_{1/5}Ca_{4/5}MnO_3$ (см. рис. 1, рис. 2), в представленной модели зависимость магнитной энергии от параметра Θ для *C*-структуры проходит на диаграмме значительно выше линий структур 1 и 2 (см. рис. 3). *C*-тип магнитной структуры для данных соединений имеет большее число фрустрированных сверхобменных связей, чем упорядочения рис. 4. Магнитное упорядочение, предсказанное в данной работе, похоже на упорядочения в другом ЗУ-соединении $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ в связи с похожей зарядово-орбитальной структурой [6, 5, 22]. Авторы экспериментальной работы [13] предложили описание в виде смешивания структур *C*-типа и вигнеровского кристалла, хотя и упомянули про то, что данные допускают и другие интерпретации. Магнитная структура вигнеровского кристалла из работы [13] отличается от предложенной в данной работе и изображенной на рис. 4, рис. 6. Авторы работ [4, 8] также предположили магнитное состояние типа кластерного стекла (CG). Это упорядочение не может быть описано в рамках модели регулярного кристалла, используемой здесь. Модель вигнеровского кристалла (см. рис. 1, рис. 2) позволяет и более сложные структуры, построенные из таких же

страйпов. В работе [13] авторы допускали, что помимо предполагаемого *C*-типа как в классических работах [1, 3], возможно и большее количество магнитных подрешеток (32 или 36).

Направления спинов примерно вдоль оси *b* в промежуточных страйпах отличаются от основных направлений экспериментальных структур в плоскости *ac* [14]. В представленной модели упорядочение магнитных моментов вдоль оси *b* получаются благодаря неколлинеарным компонентам магнитного упорядочения вдоль оси *b* в тримерах. Эти компоненты моделируются благодаря поворотным искажениям кислородных октаэдров, окружающих ионы $Mn^{3+}$ (см. табл. 3, 5). При использовании альтернативных кристаллических структур при описании экспериментальных спектров искажения октаэдров вокруг ионов $Mn^{3+}$ могут иметь другую пространственную симметрию, таким образом недиагональные компоненты одноионной анизотропии приведут к другой неколлинеарной структуре. Кроме того, не учтены анизотропные взаимодействия подрешеток $Mn^{4+}$. Так, например, в $CaMnO_3$ имеется легкая ось антиферромагнетизма [2], но ее направление и анизотропия в литературе не описаны. В соединении $Bi_{0.06}Ca_{0.96}MnO_3$, близком по составу к $CaMnO_3$, направление магнитных моментов определено как $\mathbf{M} = [0, 0.76, 2.26]$ [13], т. е. имеет легкую ось примерно вдоль оси *c*, а значит, какие-то анизотропные взаимодействия, связанные с ионами $Mn^{4+}$, не учтены в настоящей работе. Уточнить наличие компонент магнитной структуры вдоль оси *b* могли бы полевые зависимости суммарной намагниченности или спектров антиферромагнитного резонанса. Спин-флоп переход для данных структур возможен как при направлении внешнего магнитного поля вдоль одного из тримеров, аналогичный $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ [22, 31], так и при направлении поля вдоль оси *b*. Их величины в сравнении с полем для $x = 2/3$ приведены в табл. 8.

Поля спин-флоп-переходов уменьшаются с увеличением допирования в связи с уменьшением величин АФМ-обмена между $Mn^{4+}$ и увеличением количества фрустрированных связей.

Повторное исследование (по сравнению с [14, 15]) соединений методом нейтронного рассеяния также было бы полезно при исследовании магнитной структуры. Данная модель позволяет предположить магнитную структуру в соответствии с орбитально-зарядовым упорядочением.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе рассмотрены вигнеровские кристаллы высокодопированных псевдоперовскитных манганитов с концентрацией неизовалентной примеси $x$=3/4 и 4/5. В этих соединениях благодаря особому зарядово-орбитальному упорядочению присутствует конкуренция сверхобменных взаимодействий, которая описана количественно в модели орбитально-зависимого сверхобменного взаимодействия.

**Таблица 8.** Предполагаемые величины полей спин-флоп переходов

| Соединение | Направление внешнего магнитного поля | Величина поля спин-флоп перехода, Тл |
|---|---|---|
| $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ | $x_p, y_p$<br>$b$ | 27 [22, 31]<br>– |
| $La_{1/4}Ca_{3/4}MnO_3$ | $x_p, y_p$<br>$b$ | 12<br>9.4 |
| $Bi_{1/5}Ca_{4/5}MnO_3$ | $x_p, y_p$<br>$b$ | 10<br>5.6 |

В зависимости от соотношений антиферромагнитных взаимодействий внутри плоскости *ac* возможны два типа магнитного упорядочения в данной плоскости: с волновыми векторами $\mathbf{k}$=[0 0 0] и $\mathbf{k}$=[0 0 1/2]. Экспериментальные соотношения симметризованных $e_g$-искажений приводят к магнитному упорядочению с волновым вектором $\mathbf{k}$=[0 0 1/2], аналогично $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ [22].

Уточнение магнитной структуры (направления спинов, легкие оси) было проведено при учете орбитально-зависимой одноионной анизотропии ионов $Mn^{3+}$. Анизотропия $Mn^{3+}$ в сочетании с обменными взаимодействиями определяет легкие оси подрешетки трехвалентных ионов марганца и создает наведенную анизотропию в подрешетках четырехвалентных ионов марганца, не обладающих собственной одноионной анизотропией второго порядка по спинам. В результате моделирования магнитная структура была разделена на три типа страйпов. Два страйпа состоят из тримеров $Mn^{4+}$–$Mn^{3+}$–$Mn^{4+}$ и обладают легкими осями примерно вдоль псевдоперовскитных осей $x_p$ или $y_p$. Для них легкая ось одинакова в каждом страйпе, аналогично $x$=2/3. Промежуточный страйп состоит из ионов $Mn^{4+}$, а легкая ось направлена вдоль псевдоперовскитной оси $z_p$, совпадающей с орторомбической осью *b*. Компоненты магнитной структуры вдоль оси *b* не подтверждены на эксперименте, поэтому предлагается проверить их наличие с помощью полевой зависимости магнитных моментов, предполагающей наличие спин-флоп перехода в полях <10 Тл.

Автор данной работы заявляет, что у него нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Goodenough J.B.* Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites [La, M(II)]$MnO_3$ // Phys. Rev. 1955. V. 100. P. 564–573.
2. *Wollan E.O., Koehler W.C.* Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds [(1-*x*)La(*x*)Ca]$MnO_3$ // Phys. Rev. 1955. V. 100. P. 545–563.
3. *Jirák Z., Krupička S., Šimša Z., Dlouhá M., Vratislav S.* Neutron diffraction study of $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ perovskites // J. Magn. Magn. Mat. 1985. V. 53. P. 153–166.
4. *Martin C., Maignan A., Hervieu M., Raveau B.* Magnetic phase diagrams of $L_{1-x}A_xMnO_3$ manganites (L=Pr, Sm; A=Ca, Sr) // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. P. 12191–12199.
5. *Fernández-Díaz M.T., Martínez J.L., Alonso J.M., Herrero E.* Structural, thermal, transport, and magnetic properties of the charge-ordered $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ oxide // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 1277–1284.
6. *Radaelli P.G., Cox D.E., Capogna L., Cheong S.-W., Marezio M.* Wigner-crystal and bi-stripe models for the magnetic and crystallographic superstructures of $La_{0.333}Ca_{0.667}MnO_3$ // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 14440–14450.
7. *Blasco J., Ritter C., García J., de Teresa J.M., Perez-Cacho J., Ibarra M.R.* Structural and magnetic study of $Tb_{1-x}Ca_xMnO_3$ perovskites // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. P. 5609–5618.
8. *Троянчук И.О., Мантыцкая О.С., Чобот А.Н.* Магнитная фазовая диаграмма манганитов $Bi_{1-x}Ca_xMnO_3$ // ФТТ. 2002. Т. 44. С. 2164–2168.
9. *Бебенин Н.Г., Зайнуллина Р.И., Устинов В.В.* Манганиты с колоссальным магнетосопротивлением // УФН. 2018. Т. 188. С. 801–820.
10. *Khomskii D.I., Streltsov S.V.* Magnetic oxides // arXiv:2212.14176 [cond-mat.str-el]. https://doi.org/10.48550/arXiv.2212.14176
11. *Погорелов Ю.Г., Локтев В.М.* Особенности физических свойств и колоссальное магнитосопротивление манганитов // ФНТ. 2000. Т. 26. С. 231–261.
12. *Mochizuki M., Furukawa N.* Microscopic model and phase diagrams of the multiferroic perovskite manganites // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 134416.
13. *Santhosh P.N., Goldberger J., Woodward P.M.* Phase separation over an extended compositional range: Studies of the $Ca_{1-x}Bi_xMnO_3$ ($x \leqslant 0.25$) phase diagram // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. P. 928–942.
14. *Pissas M., Margiolaki I., Prassides K., Suard E.* Crystal and magnetic structural study of the $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ compound (x= 3/4) // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 064426.
15. *Ade R., Singh R.* Magnetic and Transport Properties of $Bi_{0.5-x}Pr_xCa_{0.5}MnO_3$ ($0.0 \leqslant x \leqslant 0.50$) Manganites // J. Supercond. Nov. Magn. 2018. V. 31. P. 1403–1409.
16. *Pissas M., Stamopoulos D., Arulraj A., Prassides K.* Evolution of the magnetic structure in overdoped antiferromagnetic $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($0.51 \leqslant x \leqslant 0.69$) manganites: A neutron diffraction study // Phys. Rev. B. 2023. V. 107. P. 035110.
17. *Grenier S., Kiryukhin V., Cheong S.-W., Kim B.G., Hill J.P., Thomas K.J., Tonnerre J.M., Joly Y., Staub U., Scagnoli V.* Observation of orbital ordering and Jahn-Teller distortions supporting the Wigner-crystal model in highly doped $Bi_{1-x}Ca_xMnO_3$ // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 085101.
18. *Yadav K., Varma G.D.* Magnetic and charge-ordering properties of $Bi_{0.2-x}Pr_xCa_{0.8}MnO_3$ ($0.0 \leqslant x \leqslant 0.20$) perovskite manganite // J. Supercond. Nov. Magn. 2012. V. 12. P. 1097–1104.
19. *Лошкарева Н.Н., Мостовщикова Е.В.* Электронно-легированные манганиты на основе $CaMnO_3$ // ФММ. 2012. Т. 113. С. 22–42.
20. *Кугель К.И., Рахманов А.Л., Сбойчаков А.О.* Электронное фазовое расслоение в магнитных материалах // ФММ. 2022. Т. 123. С. 716–752.
21. *Mori S., Chen C.Y., Cheong S.-W.* Pairing of charge-ordered stripes in (La, Ca)$MnO_3$ // Nature. 1998. V. 392. P. 473–476.
22. *Gonchar L.E.* Theoretical study of frustrated magnetic ordering in $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$: The role of charge-orbital ordering // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 513. P. 167248.
23. *Gonchar L.* Magnetic frustration in insulating Jahn-Teller manganite crystals // Low Temp. Phys. 2022. V. 48. P. 37–42.
24. *Likodimos V., Pissas M.* Magnetic heterogeneity in electron doped $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ manganites studied by means of electron spin resonance // J. Phys.: Condens. Matter. 2005. V. 17. P. 3903–3914.
25. *Гончарь Л.Э., Никифоров А.Е.* Влияние орбитального упорядочения на формирование магнитной структуры в ян-теллеровском магнетике $LaMnO_3$ // ФТТ. 2000. Т. 42. С. 1038–1042.
26. *Никифоров А.Е., Попов С.Э., Шашкин С.Ю.* Микроскопические расчеты структуры и свойств кристалла $LaMnO_3$ // ФММ. 1999. Т. 87. С. 16–22.
27. *Pissas M., Kallias G., Hofmann M., Többens D.M.* Crystal and magnetic structure of the $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ compound ($x$=0.8,0.85) // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 064413.
28. *Gonchar L.E.* Orbital state dependence of insulating manganites' magnetic ordering // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 465. P. 661–669.
29. *Pissas M., Kallias G.* Phase diagram of the $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ compound ($0.5 \leqslant x \leqslant 0.9$) // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 134414.
30. *Endo T., Goto T., Inoue Y., Koyama Y.* Disordered Jahn–Teller-Polaron States in the Simple Perovskite Manganite $Ca_{1-x}La_xMnO_3$ with $0.15 \leqslant x \leqslant 0.28$ // J. Phys. Soc. Jap. 2019. V. 88. P. 074708.
31. *Gonchar L.E.* Corrigendum to "Theoretical study of frustrated magnetic ordering in $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$: The role of charge-orbital ordering" [J. Magn. Magn. Mater.513 (2020) 167248] // J. Magn. Magn. Mater. 2023. V. 575. P. 170749.

# MULTISUBLATTICE MAGNETIC STRUCTURES IN CHARGE ORDERED PEROVSKITE MANGANITES WITH HIGH DOPING LEVEL

**L. E. Gonchar[1, 2, *]**

[1]*Ural State University of Railway Transport, Ekaterinburg, 620034 Russia*

[2]*Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620002 Russia*

**e-mail: l.e.gonchar@yandex.ru*

The study is devoted to the theoretical analysis of noncollinear magnetic structures of charge-ordered manganites with a doping level $x$=3/4, 4/5. The reasons for canted and perpendicular magnetic structures to form as a result of the competition between the orbitally dependent exchange interaction in different crystallographic directions and the influence of single-ion anisotropy are considered. The mechanism of formation of predominantly noncollinear magnetic structures is shown. Trimer stripe magnetic structures with ordering along pseudo-perovskite axes $x_p$, $y_p$, $z_p = b$ are predicted. The presence of magnetic structure components aligned with the $b$ axis is assumed and methods for checking the presence of such components based on field dependencies of magnetization and antiferromagnetic resonance frequencies are proposed.

*Keywords*: Jahn–Teller effect, orbital ordering, charge ordering, multisublattice magnetic structure

*ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2024, том 125, № 5, с. 502–506*

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

*УДК 537.635:537.611.44*

# ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СПИНОВОЙ НАКАЧКИ В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ Py/Pt, Py/W

**© 2024 г. А. С. Пахомов[a, b, *], П. Н. Скирдков[b, c], В. В. Юрлов[a, b], А. И. Чернов[a], К. А. Звездин[b]**

[a] *МФТИ, Физтех, Центр двумерных материалов и фотоники, Институтский переулок, 9, Долгопрудный, 141701 Россия*

[b] *ООО "Новые спинтронные технологии", Большой бульвар, 30, стр.1, Москва, 121205 Россия*

[c] *Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ГСП-1, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия*

**e-mail: a.pakhomov@nst.tech*

Поступила в редакцию 05.09.2023 г.
После доработки 16.12.2023 г.
Принята к публикации 22.12.2023 г.

Исследованы сплошные пленки гетероструктур Py/Pt, Py/W методом ферромагнитного резонанса. Получены температурные зависимости параметра затухания Гильберта и напряжения обратного спинового эффекта Холла (ОСЭХ) в температурном диапазоне 5–290 K. Обнаружено аномальное увеличение параметра затухания Гильберта в районе 50 K и изменение напряжения ОСЭХ. Сделан вывод о том, что увеличение параметра затухания Гильберта имеет спин-орбитальную природу.

*Ключевые слова*: ферромагнитный резонанс, спинтроника, спиновая накачка, обратный спиновый эффект Холла (ОСЭХ), параметр затухания Гильберта

**DOI:** 10.31857/S0015323024050022, **EDN:** XXVXRV

## ВВЕДЕНИЕ

Возможность контроля динамики намагниченности является критически важной характеристикой передовых магнитных материалов современной спинтроники [1]. Благодаря возможности управлять динамикой намагниченности сегодня существует ряд различных спинтронных устройств, таких как SOT-MRAM [2–4], оптически переключаемая сверхбыстрая память [5, 6], а также большое количество магнонных устройств [7, 8]. В таких устройствах динамику намагниченности обычно характеризует феноменологический параметр затухания Гильберта $\alpha$ [9], который определяет быстродействие устройства, критический ток переключения и потребление энергии.

Существует несколько механизмов, объясняющих затухание динамики намагниченности. С одной стороны, затухание всегда зависит от характеристик самого материала, таких как рассеяние спин-поляризованных электронов проводимости на намагниченности [10], спиновое рассеяние на дефектах решетки [11, 12], электрон-электронное и электронно-примесное рассеяние [13], двухмагнонное рассеяние на дефектах, поверхностях, границах раздела [14] и др. Величину затухания оценивали как теоретически [15–17], так и определяли экспериментально [18, 19] для переходных металлов и сплавов. Были продемонстрированы материалы с рекордно низким затуханием, такие как железо-иттриевые гранаты [20–22], сплавы Гейслера [23–25] и железо, легированное ванадием [26–28]. Все упомянутые материалы достаточно сложны в изготовлении, что позволяет сплавам переходных металлов, таким как пермаллой Py или CoFeB, оставаться самыми распространенными в приложениях. С другой стороны, угловой момент намагниченности подвержен влиянию спиновых токов, что также влияет на характеристики затухания. В спинтронных гетероструктурах типа ферромагнетик/материал с большим спин-орбитальным взаимодействием одним из самых эффективных методов генерации спинового тока является спиновая накачка. Во время ферромагнитного резонанса, когда резонансная частота прецессии намагниченности совпадает

с частотой внешнего переменного магнитного поля, начинает течь спиновый ток из ферромагнитного слоя в прилежащий слой. Таким образом изменяется магнитный момент свободного слоя, что может приводить к изменению ширины резонансной линии.

Спиновый ток можно также измерить с помощью обратного спинового эффекта Холла (ОСЭХ). Благодаря ОСЭХ спиновый ток преобразуется в зарядовый ток вследствие спин-орбитального взаимодействия. В то же время наличие зарядового тока может приводить к возникновению спинового тока – данное явление называется спиновый эффект Холла.

В настоящей работе нами был проведен эксперимент по спиновой накачке в широком температурном диапазоне (5–300 K) для образцов гетероструктур Py(20 нм)/W(5 нм) и Py(20 нм)/Pt(5 нм). Были определены значения параметра затухания Гильберта α и эффективной намагниченности насыщения $M_{\text{eff}}$ для упомянутых выше структур. Также было измерено напряжение ОСЭХ в том же температурном диапазоне.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Набор образцов изготавливали с помощью магнетронного напыления на установке ATC-2200-UHV. На сапфировую подложку сначала напыляли слой тяжелого металла, а затем слой ферромагнетика. Для лучшего качества интерфейса тяжелый металл/ферромагнетик слои напыляли методом *in situ*. Толщины образцов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра Thermo ARL X'TRA. Толщина слоя тяжелого металла (Pt, W) составила 5±0.2 нм, толщина слоя пермаллоя составила 20±0.2 нм.

Набор образцов исследовали методом ферромагнитного резонанса в криостате замкнутого цикла Cryotrade CFSG-400. Для возбуждения прецессии намагниченности в ферромагнитном слое образец располагали на полосковом копланарном волноводе, подключенном к векторному анализатору цепей (ВАЦ) Keysight P5004A через коаксиальные кабельные сборки. Чтобы не было электрического контакта между сигнальной линией полоска и образцом, между ними располагали пленку политетрафторэтилена толщиной 5 мкм. Характеристики волновода были рассчитаны таким образом, чтобы его импеданс равнялся 50 Ом. Далее полосковую линию с образцом помещали на холодном пальце криостата.

Параметр *S*21 (отношение мощности на порте приемнике к мощности на порте излучателе в ВАЦ) измеряли на фиксированной частоте в диапазоне 5–16 ГГц в зависимости от внешнего магнитного поля $H$. Магнитное поле создавали электромагнитом, подключенным к источнику питания, управляемым с компьютера, и варьировали в диапазоне 4000–100 Э. Затем экспериментальные данные аппроксимировали выражением (1) – суммой двух Лоренцианов, где $k_S$ – коэффициент при симметричной части, $k_{AS}$ – коэффициент при несимметричной части, $\Delta H$ – ширина резонансной линии на полувысоте, $H_{res}$ – положение резонансного пика [29, 30]. Для определения параметра затухания Гильберта зависимость ширины резонансной линии от частоты аппроксимировали выражением (2) [30]. Данную операцию проводили для каждой температуры.

$$S_{21}(H) = k_S \frac{\Delta H^2}{\Delta H^2 + 4(H - H_{res})^2} + k_{AS} \frac{\Delta H(H - H_{res})}{\Delta H^2 + 4(H - H_{res})^2}; \quad (1)$$

$$\Delta H = \frac{4\pi\alpha f}{\gamma_e}. \quad (2)$$

Напряжение ОСЭХ измеряли на том же стенде, но с небольшими доработками. В тракт был добавлен СВЧ-усилитель с малым уровнем собственных шумов. На образец подавали мощность 60 мВт. К образцу были подведены контакты, для детектирования изменения напряжения. Напряжение ОСЭХ детектировали с помощью нановольтметра Keithley 2182A. Полученные данные затем аппроксимировали выражением (3), в котором $V_S$, коэффициент при симметричной части Лореницана, отвечает за напряжение ОСЭХ, $V_{AS}$, коэффициент при антисимметричной части, относится к напряжению аномального эффекта Холла, $\Delta H$ и $H_{res}$ являются шириной резонансной линии и резонансным полем соответственно [30]:

$$V(H) = V_S \frac{\Delta H^2}{\Delta H^2 + 4(H - H_{res})^2} + V_{AS} \frac{\Delta H(H - H_{res})}{\Delta H^2 + 4(H - H_{res})^2}. \quad (3)$$

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Температурная зависимость параметра затухания Гильберта представлена на рис. 1. Из графика видно, что наличие слоя тяжелого металла (W, Pt) ведет к увеличению α во всём температурном диапазоне в сравнении с чистой пермаллоевой пленкой толщиной 20 нм, где α принимает значения в районе 0.007 в том же температурном диапазоне [29, 30].

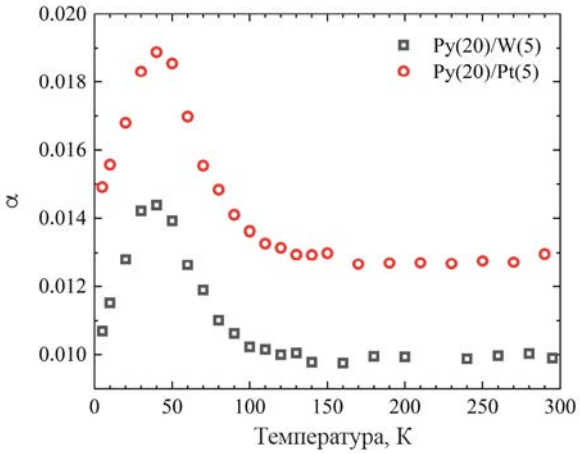


**Рис. 1.** Зависимость параметра затухания Гильберта для образцов Py/W (черные полые квадраты), Py/Pt (красные полые круги). Отчетливо наблюдается увеличения параметра Гильберта при уменьшении температуры от 100 K до 50 K, далее вплоть до 5 K идет уменьшение параметра.

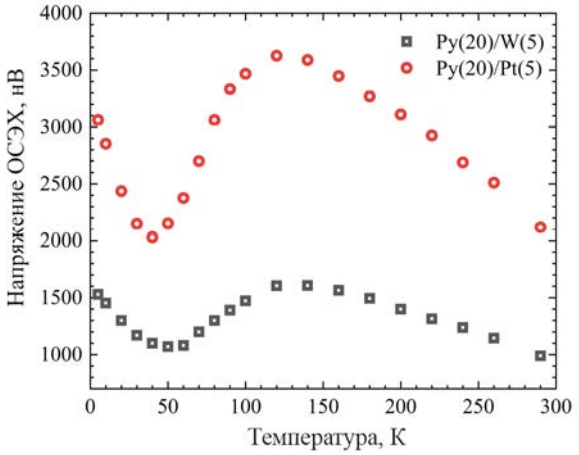


**Рис. 2.** Зависимость напряжения ОСЭХ для образцов Py/W (черные полые квадраты), Py/Pt (красные полые круги). Наблюдается увеличение напряжения ОСЭХ с уменьшением температуры от комнатной до ~130 K. Далее вплоть до 50 K идет уменьшение напряжения. Затем наблюдается резкий подъем.

В нашем случае в диапазоне температур от 295 до 100 K параметр Гильберта равен 0.01 для образца Py/W и 0.013 для структуры Py/Pt. Далее с уменьшением температуры для обоих образцов наблюдается характерное увеличение $\alpha$ до значений 0.014 (Py/W) и 0.019 (Py/Pt) при 50 K, затем наблюдается спад параметра вплоть до значений 0.011 (Py/W) и 0.015 (Py/Pt). Ранее на подобных структурах наблюдали схожее поведение температурных зависимостей, которое связывают с дополнительным слагаемым в суммарном затухании системы, которое возникает из влияния шероховатости поверхности образца и интерфейса тяжелый металл/ферромагнетик [29, 30, 31]. В случае с тонкими пленками пермаллоя также наблюдали максимум на температуре 50 K, но на образцах с меньшей толщиной пермаллоя (3 и 5 нм). В этом случае такое поведение системы объясняли тем, что имеет место спиновый переориентационный переход на поверхности пленки при низкой температуре [29]. В случае наших структур, где есть слой с материалом с большим спин-орбитальным взаимодействием (Pt, W), вышеупомянутый пик имеет большую амплитуду. Этот факт позволяет сделать вывод о том, что увеличение параметра затухания Гильберта в указанном температурном диапазоне имеет спин-орбитальный характер. Для подтверждения этой гипотезы нами был проведен эксперимент по измерению напряжения ОСЭХ.

В данной геометрии измеренное напряжение будет определяться не только ОСЭХ, но и так называемым спин-выпрямительным эффектом (СВЭ). СВЭ возникает вследствие синхронизации индуцированных поверхностных токов, текущих в образце, и колебаний магнетосопротивления, вызванных переменным высокочастотным магнитным полем. Разделение этих двух эффектов является довольно трудной задачей, в которой важную роль играет размер образцов, их толщины и взаимные ориентации слоев. В нашем случае размеры и толщина образцов одинаковы, различие только в материале тяжелого металла. Стоит учесть, что расстояние от центральной линии волновода до образца сравнительное велико (5 мкм) и образец отделен от сигнальной линии слоем диэлектрика (ПТФЭ). Принимая во внимание все вышеупомянутые факторы, мы считаем, что вклад от спин-выпрямительного эффекта в нашем случае минимален. На рис. 2 представлена температурная зависимость напряжения ОСЭХ для образцов Py/W и Py/Pt. Здесь мы видим увеличение напряжение ОСЭХ в обоих образцах от комнатной температуры до ~130 K. Далее наблюдается спад напряжения до значений комнатной температуры при 50 K, что совпадает положением пика по температуре в $\alpha$, и затем вплоть до 5 K напряжение ОСЭХ снова начинает увеличиваться. Такое поведение может быть связано с тем, что в нашей системе помимо упомянутых выше ОСЭХ и СВЭ присутствует еще напряжение, связанное с аномальным эффектом Нернста (АЭН), которое имеет противоположный знак. В диапазоне температур от 50 до 5 K начинает существенно расти градиент температур по толщине образца, за счет теплопередачи от копланарной линии к

образцу, вследствие чего и возникает АЭН. Таким образом, при низких температурах АЭН начинает играть доминирующую роль, что приводит к снижению измеряемого напряжения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы гетероструктуры Py(20 нм)/W(5 нм) и Py(20 нм)/Pt(5 нм) методом ферромагнитного резонанса с температурным разрешением 5–295 K. Обнаружено характерное увеличение параметра затухания Гильберта в области 50 K. Данное поведение имеет спин-орбитальный характер.

Измерено напряжение обратного спинового эффекта Холла с разрешением по температуре, и обнаружен спад напряжения в области 50 K. Данное поведение мы связываем с наличием аномального эффекта Нернста, который начинает доминировать в области температур ниже 50 K.

Авторы выражают благодарность Министерству науки и высшего образования Российской Федерации за финансирование работ в рамках Соглашения № 075-11-2022-046.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Azzawi S., Hindmarch A., and Atkinson D.* Magnetic Damping Phenomena in Ferromagnetic Thin-films and Multilayers // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V. 50. No. 473001.
2. *Khvalkovskiy A.V., Apalkov D., Watts S., Chepulskii R., Beach R.S., Ong A., Tang X., Driskill-Smith A., Butler W.H., Visscher P.B.* Basic Principles of STT-MRAM cell operation in memory arrays // J. Phys. D: Appl. Phys. 2013. V. 46. No. 074001.
3. *Apalkov D., Khvalkovskiy A., Watts S., Nikitin V., Tang X., Lottis D., Moon K., Luo X., Chen E., Ong A., Driskill-Smith A., Krounbi M.* Spin-transfer torque magnetic random access memory (STT-MRAM) // ACM J. Emerging Technologies in Computing Systems. 2013. (JETC) 9. 1.
4. *Ramaswamy R., Lee J.M., Cai K., Yang H.* Recent advances in spin-orbit torques: Moving towards device applications // Appl. Phys. Rev. 2018. V. 5. No. 031107.
5. *Kirilyuk A., Kimel A.V. and Rasing T.* Ultrafast optical manipulation of magnetic order // Rev. Mod. Phys. 2010. V. 82. No. 2731.
6. *Polley D., Pattabi A., Chatterjee J., Mondal S., Jhuria K., Singh H., Gorchon J., Bokor J.* Progress toward picosecond on-chip magnetic memory // Appl. Phys. Letters. 2022. V. 120. No. 140501.
7. *Kruglyak V., Demokritov S., and Grundler D.* Magnonics // J. Phys. D: Applied Physics, 2010. V. 43. No. 264001.
8. *Chumak A.V., Vasyuchka V.I., Serga A.A., and Hillebrands B.* Magnon Spintronics // Nature Phys. 2015. V. 11. No. 453.
9. *Gilbert T.L.* A Lagrangian formulation of the gyromagnetic equation of the magnetization field // Phys. Rev. 1955. V. 100. No. 1243.
10. *Zhang S. and Li Z.* Roles of Nonequilibrium Conduction Electrons on the Magnetization Dynamics of Ferromagnets // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. No. 127204.
11. *Kuneˇs J. and Kamberskýˇ V.* First-principles investigation of the damping of fast magnetization precession in ferromagnetic 3d metals // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. No. 212411.
12. *Kamberskýˇ V.* Spin-orbital Gilbert damping in common magnetic metals // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. No. 134416.
13. *Hankiewicz E.M., Vignale G., and Tserkovnyak Y.* Inhomogeneous Gilbert damping from impurities and electron-electron interactions // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. No. 020404.
14. *Arias R. and Mills D.L.* Extrinsic contributions to the ferromagnetic resonance response of ultrathin films // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. No. 7395.
15. *Ebert H., Mankovsky S., K¨odderitzsch D. and Kelly P.J.* Ab Initio Calculation of the Gilbert Damping Parameter via the Linear Response Formalism // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 107. No. 066603.
16. *Gilmore K., Idzerda Y.U., and Stiles M.D.* Identification of the Dominant Precession-Damping Mechanism in Fe, Co, and Ni by First-Principles Calculations // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. No. 027204.
17. *Mankovsky S., K¨odderitzsch D., Woltersdorf G., and H. Ebert.* First-principles calculation of the Gilbert damping parameter via the linear response formalism with application to magnetic transition metals and alloys // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. No. 014430.
18. *Schoen M.A.W., Thonig D., Schneider M.L., Silva T.J., Nembach H.T., Eriksson O., Karis O., Shaw J.M.* Ultra-low magnetic damping of a metallic ferromagnet // Nature Physics. 2016. V. 12. No. 839.
19. *Schoen M.A.W., Lucassen J., Nembach H.T., Silva T.J., Koopmans B., Back C.H. and Shaw J.M.* Magnetic properties in ultrathin 3d transition-metal binary alloys. II. Experimental verification of quantitative theories of damping and spin pumping // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. No. 134411.
20. *Chang H., Li P., Zhang W., Liu T., Hoffmann A., Deng L., Wu M.* Nanometer-Thick Yttrium Iron Garnet Films with Extremely Low Damping // IEEE Magnetics Letters. 2014. V. 5. No. 1.
21. *Emori S., Yi D., Crossley S., Wisser J.J., Balakrishan P.P., Khodadadi B., Shafer P., Klewe C., N'Diaye A.T., Urwin B.T., Mahalingam K., Suzuki Y.* Ultralow Damping in Nanometer-Thick Epitaxial Spinel Ferrite Thin Films // Nano Letters. 2018. V. 18. No. 4273.
22. *Jermain C.L., Paik H., Aradhya S.V., Buhrman R.A., Schlom D.G., Ralph D.C.* Low-damping sub-10-nm thin films of lutetium iron garnet grown by molecular-beam epitaxy // Appl. Phys. Letters. 2016. V. 109. No. 192408.

23. *Andrieu S., Neggache A., Hauet T., Devolder T., Hallal A., Chshiev M., Bataille A.M., Fevre P.L., Bertran F.* Direct evidence for minority spin gap in the $Co_2MnSi$ Heusler compound // Phys. Rev. B. 2016. V. 93. No. 094417.
24. *Oogane M., McFadden A. P., Fukuda K., Tsunoda M., Ando Y., Palmstrom J.* Low magnetic damping and large negative anisotropic magnetoresistance in half-metallic $Co_{2-x}Mn_{1+x}Si$ Heusler alloy films grown by molecular beam epitaxy // Appl. Phys. Letters. 2018. V. 112. No. 262407.
25. *Guillemard C., Petit-Watelot S., Pasquier L., Pierre D., Ghanbaja J., Rojas-Sanchez J-C., Batasille A., Rault J., Le Fevre P., Bertran F. and Andrieu S.* Ultra-low magnetic damping in $Co_2Mn$- based Heusler compounds: promising materials for spintronic // Phys. Rev. Appl. 2019. V. 11. No. 064009.
26. *Scheck C., Cheng L., Barsukov I., Frait Z., Bailey W.E.* Low Relaxation Rate in Epitaxial Vanadium-Doped Ultrathin Iron Films // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. No. 117601.
27. *Devolder T., Tahmasebi T., Eimer S., Hauet T., Andrieu S.* Compositional dependence of the magnetic properties of epitaxial FeV/MgO thin films // Appl. Phys. Letters. 2013. V. 103. No. 242410.
28. *Arora M., Delczeg-Czirjak E. K., Riley G., Silva T.J., Nembach H.T., Eriksson O., Shaw J.M.* Magnetic damping in polycrystalline Fe–V thin film alloys // Phys. Rev. Appl. 2021. V. 15. No. 054031.
29. *Zhao Y., Song Q., Yang S.-H., Su. T, Yuan W., Parkin S.S.P., Shi J. and Han W.* Experimental Investigation of Temperature-Dependent Gilbert Damping in Permalloy Thin Films // Sci. Reports. 2016. V. 6. No. 1.
30. *Martin-Rio S., Pomar A., Balcells L., Bozzo B., Frontera C., Martinez B.* Temperature dependence of spin pumping and inverse spin Hall effect in permalloy/Pt bilayers // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 500. No. 166319.
31. *Barati E., Cinal M., Edwards D.M. and Umerski A.* Gilbert damping in magnetic layered systems // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. No. 014420.

# THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF SPIN PUMPING IN Py/W AND Py/Pt BILAYERS

**A. S. Pakhomov[1, 2, *], P. N. Skirdkov[2, 3], V. V. Yurlov[1, 2], A. I. Chernov[1], K. A. Zvezdin[2]**

[1]*Moscow Institute of Physics and Technology, Phystech, Center for Two-Dimensional Materials and Photonics, Dolgoprudny, 141701 Russia*

[2]*LLC New Spintronic Technologies, Moscow, 121205 Russia*

[3]*Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: a.pakhomov@nst.tech*

The solid thin films of Py/Pt and Py/W heterostructures have been studied using the ferromagnetic resonance method. The temperature dependences of the Gilbert damping parameter and voltage of the the inverse spin Hall effect (ISHE) have been obtained in the 5–290 K temperature range. An anomalous increase in the Gilbert damping parameter in the vicinity of 50 K and a change in the voltage of ISHE has been found. It has been concluded that an increase in the Gilbert damping parameter is of spin-orbital nature.

*Keywords*: ferromagnetic resonance, spintronics, spin pumping, inverse spin Hall effect (ISHE), Gilbert damping parameter

*ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2024, том 125, № 5, с. 507–512*

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

*УДК 537.624.21*

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА МАГНИТОУПРУГОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕКСТУРИРОВАННЫХ ЛЕНТ $NiW_x$ $x$=5.5, 6.0, 7.4, 7.7 ат.%

**© 2024 г. А. А. Никонов[a, *]**

[a] *НИЦ "Курчатовский институт", пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия*

**e-mail: niklom@rambler.ru*

Поступила в редакцию 18.09.2023 г.
После доработки 25.12.2023 г.
Принята к публикации 10.01.2024 г.

В интервале температур 50–350 K исследована зависимость дифференциальной магнитной восприимчивости $\chi_{ac}(T)$ металлических биаксиально текстурированных лент $NiW_x$ с содержанием вольфрама $x$ = 5.5, 6.0, 7.4, 7.7 ат.% от плоских механических напряжений растяжения и сжатия. Для создания этих напряжений производили термоциклирование лент, приклеенных к подложкам из Si и алюминиевого сплава D16T. Показано, что основные особенности поведения магнитной восприимчивости можно объяснить магнито-ориентационными переходами и возникновением внутренних напряжений $\sigma(T)$, превышающих предел упругости $NiW_x$.

*Ключевые слова*: магнитоупругий эффект, магнитная восприимчивость, предел упругости, магнитная анизотропия, магнито-ориентационные переходы, сверхпроводимость

**DOI:** 10.31857/S0015323024050033, **EDN:** XXUYMU

## ВВЕДЕНИЕ

Магнитоупругий эффект, т.е. эффект влияния упругих напряжений на намагниченность, был открыт в конце 19 века. К середине 20 века это явление было хорошо изучено и в основном нашло свое объяснение [1–4]. Понимание особенностей его проявления в различных условиях (магнитных полях, температурах, механических нагрузках) широко используется при создании и исследовании новых материалов, при разработке новых производственных технологий. Одним из примеров такого материала является новое поколение высокотемпературных сверхпроводников ВТСП-2G. Они представляют собой многослойный пакет тонких, меньше одного микрона толщиной, керамических сверхпроводящих и буферных слоев, нанесенных на металлическую подложку толщиной 50–100 мкм. Часто подложкой для сверхпроводящего слоя являются биаксиально текстурированные ленты из ферромагнитных сплавов никеля $NiW_x$ или $Ni(CrW)_x$. В настоящее время установлено, что важнейший эксплуатационный параметр ВТСП-2G – критический ток, очень чувствителен к воздействию механических напряжений и деформаций [5, 6]. Уже в ходе самого процесса нанесения буферных и сверхпроводящих слоев разными методами возникают значительные внутренние напряжения. Эти напряжения возникают как из-за разницы параметров решетки, так и из-за различия коэффициентов теплового расширения соседних слоев [7–10]. Кроме того, значительные напряжения могут возникать в ВТСП ленте в процессе изготовления и эксплуатации готовых устройств [11, 12]. Одним из методов, используемых для решения этой проблемы, является улучшение прочностных характеристик лент путем увеличения концентрации вольфрама и хрома. Это приводит к повышению предела упругости $\sigma_{0.2}$ и прочности, уменьшению температуры Кюри ($T_C$) и намагниченности насыщения [15–22]. Влияние напряжений на сверхпроводящие свойства таких ВТСП лент изучается очень интенсивно, однако данных о влиянии напряжений на магнитные свойства очень мало. Ранее автором были представлены результаты исследования влияния плоских механических напряжений на магнитную восприимчивость $NiW_x$ ленты фирмы EVICO (Германия) с $x$ = 5.0 ат.% [13]. Показано, что основные особенности поведения магнитной восприимчивости можно объяснить магнито-ориентационными переходами и

возникновением внутренних напряжений $\sigma(T)$, приводящих к образованию остаточной деформации. В данной работе представлены результаты исследования плоских механических напряжений на магнитную восприимчивость $NiW_x$ лент с $x = 5.5, 6.0, 7.4, 7.7$ ат.%.

## ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовано влияние плоских механических напряжений на магнитную восприимчивость $NiW_x$ лент, произведенных в ВНИИНМ им. Бочвара (Россия), с $x = 5.5, 6.0, 7.4, 7.7$ ат.% (соответственно 15.7, 16.6, 20.0, 20.7 вес.%), изготовленных по технологии холодной прокатки и отжига. Технология производства, результаты исследований структурных и механических свойств этих лент представлены в работах [24, 25]. С помощью термомеханической обработки в этих лентах удалось получить ~99% текстуры прокатки (001) [100] с размером зерна ~10 мкм и углом разориентации по направлениям [100], [010], [001] от 4 до 8 градусов. “Монокристалл”, оси [100] и [010] лежат в плоскости ленты. Ось [100] параллельна направлению прокатки. Однородность распределения указанных параметров по ширине, толщине и длине ленты после отжига (1000°C, 15 мин) достаточно высока. Ширина лент 10 мм, толщина 70 мкм, поверхность ленты зеркальная. Образцы в форме круга с диаметром 8 мм вырезали из ленты с помощью специального ножа.

Дифференциальная магнитная восприимчивость измерена методом взаимоиндукции. Две одинаковые цилиндрические приемные катушки диаметром $D_{12}$=12 мм, длиной $L_{12}$=8 мм и числом витков $N_{12}$=200 включены навстречу друг другу. Приемные катушки располагаются внутри первичной катушки, создающей слабое переменное магнитное поле $h=h_0\cdot\sin(\omega t)$ с амплитудой $h_0$=1 Э и частотой 30 Гц. Длина первичной катушки $L$=80 мм, диаметр $D$=14 мм. Все катушки коаксиальны. Полезный сигнал регистрировали с помощью фазочувствительного детектора. Внутри системы катушек помещали медную прямоугольную пластину длиной 50 мм, шириной 9 мм и толщиной 1 мм. Эту пластину центрировали внутри приемных катушек с помощью тефлоновых колец так, что ее большая ось симметрии совпадала с осью симметрии системы катушек. К этой пластине с помощью бронзовой пружины прижимали образец и угольный термометр сопротивления. Центр образца совпадал с центром одной из приемных катушек, а его плоскость – с осью катушек. Ошибка в определении температуры образца составляла ~1% во всем исследуемом интервале температур 50–350 K. Регулирование температуры осуществляли с помощью проволочного нагревателя, намотанного бифилярно на медный стакан, закрывающий весь измерительный блок. Скорость изменения температуры не превышала одного градуса в минуту. Для достижения температуры ~50 K использовали откачку паров азота.

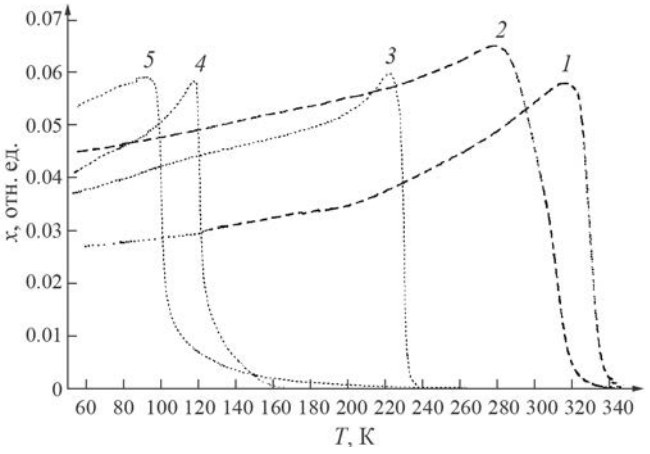


**Рис. 1.** Магнитная восприимчивость лент $NiW_x$, где *1* – $x$=5.0% (EVICO), *2* – $x$=5.5%, *3* – $x$=6.0%, *4* – $x$=7.4%, *5* – $x$=7.7%.

На рис. 1 представлены данные измерений зависимости $\chi_{ac}(T)$ неприклеенных образцов лент $NiW_x$. Полученная концентрационная зависимость $T_C(x)$ соответствует литературным данным [17, 21].

Для создания плоского напряжения образцы $NiW_x$ приклеивали между двумя одинаковыми пластинками из Si или D16T (алюминиевый сплав) с помощью клея БФ2. Пластинки имели форму круга диаметром 8 мм и толщиной 0.5 мм. Клей наносили на всю поверхность $NiW_x$ образца. Сушку клеевого соединения проводили при температуре $T_{сущ}$=360 K. В зависимости от знака $\Delta$КТР ($\Delta КТР = КТР_{NiW} - КТР_{Si} > 0$, $\Delta КТР = КТР_{NiW} - КТР_{D16T} < 0$) при понижении температуры в образце возникает и растет плоское однородное напряжение растяжения или сжатия соответственно. Максимально достижимое значение напряжения ограничивается пределом упругости $\sigma_{0.2}$ материала ленты $NiW_x$ и используемых пластин. Предел упругости материалов пластин намного превышает предел упругости $\sigma_{0.2}$ сплавов $NiW_x$ [7, 14–23], представленный пунктирными линиями на вставке рис. 2г . Температурные зависимости внутренних механических напряжений $\sigma(T)$, рассчитанные на основании экспериментальных значений КТР, модуля Юнга и $\sigma_{0.2}$ для склеек $Si–NiW_x$ также представлены на вставке рис. 2г. Для пары $Si–NiW_x$ при охлаждении в $NiW_x$ возникает напряжение растяжения. При уменьшении температуры ниже

$T(\sigma = \sigma_{0.2})$ в материале начинается пластическое течение и возникает остаточная деформация. В начале нагревания образцов от 50 K уменьшение напряжения происходит благодаря упругой деформации. По мере роста температуры напряжение может изменить знак. Следствием возникновения остаточной деформации является возникновение гистерезиса на зависимостях $\sigma(T)$ и $\chi(T, \sigma)$.

## МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ПРИКЛЕЕННЫХ ОБРАЗЦОВ

К сожалению, данные о температурных и концентрационных зависимостях констант магнитной анизотропии $K1$- и $K2$-сплавов $NiW_x$ отсутствуют. Однако с большой долей вероятности можно предположить, что оно аналогично поведению $K1$ и $K2$ никеля и его сплавов с Co, Cr, V [2, 4]. Для этих сплавов характерно наличие смены знака $K1$, а также уменьшение $|K1|$ и $|K2|$ до нуля при увеличении $x$. Поэтому при обсуждении своих результатов мы будем использовать аналогию с процессами намагничивания никеля и его сплавов.

Зависимости $\chi_{ac}(T)$ склеек $Si/NiW_x/Si$, высушенных при $T$=350 K, представлены на рис. 2. Такое поведение восприимчивости хорошо согласуется результатами и представлениями о магнитоориентационных переходах в никелевых сплавах, рассмотренными в работе [13]. Предполагается, что, как и в чистом никеле, в $NiW_x$ при охлаждении ниже $T_C$ в некоторой близости от ферромагнитного перехода константа $K1$~0 и проходит через ноль. Поэтому здесь направление оси легкого намагничивания (ОЛН) определяется направлением и величиной действующего в плоскости образца растягивающего напряжения $\sigma(T)$, так как магнитоупругая энергия $E_{упр} \sim \sigma\lambda$ превосходит энергию магнитной кристаллографической анизотропии $E_{ан} \sim K1, K2$. В никеле и его сплавах константа магнитострикции $\lambda<0$.

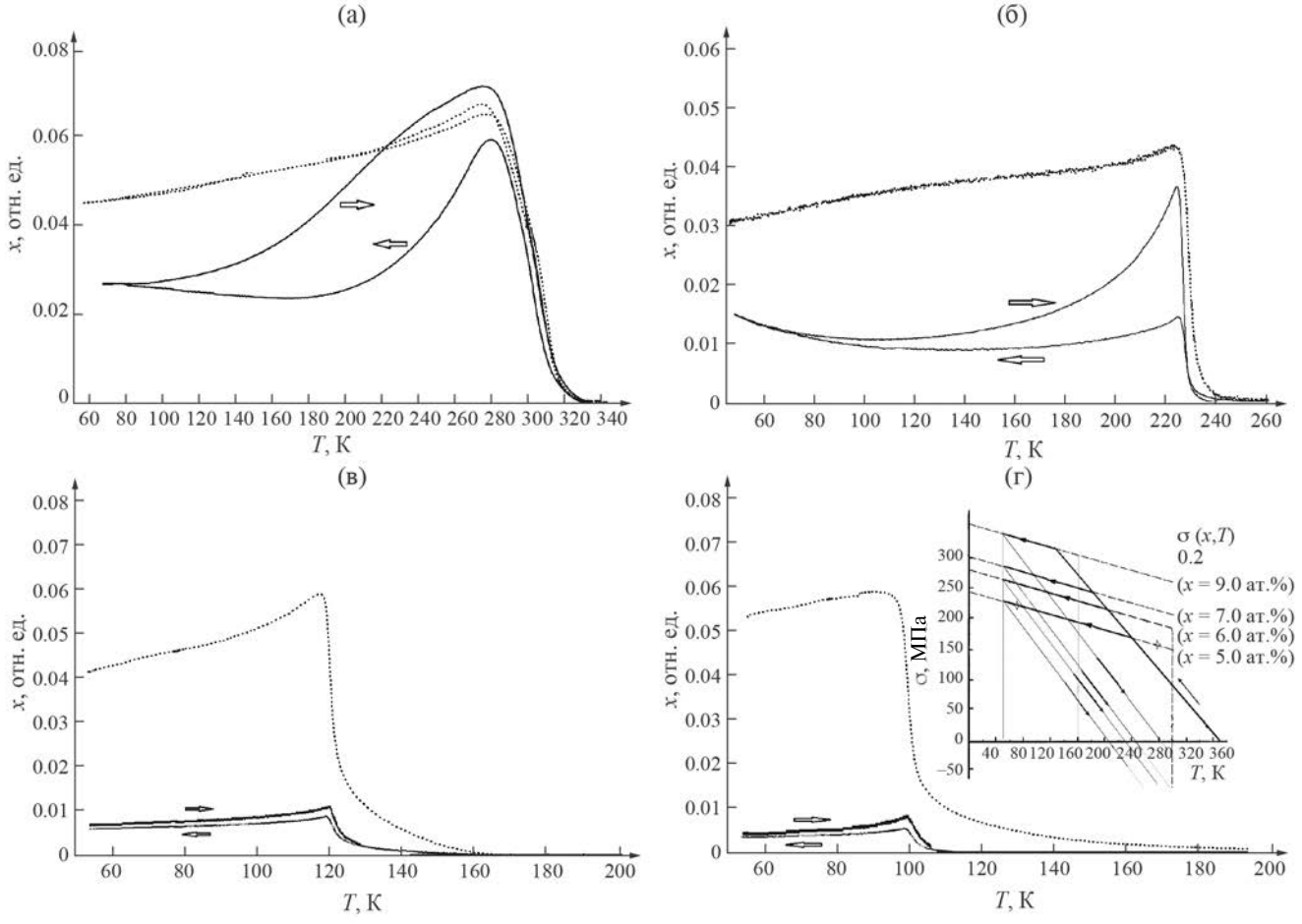


**Рис. 2** Температурные зависимости $\chi_{ac}(T)$ склеек $Si/NiW_x/Si$, высушенных при $T$=360 K; а) $x$=5.5 ат.%; б) $x$=6.0 ат.%; в) $x$=7.4 ат.%; г) $x$=7.7 ат.%, пунктир – свободные ленты. На зависимостях $\chi_{ac}(T, \sigma)$ склеек с $x$=7.4 и 7.7 ат.% наблюдается очень слабый гистерезис.

Действие растяжения $\sigma(T)$ в плоскости (001) должно приводить к тому, что в данном интервале температур осью легкого намагничивания становится направление [001], нормальное к плоскости лент, а кристаллографические оси [100] и [110], лежащие в плоскости (001), становятся осями трудного намагничивания (ОТН). Для намагничивания образца в направлении [100] требуется значительное магнитное поле, такое, что $E_{упр} < E_{маг} = M{\cdot}H$. В данном случае зависимость намагниченности $M$-образца от поля h‖[100] ослабляется и $\chi_{ac}(T)$~$1/\sigma$. Рост $\chi_{ac}(T)$ у образцов с $x = 5.5$ ат.% и $x = 6.0$ ат.% при уменьшении $T$ ниже ~160 K можно объяснить быстрым ростом $|K1|$ и выполнением условия $E_{упр} < E_{ан}$. При выполнении условия $E_{упр} << E_{ан}$ восприимчивость приближается к значениям свободного образца. При нагреве склейки с $x$=5.5 ат.% наблюдается пересечение зависимостей $\chi_{ac}(T, \sigma)$ и $\chi_{ac}(T)$ свободного образца при $T$ ~ 220 K, что отмечает, как мы полагаем, смену знака $\sigma$ (см. вставка на рис. 2г). При нагреве выше 220 K восприимчивость этого приклеенного образца поднимается заметно выше значений восприимчивости свободного состояния, что свидетельствует о появлении и росте сжимающих напряжений $\sigma<0$, так как напряжение сжатия $\sigma(T)$ в плоскости ленты благоприятствует намагничиванию в направлениях [100] и [110]. Похожее поведение $\chi_{ac}(T, \sigma)$ наблюдается и для склейки с $x$=6.0 ат.%. Имеющееся отличие можно объяснить тем, что при нагреве до $T$~220 K значение $\sigma$ не успевает изменить свой знак.

На рис. 3 представлены результаты измерений температурной зависимости $\chi_{ac}(T,\sigma)$ склеек с алюминиевым сплавом (D16T/$NiW_{5.5}$/D16T). В этих склейках $\Delta KTP < 0$ и при охлаждении возникают сжимающие напряжения. Из-за отрицательного значения $\lambda$ сжимающие напряжения облегчают процесс намагничивания вдоль направлений, лежащих в плоскости (001). Поэтому при охлаждении в интервале температур, где ОЛН‖[100] или ОЛН‖[110], значения $\chi_{ac}(T,\sigma) > \chi_{ac}(T,\sigma$~$0)$. Ниже ~160 K, где $E_{упр}<<E_{ан}$, восприимчивость $\chi_{ac}(T)$ становится мало отличимой от восприимчивости свободного образца. При нагреве от 50 K до 160 K $\chi_{ac}(T)$ также повторяет поведение свободного образца. В интервале 160–240 K из-за сжимающих напряжений значения восприимчивости несколько выше при нагреве, чем при охлаждении. Из наших данных $\chi_{ac}(T)$ следует, что $T(\sigma=0)$ ~ 220 K. Выше 220 K наблюдается быстрое уменьшение значений $\chi_{ac}(T)$. Мы считаем, что это уменьшение обусловлено сменой знака $\sigma$, развитием растягивающих напряжений и зависимостью $\chi_{ac}(T)$ ~ $1/\sigma$. У образцов с $x$=6.0, 7.4, 7.7 ат.% наблюдается очень слабый гистерезис вблизи $T_C$.

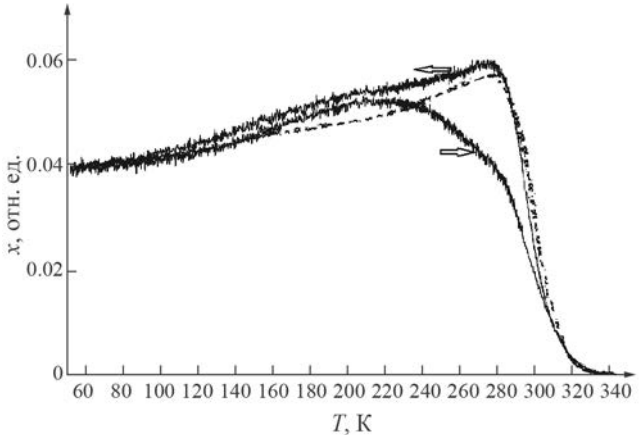


**Рис. 3.** Температурная зависимость магнитной восприимчивости склеек D16T/NiW5.5/D16T. Пунктир – свободная лента. Стрелки указывают направление изменения температуры.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние плоских механических нагрузок разного знака на магнитную восприимчивость металлических биаксиально текстурированных лент $NiW_x$ с $x = 5.5, 6.0, 7.4, 7.7$ ат.%. Показано, что результаты хорошо описываются в рамках имеющихся представлений о магнито-ориентационных переходах и магнито-упругом эффекте в чистом никеле и его сплавах.

Увеличение концентрации вольфрама приводит к сдвигу в область низких температур как температуры ферромагнитного перехода, так и всех особенностей, связанных с магнито-ориентационными превращениями. Такое поведение, по-видимому, обусловлено концентрационной зависимостью констант магнитной анизотропии $K1$, $K2$ и магнитострикции $\lambda$. Последнее предположение, однако требует отдельного исследования.

Автор выражает свою благодарность В.С. Егорову за помощь в разработке метода создания плоской механической нагрузки, а также Д.Н. Ракову за предоставленные образцы лент и информацию по технологии их производства.

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Белов К.П.* Упругие, тепловые и электрические явления в ферромагнитных металлах. М.: Гос.изд. ТТЛ, 1951. 258 с.

2. *Бозорт Р.* Ферромагнетизм. М.: Изд. ИЛ, 1956. 786 с.
3. *Вонсовский С.В.* Магнетизм. М.: Наука, 1971. 1032 с.
4. *Тикадзуми С.* Физика ферромагнетизма. М.: МИР, 1987. 419 с.
5. *Cheggour N., Ekin J.W., Clickner C.C., Verebelyi D.T., Thieme C.L. H., Feenstra R., Goyal A., and Paranthaman M.* Transverse Compressive Stress Effect in Y-Ba-Cu-O Coatings on Biaxially Textured Ni and Ni-W Substrates // IEEE Tran. Appl. Supercond. 2003. V. 13. № 2. P. 3530–3533.
6. *Cheggour N., Ekin J.W., Clickner C.C., Verebelyi D.T., Thieme C.L.H., Feenstra R. and Goyal A.* Reversible axial-strain effect and extended strain limits in Y-Ba-Cu-O coatings on deformation-textured substrates // J. Appl. Phys.Lett. 2003. V. 83. № 20. P. 4223–4226.
7. *Goyal A., Paranthaman M.P., Schoop U.* The RABiTS Approach: Using Rolling-Assisted Biaxially Textured Substrates for High-Performance YBCO Superconductors // MRS Bulletin. 2004. August. P. 552–561.
8. *Hsueh C.H., Paranthaman Ж.M.* Analytical modeling of residual stresses in multilayered superconductor systems // J. Mater. Sci. 2008. V. 43. P. 6223–6232.
9. *Cheon J.H., Shankar P.S., Singh J.P.* Influence of processing methods on residual stress evolution in coated conductors // Supercond. Sci. Technol. 2005. V. 18. P. 142–146.
10. *Nikiforov V.N., Sredin V.G., Kochetkov Yu.V., Vasil'eva O.N.* Misfit stresses in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ films // Rus. Phys. Jour. 2000. V. 43. № 4. P. 334–337.
11. *Verebelyi D., Harley E., Scudiere J., Otto A., Schoop U., Thieme C., Rupich M., Malozemoff A.* Practical neutral-axis conductor geometries for coated conductor composite wire // Supercond. Sci. Technol. 2003. V. 16. P. 158–1161.
12. *Arp V.* Stresses in superconducting solenoids // J. Appl. Phys. 1977. V. 48. № 5. P. 2026–2036.
13. *Никонов А.А.* Исследование эффекта магнито-упругости металлических текстурированных лент Ni-5ат.%W // ФММ. 2018. Т. 119. № 1. С. 9–18.
14. *Suo H., Ma L., Gao M., Meng Y., Wang Yi, Liu M., Zhao Y., Grivel J-C.* Development of cube textured Ni-W alloy substrates used for coated conductors // J. Physics: Conf. Ser. 2014. V. 507. 022039. P. 1–4.
15. *Clickner C.C., Ekin J.W., Cheggour N., Thieme C.L.H., Qiao Y., Xie Y.-Y., Goyal A.* Mechanical properties of pure Ni and Ni-alloy substrate materials for Y–Ba–Cu–O coated superconductors // Cryogenics. 2006. V. 46. P. 432–438.
16. *Zhao Y., Suo H.L., Zhu Y.H., Liu M., He D., Ye S., Ma L., Fan R.F., Ji Y., Zhou M.L.* Highly reinforced, low magnetic and biaxially textured Ni-7 at.%W/Ni-12 at.%W multi-layer substrates developed for coated conductors // Supercond. Sci. Technol. 2008. V. 21. 075003. P. 1–5.
17. *Maeda T., Mimura M., Ohashi Y., Nagasu Y., Watanabe T.* Strengthened textured metal substrates for coated conductor application // Physica C. 2004. V. 412–414. P. 838–843.
18. *Zhao Y., Suo H., Liu M., He D., Zhang Y.X., Zhou M.L.* Mechanically reinforced and biaxially textured Ni alloys composite substrates for coated conductors // Physica C. 2007. V. 460–462. P. 1427–1429.
19. *Suo H.L., Zhao Y., Liu M., Ye S., Zhu Y.H., He D., Ma L.J., Ji Y., Zhou M.L.* A novel approach using powder metallurgy for strengthened RABiTS composite substrates for coated superconductors // Supercond. Sci. Tech. 2008. V. 21. 025006. P. 1–6.
20. *Kim K.T., Lim J.H., Kim J.H., Jang S.H., Joo J., Kim C-J., Song K.J., Shin H.S.* Effect of W addition on the microstructure and properties of Ni–W substrates for coated conductors // IEEE Trans. Appl.Supercond. 2005. V. 15. № 2. P. 2683–2686.
21. *Ijaduola A.O., Thompson J.R., Goyal A., Thieme C.L.H., Marken K.* Magnetism and ferromagnetic loss in Ni–W textured substrates for coated conductors // Physica C. 2004. V. 403. P. 163–171.
22. *Simak S.I., Ruban A.V., Vekilov Yu.H.* Thermodynamic, mechanical and thermal properties of Ni-alloys from Harris functional LMTO-CPA calculations // Sol. St. Com. 1993. V. 87. № 5. P. 393–396.
23. *Kirkham D.* The Variation of the Initial Suscepti-bility with Temperature, and the Variation of the Magnetostriction and Reversible Susceptibility with Temperature and Magnetization in Nickel // Phys. Rev. 1937. V. 52. P. 1162.
24. *Раков Д.Н., Самусевич В.В, Николаев А.В., Борисов А.В., Абдюханов И.М.* Исследование влияния степени деформации на текстуру лент из сплавов системы Ni–W с различным содержанием вольфрама // Металловедение и термическая обработка металлов. 2014. № 7. С. 57–59.
25. *Воробьева А.Е., Панцырный В.И., Абдюханов И.М., Раков Д.Н., Белотелова Ю.Н., Самусевич В.В., Николаев А.В., Коновалов П.В., Котова Е.В., Борисов А.В., Потапенко М.М., Дробышев В.А., Кравцова М.В., Медков В.В., Шиков А.К.* Разработка материалов подложек для ВТСП-2 // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2012. № 2 (73). С. 100–107.
26. *Зубавичус Я.В., Мухамеджанов Э.Х., Сенин Р.А.* Экспериментальные станции КИСИ // Природа. 2013. № 12. С. 37–44.

# A STUDY OF THE MAGNETOELASTIC EFFECT IN METALLIC TEXTURED NiW*x* (*x* = 5.5, 6.0, 7.4, AND 7.7 at %) RIBBONS

**A. A. Nikonov***

*National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia*

**e-mail: niklom@rambler.ru*

The dependence of the differential magnetic susceptibility $\chi_{ac}(T)$ of metallic biaxially textured $NiW_x$ ribbons with a tungsten content $x$ = 5.5, 6.0, 7.4, 7.7 at% on plane mechanical tension and compressive stresses has been studied in the temperature range 50–350 K. To create the tensile and compressive stresses, the thermal cycling procedure is applied to the ribbons glued to the substrates made of Si and aluminum alloy D16T, respectively. It is shown that the main peculiarities of the magnetic susceptibility behavior can be explained by magnetic orientation transitions and the occurrence of internal stresses $\sigma(T)$ that exceed the elastic limit of $NiW_x$.

*Keywords*: magnetoelastic effect, magnetic susceptibility, elastic limit, magnetic anisotropy, magnetic orientation transitions, superconductivity

*ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2024, том 125, № 5, с. 513–520*

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

*УДК 539.216.2:537.624*

# ПРОЦЕССЫ ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ ОДНООСНЫХ ФЕРРОМАГНИТНЫХ ПЛЕНОК С ПРОСТРАНСТВЕННО МОДУЛИРОВАННЫМИ ПАРАМЕТРАМИ

**© 2024 г. Р. М. Вахитов[a, *], А. А. Ахметова[a], М. А. Филиппов[a], Р. В. Солонецкий[a]**

*[a]Физико-технический институт, ФГБОУ ВО "Уфимский университет науки и технологий", ул. Заки Валиди, 32, Уфа, 450076 Россия*

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

Поступила в редакцию 14.11.2023 г.
После доработки 15.12.2023 г.
Принята к публикации 22.12.2023 г.

Исследовано поведение вихреподобных магнитных неоднородностей, возникающих в ферромагнитном диске с пространственно-модулированной одноосной анизотропией, в магнитных полях разной направленности. Определены характерные этапы перемагничивания вихреподобных неоднородностей, образующихся на дефекте. Найдены критические поля их перестройки и дано объяснение в разнице поведения этих неоднородностей в перпендикулярном и планарном магнитных полях. Выявлено влияние спиральности магнитного скирмиона, локализованного на дефекте, на процесс его перемагничивания в планарном поле.

*Ключевые слова*: магнитная пленка, модулированная одноосная анизотропия, вихреподобные неоднородности, магнитное поле, спиральность

**DOI:** 10.31857/S0015323024050043, **EDN:** XXACGI

## ВВЕДЕНИЕ

В последнее время в скирмионике наметился определенный интерес к исследованиям структуры и свойств магнитных скирмионов, образующихся в некиральных магнетиках [1–3]. Вихреподобные магнитные неоднородности впервые были обнаружены в магнитных материалах с нецентросимметричной решеткой (киральные магнетики) [4]. Они обладают рядом привлекательных свойств (топологическая защищенность, наноразмеры, высокая скорость и т.д.), которые могут найти применение в различных спинтронных устройствах, в том числе в магнитной памяти нового поколения, и в искусственных нейронных сетях [5–8]. Магнитные скирмионы стабилизируются в киральных магнетиках благодаря наличию в них взаимодействия Дзялошинского–Мория (DMI). В то же время, как показали дальнейшие исследования, они также могут существовать как устойчивые состояния и в ультратонких магнитных пленках, эпитаксиально выращенных на подложках из тяжелых металлов [5, 9], а также в многослойных пленках типа Co/Pt [10, 11]. Тем не менее возникающие различного рода проблемы в киральных магнетиках, связанные со стабилизацией в них магнитных скирмионов [2, 4, 5, 9–11], вызывают определенные сомнения в их практическом использовании в устройствах спинтроники [2]. Поэтому возник спрос на альтернативные способы стабилизации скирмионов в материалах без DMI, т.е. в некиральных магнетиках [1, 12]. Одним из вариантов осуществления подобного подхода является идея использования в качестве таких материалов одноосные ферромагнитные пленки с пространственно-модулированными материальными параметрами [13]. В работе [1] был реализован этот подход и экспериментально получена многослойная пленка Co/Pt с локально измененными ее участками, в которых константа перпендикулярной анизотропии имела пониженное значение (вследствие сфокусированного облучения поверхности материала пучком ионов $He^+$). В результате в такой пленке можно было наблюдать при комнатных температурах решетку магнитных скирмионов, устойчивость которых не нарушалась и в магнитном поле. Последнее свойство имеет важное прикладное значение, так как с помощью внешнего магнитного поля [13, 16], направленного по нор-

мали к образцу, можно эффективно управлять скирмионными состояниями в таких пленках. Однако подобные исследования в планарном магнитном поле для некиральных магнетиков еще не проводили. Поэтому целью данной работы является исследование процессов перемагничивания вихреподобных неоднородностей, зарождающихся на колумнарном дефекте (типа потенциальная яма) магнитоодноосного диска с помощью пакета программ OOMMF. Полученные результаты позволят сравнить результаты с таковыми, найденными методом численного интегрирования уравнения Эйлера–Лагранжа [14].

## ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Рассматривается одноосный ферромагнетик в форме диска, в котором присутствует дефект в виде цилиндра радиусом $R_0$ с осью симметрии, совпадающей с аналогичной осью диска и направленной вдоль $Oz$ (рис. 1).

Предполагается, что легкая ось одноосной анизотропии также совпадает с осью $Oz$ и, кроме того, считается, что $R \gg R_0$, где $R$ – радиус диска. В выражении для плотности энергии $\varepsilon$ учитываются обменное взаимодействие (характеризуемое обменным параметром $A$), одноосная анизотропия $(K_u)$, зеемановское взаимодействие и размагничивающие поля диска, обусловленные его конечностью. Соответственно, выражение имеет вид:

$$\varepsilon=\varepsilon_{ex}+\varepsilon_u+\varepsilon_H+\varepsilon_{ms}. \qquad (1)$$

Здесь

$$\varepsilon_{ex} = A\left(\frac{\partial m_i}{\partial x_j}\frac{\partial m_i}{\partial x_j}\right), \varepsilon_u = K_u\left(m_x^2 + m_y^2\right),$$

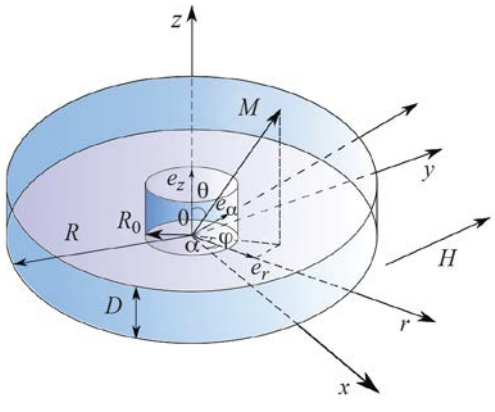


**Рис. 1.** Геометрия задачи. Здесь ($e_r$, $e_\alpha$, $e_z$) – единичные векторы вдоль соответствующих осей в цилиндрической системе координат ($r$, $\alpha$, $z$).

$$\varepsilon_H = -M_s(\mathbf{mH}), \varepsilon_{ms} = -\frac{1}{2}M_s(\mathbf{mH}_m), \qquad (2)$$

где $m_i$ – компоненты единичного вектора намагниченности $\mathbf{m} = \mathbf{M} / M_s$, $i, j = 1,2,3$; $\mathbf{m} = (\sin\theta\cdot\cos\varphi,\ \sin\theta\cdot\sin\varphi,\ \cos\theta)$, $\theta$, $\varphi$ – соответственно, полярный и азимутальный углы вектора $\mathbf{m}$, $M_s$ – намагниченность насыщения, $\mathbf{M}$ – вектор намагниченности, $\mathbf{H}$ – внешнее магнитное поле, $\mathbf{H}_m$ – размагничивающее поле, которое находится из уравнений магнитостатики

$$\mathrm{div}(\mathbf{H}_m + 4\pi M_s\mathbf{m}) = 0, \mathrm{rot}\mathbf{H}_m = 0 \qquad (3)$$

с учетом граничных условий, налагаемых на $\mathbf{H}_m$ [17]. Предполагается, что в области дефекта константа $K_u$ изменяется согласно формуле

$$K_u = \begin{cases} K_{u1},\ r > R_0 \\ K_{u2},\ 0 < r \le R_0 \end{cases}, \qquad (4)$$

при этом считается, что $K_{u2} < 0$ [14]. Таким образом, рассматриваемый дефект имеет цилиндрическую форму, на котором могут образоваться магнитные неоднородности с распределением намагниченности, определяемым симметрией данной системы. В отсутствие магнитного поля $(\mathbf{H} = 0)$ симметрия рассматриваемой системы является аксиальной. Кроме того, в группу симметрии системы входит и плоскость отражения $\sigma_h$, компланарная поверхности пленки. Структура вихреподобных неоднородностей, возможных в неограниченной магнитоодноосной плёнке $(R \to \infty)$ с колумнарным дефектом, находится из уравнения Эйлера–Лагранжа, соответствующего минимуму её энергии [14]:

$$E = 2\pi D\int_0^\infty \varepsilon r dr, \qquad (5)$$

(здесь $D$ – толщина пленки). Очевидно, это уравнение является нелинейным интегродифференциальным уравнением с непостоянными коэффициентами, которое решается прямым численным интегрированием (метод прогонки с использованием итерационной процедуры по Ньютону [18]). Его решениями будут вихреподобные неоднородности четырех видов [14]. Они имеют блоховское распределение намагниченности $(\varphi = \pi / 2)$ и различаются полярностью кора и ориентацией единичного вектора намагниченности $\mathbf{m}_0$ на периферии пленки: $\mathbf{m}_0 = \mathbf{m}(\infty)$. Два их них (первый с $m_z(0) = 1$, $m_z(\infty) = 1$ и второй с $m_z(0) = -1$, $m_z(\infty) = -1$) представляют вырожденные состояния нетопологического солитона [13, 14], а два других (третий с $m_z(0) = -1$, $m_z(\infty) = 1$ и четвертый с

$m_z(0) = 1$, $m_z(\infty) = -1$) – вырожденные состояния магнитного скирмиона. Двукратное вырождение этих неоднородностей по полярности кора обусловлено наличием в группе симметрии рассматриваемой системы элемента $\sigma_h$. Их устойчивость существенно зависит от параметров дефекта ($K_{u2}$ и $R_0$), а также от фактора качества материала $Q = K_{u_1} / 2\pi M_s^2$ [14]. Всегда существуют предельные значения $R_0$ и $Q$, ниже которых данные неоднородности не образуются, а также предельная величина параметра $k = K_{u_2} / K_{u_1}$, выше которой они не существуют. Следует отметить, что скирмионные состояния являются энергетически более выгодными, чем состояния, соответствующие нетопологическому солитону [13]. Кроме того, они различаются топологическим зарядом $q$ и конфигурацией: так в случае магнитных скирмионов $q = 1$ [6] и в профиле распределения намагниченности имеются три точки перегиба, в случае нетопологических солитонов $q = 0$ и в профиле содержится только две точки перегиба. В то же время во всех четырех видах неоднородностей их структуру можно условно разделить на три участка вращения магнитных моментов: кор (центральная область), промежуточный и граничный участки. Если в коре и в граничном участке происходит резкое изменение величины $m_z(r)$ на единицу длины, то промежуточный участок характеризуется более плавным изменением $m_z(r)$. Возникновение промежуточного участка полностью обусловлено наличием в пленке колумнарного дефекта такого типа. При увеличении $R_0$ его конфигурация становится более рельефной [14], что выражается в возрастании его размеров и в уменьшении угла наклона кривой $m_z(r)$ к оси $Or$ (в радиальном направлении) в его области.

## ВИХРЕПОДОБНЫЕ НЕОДНОРОДНОСТИ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ: H || Oz

Изучение поведения вихреподобных неоднородностей в магнитном поле можно провести по крайней мере двумя способами: первый – прямое численное интегрирование уравнения Эйлера–Лагранжа, соответствующего (5), второй – микромагнитное моделирование с помощью пакета программ открытого доступа OOMMF [19]. Первый достаточно информативен в том смысле, что метод позволяет найти зависимость параметров вихреподобных неоднородностей (размеры, энергию, максимальный угол отклонения $\theta_m$ вектора **m** от оси $Oz$ в нетопологическом солитоне и т.д.) от материальных параметров и величины поля. Он дает практически полную картину физических процессов, связанных с этими неоднородностями, но не во всех случаях. В частности, как показывают расчёты [14], при действии магнитного поля $\mathbf{H} \parallel Oz$ на магнитный скирмион (неоднородность третьего типа) он уменьшается в размерах. При достижении критического поля $H_l$ он может схлопнуться и исчезнуть посредством флуктуационного механизма [20], так как при $H > H_l$ его энергия становится больше энергии однородного состояния. Однако он может также превратиться в нетопологический солитон, так как в окрестности $H = H_l$ их энергия сравнивается). Таким образом, вопрос о сценарии перемагничивания магнитного скирмиона остаётся открытым. Поэтому было принято решение исследовать данный процесс с помощью пакета программ открытого доступа OOMMF, чтобы получить реальную доменную структуру образца. Например, если вне дефекта в диске в реальности может существовать лабиринтная доменная структура, то эту структуру можно визуализировать с помощью OOMMF. Параметры образца, представляющего одноосный ферромагнетик, взятого в виде диска и содержащего колумнарный дефект с пониженной константой $K_u$, брали при следующих значениях [21]: $R = 300$ нм, $D = 30$ нм, $R_0 = 30$ нм, $A_1 = 2.5 \cdot 10^{-13}$ Дж/м, $K = 3 \cdot 10^4$ Дж/м$^3$, $K_{u_2} = -0.5 \cdot 10^4$ Дж/м$^3$, $M_s = 6.6 \cdot 10^5$ А/м. Размеры ячейки разбиения брали как 1.5 × 1.5 × 1.5 нм, при этом ширина доменной границы $\Delta = \sqrt{A / K_u} = 2.9 \cdot 10^{-9}$ м. Результаты расчётов в пакете OOMMF процесса перемагничивания исследуемого диска с дефектом в перпендикулярном магнитом поле представлены на рис. 2. Необходимо отметить, что по толщине диска здесь будет 20 слоев, и в каждом из них распределения намагниченности будут отличаться друг от друга. При этом распределение вектора **m** в срединных слоях (с 7 по 14) практически не отличаются друг от друга. Однако, начиная с 15 и по 20 слой (аналогично с 1 по 6), начинаются отклонения от распределения намагниченности в срединных слоях (в 20 слое отличается примерно на 50%). На рис. 2 и рис. 4 представлена визуализация распределения **m** в срединных слоях (10, 11).

Согласно расчетам, в отсутствие поля ($H = 0$) в центральной области диска (на дефекте) стабилизируется скирмион с блоховской структурой (рис. 2а). Будем считать, что полярность кора направлена противоположно оси $Oz$ а вектор намагниченности на периферии диска сонаправлен с осью $Oz$. При приложении магнитного поля $\mathbf{H} \parallel Oz$ первоначальная симметрия магнитной системы понижается, исчезает такой элемент симметрии как плоскость отражения $\sigma_n$,

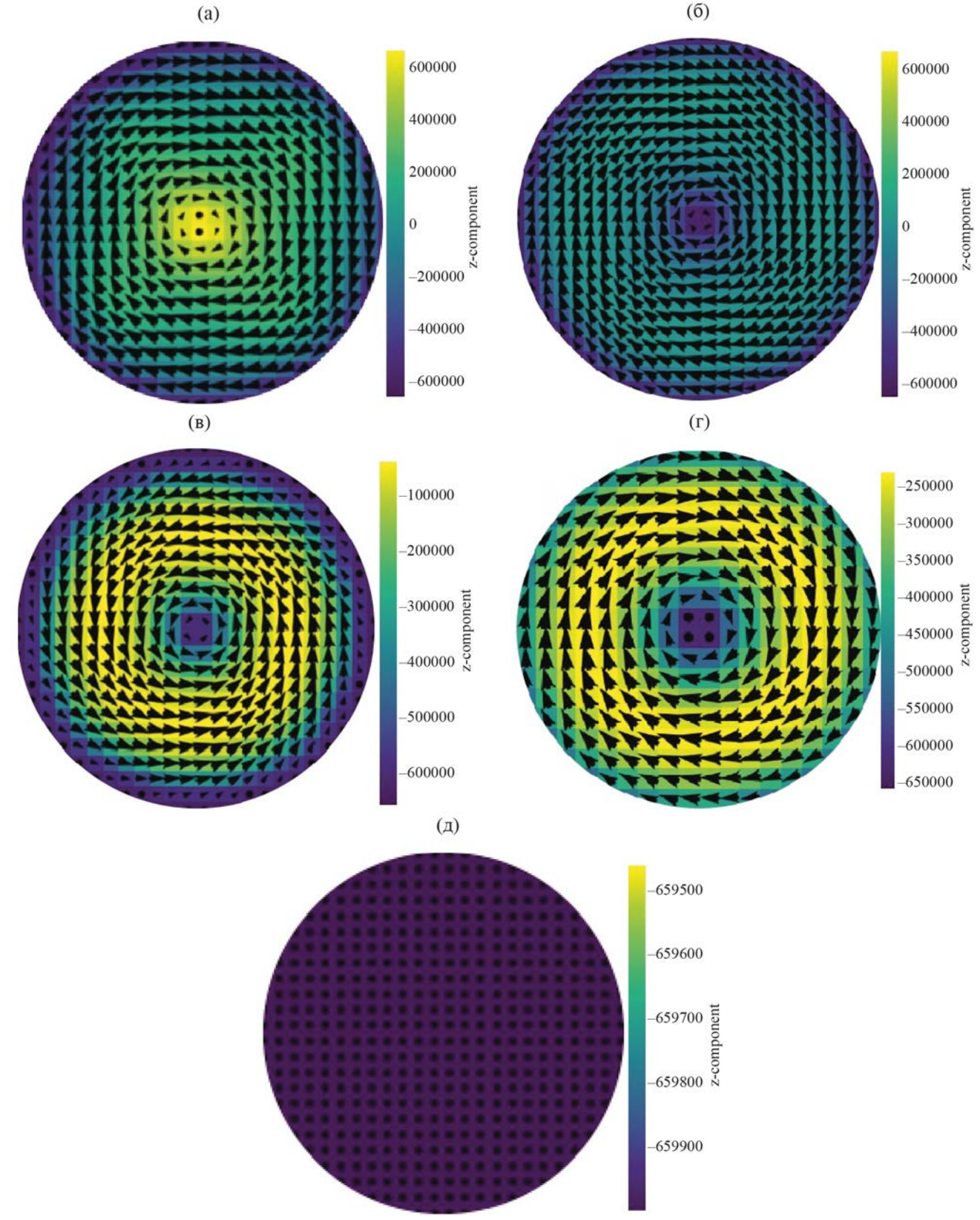


**Рис. 2.** Изображения, иллюстрирующие процесс перемагничивания одноосного ферромагнитного диска с дефектом в перпендикулярном поле. Параметры образца: $R = 300$ нм, $D = 30$ нм, $R_0 = 30$ нм, $A_1 = A_2 = 2.5 \cdot 10^{-13}$ Дж/м, $K_{u_1} = 3 \cdot 10^4$ Дж/м$^3$, $K_{u_2} = -0.5 \cdot 10^4$ Дж/м$^3$, $M_s = 6.6 \cdot 10^5$ А/м (визуализация выполнена в среде Ubermag [22]).

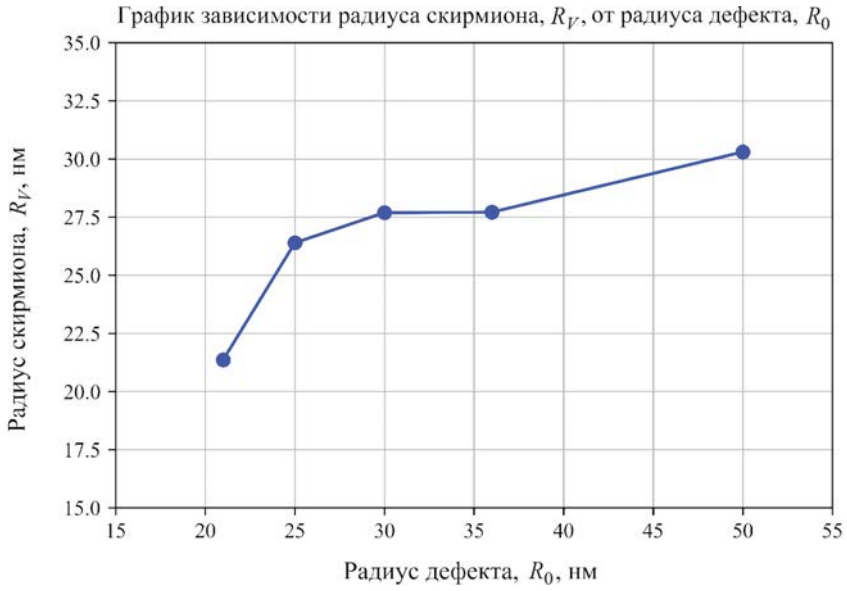


**Рис. 3.** График зависимости радиуса скирмиона $R_V$ от радиуса дефекта $R_0$.

параллельная поверхности пленки. В этом случае магнитные моменты, расположенные в области кора, имеют энергетически невыгодные ориентации по отношению к полю, и, следовательно, при увеличении поля $H$ радиус кора будет уменьшаться. Такая тенденция при возрастании $H$ сохраняется до тех пор, пока при некотором поле $H = H_t =$ 525 мТл) не изменится полярность кора (рис. 2б). Это означает, что магнитный скирмион в поле $H = H_t$ превращается в нетопологический солитон (0-скирмион).

При дальнейшем возрастании магнитного поля максимальный угол отклонения $\theta_m$ вектора намагниченности **m** от оси $Oz$ в 0-скирмионе уменьшается (рис. 2в, г), в поле $H = H_c (H_c =$ 790 мТл) эта неоднородность полностью перемагничивается ($\theta_m = 0$) и образец становится однородно намагниченным (рис. 2д).

Следует отметить здесь два момента. Во-первых, в данном процессе перемагничивания имеет место гистерезис: в обратном процессе (при уменьшении поля) 0-скирмион превращается в магнитный скирмион ($\pi$-скирмион) в поле $H \approx$ 505 мТл. Во-вторых, поведение магнитного скирмиона в неограниченной пленке и в диске конечного радиуса может немного отличаться (хотя бы наличием в последнем лабиринтной доменной структуры, возникающей в области вне дефекта), но не существенным образом. Это обусловлено тем, что магнитный скирмион в данном случае стабилизирован наличием колумнарного дефекта типа потенциальная яма [14]. Следовательно, его структура и характеристики в наибольшей степени зависят от радиуса $R_0$ и глубины потенциальной ямы $K_{u_2}$ и в меньшей мере от размагничивающих полей. Так из рис. 3 видно, что размер скирмиона $R_V$, стабилизированного в диске конечных размеров, резко увеличивается при малых $R_0$, а при дальнейшем его возрастании зависимость $R_V$ от $R_0$ становится более пологой.

Эта зависимость хорошо коррелирует с аналогичной зависимостью $R_V(R_0)$, полученной для пленки неограниченных размеров [14]. Кроме того, из рис. 3 видно, что образование скирмиона на дефекте типа потенциальная яма в диске конечных размеров носит также пороговый характер, как и в случае бесконечной пленки. В данной случае при $R_0 < 21$ нм скирмион не образуется на дефекте.

## ПОВЕДЕНИЕ ВИХРЕПОДОБНЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ В ПЛАНАРНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Рассмотрим теперь процесс намагничивания и перемагничивания образца в планарном магнитном поле. При этом расчеты проводятся также с использованием пакета программ OOMMF. Исходная равновесная доменная структура в диске соответствует конфигурации, изображенной на рис. 2а. При включении планарного поля меняется симметрия магнитной системы, она понижается: остается лишь один элемент симметрии – плоскость отражения $\sigma_h$, ортогональная оси $Oz$. В этом случае двукратное вырождение, имевшее место в отсутствие поля у обоих типов неоднородностей, остается неизменным, их структура будет трансформироваться примерно по одинаковому сценарию. Так в маг-

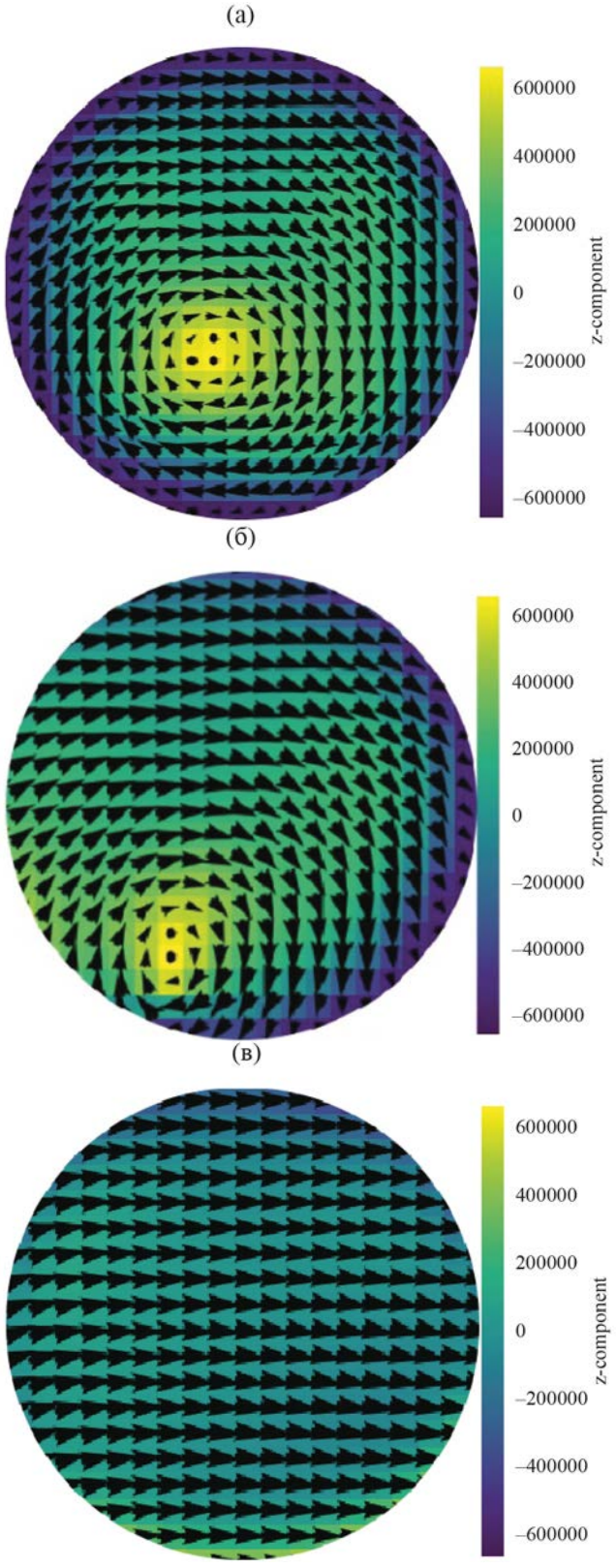


**Рис. 4.** Изображения, иллюстрирующие процесс перемагничивания одноосного ферромагнитного диска с дефектом в планарном поле. Параметры образца: $R = 300$ нм, $D = 30$ нм, $R_0 = 30$ нм, $A_1 = A_2 = 2.5 \cdot 10^{-13}$ Дж/м, $K_{u_1} = 3 \cdot 10^4$ Дж/м$^3$, $K_{u_2} = -0.5 \cdot 10^4$ Дж/м$^3$, $M_s = 6.6 \cdot 10^5$ А/м (визуализация выполнена в среде Ubermag [22]).

нитном скирмионе при включении поля $\mathbf{H} \parallel Ox$ возникает асимметрия распределения магнитных моментов в области дефекта (рис. 4а). Это выражается в том, что на участке, где направление закрутки магнитных моментов совпадает с направлением $\mathbf{H}$, происходит увеличение его поперечных размеров, а на участке снизу от центра, в котором магнитные моменты направлены противоположно полю – уменьшение его размеров. В результате этих процессов кор смещается вниз (покидает центр дефекта), при этом чем больше величина поля, тем дальше от центра (рис. 4б). Наконец при поле $H = 15.4$ мТл кор постепенно достигает края дефекта (рис. 4б). При достижении полем значения $H = H_c = 15.465$ мТл кор полностью вытесняется с дефекта (рис. 4в) и область дефекта становится окончательно перемагниченной вдоль направления поля $\mathbf{H}$ .

Отметим, что значение планарного поля, при котором происходит перемагничивание области дефекта, в 50 раз меньше аналогичного поля, направленного перпендикулярно плоскости диска. Такое существенное различие связано с тем, что перемагничиванию магнитных моментов на дефекте в плоскостном поле способствует одноосная анизотропия типа “легкая плоскость”, имеющая место в области дефекта. Ее величина лишь в 6 раз меньше одноосной анизотропии типа “легкая ось”, действующей вне дефекта.

Другая особенность процесса перемагничивания связана со спиральностью магнитного скирмиона. Если скирмион, локализованный на дефекте, будет иметь другое направление спиральности, то выталкивание кора из области дефекта будет идти в противоположном направлении. Однако при этом его поведение в планарном магнитном поле будет точно таким же, как и в первом случае направления спиральности магнитного скирмиона.

Следует отметить также, что подобное перемещение скирмионов в планарном поле было отмечено в работе [23], в которой исследовали магнитные скирмионы, стабилизированные DMI, а в случае магнитных вихрей – в [24]. В работе [25] также исследовали влияние планарного магнитного поля на структуру скирмиона, который был стабилизирован в многослойной пленке Co/Pt с межфазным DMI. Однако магнитный скирмион в такой пленке имел неелевскую структуру, и под действием поля он также трансформировался, но по другому сценарию: скирмион деформировался и вытягивался вдоль направления поля. Кроме того, отметим, что при действии плоскостного поля на нетопологический солитон, последний, практически не меняясь в структуре, вылетает из области дефекта уже в поле $H = 6.1$ мТл.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приведённые исследования показывают, что внешнее магнитное поле существенно влияет на структуру вихреподобных неоднородностей обоих типов. Сценарий трансформации топологии вихреподобных неоднородностей зависит от направления действия магнитного поля и от характеристик рассматриваемой неоднородности: топологического заряда, спиральности, полярности и типа распределения намагниченности (блоховский или неелевский). При действии магнитного поля, направление которого совпадает с нормалью к поверхности пленки и с полярностью кора нетопологического солитона, структура последнего трансформируется так, что он, уменьшаясь в размерах, постепенно перемагничивается и затем исчезает как объект (что соответствует поведению неоднородности с $q = 0$).

Если магнитное поле действует на магнитный скирмион, образующийся на дефекте, с полярностью, противоположной **H**, то его трансформация происходит в несколько этапов. При возрастании $H$ уменьшаются размеры кора и скирмиона. При достижении полем величины $H = H_t$ происходит переключение полярности кора (с исчезновением заряда $q = 1$); скирмион превращается в нетопологический солитон. Далее его трансформация в возрастающем поле повторяет все этапы изменения структуры нетопологического солитона. Отсюда следует, что 0-скирмион, являясь метастабильной неоднородностью в отсутствие поля, становится устойчивым образованием на промежуточном этапе перемагничивания магнитного скирмиона в поле $\mathbf{H} \parallel Oz$.

При действии планарного магнитного поля нарушается симметрия магнитной системы; она перестает быть аксиальной. В данном случае магнитные моменты, имеющие неэквивалентные ориентации по отношению к направлению поля, ведут себя неодинаковым образом. В результате кор перемещается перпендикулярно полю в сторону, где часть магнитных моментов образуют с полем тупой угол ($\pi / 2 < \psi \leq \pi$), то есть сверху вниз. Это означает, что действительно, симметрия распределения намагничивания перестает быть аксиальной. При поле, превышающем $H = H_c$, процесс перемещения завершается вытеснением кора за пределы области дефекта и полным его перемагничиванием вдоль поля. Таким образом, воздействием полей разной направленности можно управлять состоянием скирмиона: либо его трансформировать, а затем уничтожать ($\mathbf{H} \parallel Oz$), либо перемещать вдоль дефекта с последующим выдавливанием за пределы дефекта и исчезновением.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания на выполнение научных исследований лабораториями (Теория, моделирование и получение новых тонкопленочнных, наноструктурированных и гибридных структур (FRRR-2024-0001)).

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sapozhnikov M.V., Vdovichev S.N., Ermolaeva O.L., Gusev N.S., Fraerman A.A., Gusev S.A., Petrov Yu.V.* Artificial dense lattice of magnetic bubbles // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 109. 042406. P. 1–5.
2. *Navas D., Verba R.V., Hierro-Rodriguez A., Bungaev S.A., Zhou X., Adeyeye A.O., Dobrovolskiy O.V., Ivanov B.A., Guslienko K.Y., Kakazei G.N.* Route to form skyrmions in soft magnetic films // APL Mater. 2019. V. 7. 081114. P. 1–8.
3. *Вахитов Р.М., Ахметова А.А., Солонецкий Р.В.* Особенности перемагничивания магнитоодноосных пленок с колумнарными дефектами // ФММ. 2020. Т. 121. № 5. С. 416–422.
4. *Mühlbauer S., Binz B., Jonietz F., Pfleiderer C., Rosch A., Newbauer A., Georgii R., Boni P.* Skyrmion lattice in a chiral magnet // Science. 2009. V. 323. 5916. P. 915–919.
5. *Luo S., You L.* Skyrmion devices for memory and logic application // APL Mater. 2021. V. 9. 050901.
6. *Самардак А.С., Колесников А.Г., Давыденко А.В., Стеблина М.Е., Огнева А.В.* Топологически нетривиальные спиновые текстуры в тонких магнитных пленках // ФММ. 2022. Т. 123. № 3. С. 260–283.
7. *Kumar D., Sbiaa R.* Domain wall memory: physics, materials, and devices // Phes. Rep. 2022. V. 958. P. 1–35.
8. *Lee O., Msiska O.R., Brems M.A., Klaui M., Kurebayashi H.* Perspective on unconventional computing using magnetic skyrmions // Appl. Phys. Lett. 2023. V. 122. 260501.
9. *Fert A., Reyren N., Cros V.* Magnetic skyrmions: advances in physics and potential applications // Nat. Rev. Mater. 2017. V. 2. 17031.
10. *Moreau-Luchaire, C., Moutafis, C., Reyren, N. Sampaio J., Vaz C.A. F., Horne N. Van, Bouzehouane K., Garcia K., Deranlot C., Warnicke P., Wohlhuter P., George J.M., Weigand M., Raabe J., Cros V., Fert A.* Additive interfacial chiral interaction in multilayers for stabilization of small individual skyrmions at room temperature // Nat. Nanotechnol. 2016. V. 11. P. 444–448.
11. *Ho P., Tan A.K.C., Goolaup S., Oyarce A.L.G., Raju M., Huang L.S., Soumyanarayanan A., Panagopoulos C.* Geometrically Tailored Skyrmions at Zero Magnetic Field in Multilayered Nanostructures // Phys. Rev. Appl. 2019. V. 11. 024064.
12. *Sun L., Cao R.X., Miao B.F., Feng Z., You B., Wu D., Zhang W., An Hu, Ding H.F.* Creating an Artificial

Two-Dimensional Skyrmion Crystal by Nanopatterning. // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 110. 167201. P. 1–5.

13. *Sapozhnikov M.V.* Skyrmion lattice in a magnetic film with spatially modulated material parameters // J. Magn. Magn. Mater. 2015. V. 396. P. 338–344.
14. *Vakhitov R.M., Solonetsky R.V., Akhmetova A.A.* Stable states of vortex-like magnetic formations in inhomogeneous magnetically uniaxial films and their behavior in a longitudinal magnetic field // J. Appl.Phys. 2020. V. 128. 153904. P. 1–10.
15. *Вахитов Р.М., Юмагузин А.Р.* Структура и свойства магнитных неоднородностей, зарождающихся в области неоднородных магнитных полей // ЖТФ. 2001. Т. 46. № 5. С. 553–558.
16. *Миронов В.Л., Горев Р.В., Ермолаева О.Л., Гусев Н.С., Петров Ю.В.* Воздействие поля зонда магнитно-силового микроскопана скирмионное состояние в модифицированной пленке Co/Pt с перпендикулярной анизотропией // ФТТ. 2019. Т. 61. № 9. С. 1644–1648.
17. *Darby M.I.* Concerning the theory of bubble domains with Neel walls // Int. J. Magn. 1973. V. 4. P. 199–204.
18. *Вахитов Р.М., Шапаева Т.Б., Солонецкий Р.В., Юмагузин А.Р.* Особенности структуры микромагнитных образований на дефектах плёнок ферритов–гранатов // ФММ. 2017. Т. 118. № 6. С. 571–575.
19. *Donahue M.J. and Porter D.G.* OOMMF User's Guide: Version 1.0. NISTIR6376. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Md. 1999.
20. *Khodenkov H.E., Kudelkin N.N., Randoshkin V.V.* The Breakdown of the 360° Bloch Domain Wall in Bubble Magnetic Films // Phys. Stat. Sol (a). 1984. V. 84. K135–K138.
21. *Sapozhnikov M.V., Petrov Yu.V., Gusev N.S., Temiryazev A.G., Ermolaeva O.L., Mironov V.L., Udalov O.G.* Artificial Dense Lattices of Magnetic Skyrmions // Materials. 2020. V. 13. № 99. P. 1–9.
22. *Beg M., Lang M., Fangohr H.* Ubermag: Toward More Effective Micromagnetic Workflows // IEEE Transactions on Magnetics. 2022. V. 58. № 2. 1–5.
23. *Xia H., Song C., Wang J., Jin C., Ma Y., Zhang C., Wang J., Liu Q.* Magnetic properties of isolated skyrmion under the in-plane magnetic field and anisotropy gradient // J. Appl. Phys. 2019. V. 126. 063904. P. 1–7.
24. *Guslienko K. Yu., Metlov K.L.* Evolution and stability of a magnetic vortex in a small cylindrical ferromagnetic particle under applied field // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. 100403(R).
25. *Wang W., Beg M., Zhang B., Kuch W., Fangohr H.* Driving magnetic skyrmions with microwave fields // Phys. Rev. B. 2015. V. 92. 020403. P. 1–5.

# REMAGNETIZATION PROCESSES OF UNIAXIAL FERROMAGNETIC FILMS WITH SPATIALLY MODIFIED PARAMETERS

**R. M. Vakhitov[1, *], A. A. Akhmetova[1], M. A. Filippov[1], R. V. Solonetsky[1],**

*[1]The Institute of Physics and Technology FSFEI HE Ufa University of Science and Technology, Ufa, 450076 Russia*

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

The study examines the behavior of vortex-like magnetic inhomogeneities that arise in a ferromagnetic disk with spatially modulated uniaxial anisotropy under magnetic fields of varying orientations. The research identifies the characteristic remagnetization stages of the vortex-like inhomogeneities formed in the region of the defect. Critical fields of their rearrangement are found and an explanation is given for the difference in the behavior of these inhomogeneities in perpendicular and planar magnetic fields. The effect of the helicity of the magnetic skyrmion localized on the defect on its remagnetization process in the planar field is revealed.

*Keywords*: magnetic film, modulated uniaxial anisotropy, vortex-like inhomogeneities, magnetic field, helicity

*ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2024, том 125, № 5, с. 521–528*

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

*УДК 537.611.44*

# СПИНОВЫЙ НЕМАТИК В СИЛЬНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

**© 2024 г. Я. Ю. Матюнина[a], О. А. Космачев[a], Ю. А. Фридман[a, *]**

[a]*Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, пр. Вернадского, 4, Симферополь, Республика Крым, 295006 Россия*

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

Поступила в редакцию 30.11.2023 г.
После доработки 25.12.2023 г.
Принята к публикации 10.01.2024 г.

В приближении среднего поля исследована возможность существования нематического состояния в сильном магнитном поле в ферромагнетике с большим биквадратичным обменным взаимодействием и спином магнитного иона $S$=1. Исследован случай как изотропного, так и анизотропного негейзенберговского ферромагнетика. Исследована трансформация геометрического образа спинового нематика в зависимости от величины магнитного поля.

*Ключевые слова*: внешнее магнитное поле, биквадратичное обменное взаимодействие, квадрупольный эллипсоид, тензорные параметры порядка

**DOI:** 10.31857/S0015323024050053, **EDN:** XWZDNF

## ВВЕДЕНИЕ

Понятие “нематик” появилось в конце XIX века в связи с открытием жидкокристаллических фаз. Жидкие кристаллы сочетают в себе, казалось бы, взаимоисключающие свойства, т.е. как свойства жидкости (отсутствие кристаллической решетки, текучесть), так и кристалла (анизотропия). Почти столетие такие состояния считали экзотическими, прежде чем они стали повсеместными в технике [1, 2]. Термин “спиновый нематик” отражает тот факт, что в такой системе имеет место некоторое промежуточное состояние [3, 4], которое характеризуется определенным спиновым упорядочением, не связанным с нарушением симметрии относительно обращения времени ($t \to -t$). Это состояние связано со спиновым мультипольным (например, квадрупольным) упорядочением, и спонтанное нарушение симметрии определяется бесследовым тензором второго ранга:

$$Q_{\alpha\beta} = S_\alpha S_\beta + S_\beta S_\alpha - \delta_{\alpha\beta}\left[S(S+1)/3\right],$$

где $S_\alpha (\alpha = x, y, z)$ – проекции оператора спина [3, 5–8]. Средние значения компонент этого тензора определяют параметры порядка. Такие состояния с мультипольным упорядочением реализуются в сильно коррелированных магнитных материалах [7–11], в фрустрированных магнетиках со спином ½ [12–21] и в ультрахолодных атомарных газах [22].

Состояние спинового нематика может возникать из-за корреляции спинов на различных узлах. При этом симметрия относительно отражения времени для всей системы не нарушена [14]. Вероятно, такие состояния обнаружены для низкоразмерного магнетика $LiCuVO_4$ [5, 14, 23]. Не менее интересна возможность реализации нематических состояний за счет существования спиновых мультипольных параметров порядка, в которые входят произведения средних значений проекций оператора спина на одном и том же узле.

Так, для магнетиков со спином магнитного иона $S$=1 реализация нематического упорядочения определяется большим биквадратичным обменным взаимодействием. В стандартных магнитных системах биквадратичный обмен обычно считается малым по сравнению с билинейным (гейзенберговским) обменным взаимодействием. Однако анализ результатов экспериментов с магнитными материалами на основе никеля [4, 24] и бозе-конденсатом ультрахолодных атомов [25, 26] показывают, что биквадратичное спин-спиновое взаимодействие имеет важное значение. Спиновые нематики обладают интересными динамическими свойствами. В них возникают дополнительные ветви спиновых колебаний. Эти возбуждения связаны с изменением длины вектора магнитного момента и являются слабо затухающими [7, 27–30]. В послед-

нее время большое внимание уделяется также нелинейным явлениям в спиновых нематиках, см., напр., [24, 31].

Свойства спиновых нематиков обычно исследуют для изотропных магнитоупорядоченных систем (со спином $S \geq 1$) в отсутствие внешнего магнитного поля [3, 7, 27, 32, 34–36, 38–40]. В работах [33, 37] было исследовано влияние внешнего магнитного поля на свойства изотропных магнетиков с билинейным и биквадратичным обменными взаимодействиями. Понятно, что включение внешнего магнитного поля приведет к возникновению ненулевого магнитного момента. В работах [41–43] рассматривали влияние магнитного поля на динамические свойства и стабильность фазовых состояний 1$D$-магнетиков со спином магнитного иона $S$=1 с учетом различных релятивистских взаимодействий (одноионная анизотропия, магнитоупругое взаимодействие). В работе [44] рассмотрено влияние внешнего поля и температуры на динамические свойства и фазовые состояния негейзенберговского магнетика со спином единица, при наличии взаимодействия Дзялошинского–Мории. Также активно исследуется возможность реализации нематических состояний во фрустрированных магнитоупорядоченных системах со спином магнитного иона $S$=1/2 и влияние магнитного поля на это состояние [45–47]. Необходимо отметить, что реализация состояния спинового нематика в этом случае связана с ненулевыми разноузельными спиновыми корреляторами. Однако вопрос о влиянии внешнего магнитного поля на устойчивость (и трансформацию) нематического состояния в 3$D$-магнетиках со спином магнитного иона $S$=1, и учетом биквадратичного обменного взаимодействия остается открытым. Таким образом, целью данной работы является исследование трансформации нематического состояния в 3$D$-ферромагнетике с $S$=1 в сильном магнитном поле.

В данной работе исследуется трансформация геометрического образа нематического состояния в спиновом пространстве в зависимости от внешнего магнитного поля, а также устойчивость нематической фазы как изотропного, так и анизотропного (с одноосной одноионной анизотропией) негейзенберговского магнетика с большим биквадратичным обменным взаимодействием в сильном магнитном поле.

## ИЗОТРОПНЫЙ ФЕРРОМАГНЕТИК С $S$=1 ВО ВНЕШНЕМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Рассмотрим изотропный спиновый нематик со спином магнитного иона $S$=1 с квадратной решеткой во внешнем поле. Изотропная система не имеет выделенного направления, и, следовательно, направление оси квантования (оси $OZ$) может быть выбрано произвольно, поэтому удобно связать ее с ориентацией внешнего магнитного поля. Гамильтониан такой системы имеет вид:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2}\sum_{n,n'} J(n-n')(\mathbf{S}_n\mathbf{S}_{n'}) - \\ -\frac{1}{2}\sum_{n,n'} K(n-n')(\mathbf{S}_n\mathbf{S}_{n'})^2 - H\sum_n S_n^z, \quad (1)$$

где $J, K > 0$ – константы билинейного и биквадратичного обменных взаимодействий, соответственно; $H$ – внешнее магнитное поле в энергетических единицах; $S_n^i\ (i = x, y, z)$ – $i$-я компонента спинового оператора в узле $n$. Мы предполагаем, что $K > J$.

Аналогичная модель численно исследована в работе [48] для случая конечных температур. В настоящей работе проводится аналитический анализ структуры нематического состояния при $T \to 0$°K. Это позволит выявить влияние магнитного поля на квантовые эффекты, исключив влияние тепловых флуктуация.

В отсутствие внешнего поля в системе реализуется хорошо изученное [27, 30, 33, 34, 37, 40] нематическое состояние, которое характеризуется следующими параметрами порядка:

$$\langle S^z \rangle = 0,\ q_2^0 = 3\left\langle \left(S^z\right)^2 \right\rangle - 2 = 1,$$

$$q_2^2 = \left\langle \left(S^x\right)^2 \right\rangle - \left\langle \left(S^y\right)^2 \right\rangle = -1,$$

$$\left\langle \left(S^z\right)^2 \right\rangle = \left\langle \left(S^y\right)^2 \right\rangle = 1,\ \left\langle \left(S^x\right)^2 \right\rangle = 0. \quad (2)$$

Соотношения (2) можно трактовать как результат вычисления квазисредних Боголюбова при бесконечно малом поле.

Как видно из соотношений (2), геометрическим образом нематической фазы является бесконечно тонкий диск, ориентированный в плоскости $ZOY$ в спиновом пространстве (рис. 1). Вектор-директор в этом случае ориентирован по оси $OX$, т.е. перпендикулярен плоскости нематического диска:

$$\left\langle \left(S^x\right)^2 \right\rangle = 0, \left\langle \left(S^z\right)^2 \right\rangle = \left\langle \left(S^y\right)^2 \right\rangle = 1.$$

При этом из соотношений (2) следует, что спонтанное нарушение вращательной симметрии связано с компонентами тензора $Q_{\alpha\beta}$.

Энергия основного состояния в нематической фазе, при $H = 0$, равна $E_{\text{gs}} = -\frac{K_0}{3}$, а

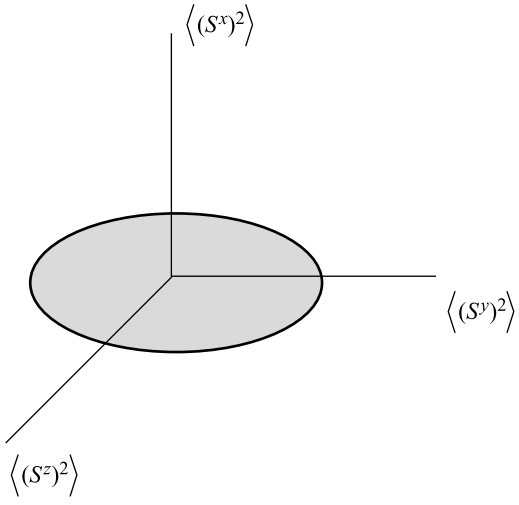


**Рис. 1.** Бесконечно тонкий диск.

волновая функция основного состояния имеет вид: $|\psi_{gs}\rangle = \frac{|1\rangle - |-1\rangle}{\sqrt{2}}$.

Рассмотрим теперь, как изменится нематическое состояние при включении внешнего магнитного поля, т.е. ситуацию, описываемую гамильтонианом (1).

В этом случае ситуация более интересная. Используя приближение среднего поля, можно показать, что в присутствии внешнего магнитного поля энергия основного состояния имеет вид:

$$E_{gs} = -\frac{K_0}{3} - H\cos 2\alpha + \frac{1}{2}(K_0 - J_0)\cos^2 2\alpha, \quad (3)$$

а вектор состояния можно представить, как

$$|\psi_{gs}\rangle = \cos\alpha|1\rangle + \sin\alpha|-1\rangle.$$

Здесь $J_0, K_0$ – нулевые фурье-компоненты констант билинейного и биквадратичного обменных взаимодействий, соответственно; $\alpha$ – параметр обобщённого u–v-преобразования (параметр $\alpha < 0$) [49], который определяется уравнением

$$H\sin 2\alpha - (K_0 - J_0)\sin 2\alpha\cos 2\alpha = 0. \quad (4)$$

Кроме того, этот параметр связан как с дипольным параметром порядка, так и нематическими

$$\langle S^z \rangle = \cos 2\alpha, \; q_2^2 = \sin 2\alpha.$$

Как следует из соотношений (3) и (4), выражение для параметра $\alpha$ имеет вид:

$$\cos 2\alpha = \frac{H}{K_0 - J_0}. \quad (5)$$

Таким образом, включение внешнего магнитного поля приводит к возникновению дипольного параметра порядка, т.е. магнитного момента, параллельного магнитному полю и линейно зависящего от магнитного поля:

$$\langle S^z \rangle = \cos 2\alpha = \frac{H}{K_0 - J_0}.$$

Возникает вопрос, можно ли данное состояние считать нематической фазой, или это некое метастабильное (промежуточное) состояние? Как уже отмечали, нематическое упорядочение характеризуется спонтанным нарушением вращательной симметрии, которое связано со спиновыми квадрупольными параметрами $\langle Q_{ik} \rangle = \langle S_i S_k + S_k S_i \rangle$, $i,k = x,y,z$ [27, 30, 32–40]. Следовательно, необходимо исследовать поведение компонент тензора квадрупольных моментов при $H \neq 0$. Простые вычисления позволяют определить одноузельные квадратичные корреляторы компонент спиновых операторов:

$$\langle (S^x)^2 \rangle = \frac{1}{2}(1 + \sin 2\alpha),$$

$$\langle (S^y)^2 \rangle = \frac{1}{2}(1 - \sin 2\alpha), \langle (S^z)^2 \rangle = 1.$$

Как видно из этих соотношений, включение магнитного поля приводит к трансформации плоского диска (при $H = 0$ – рис. 1) в двухосный эллипсоид (рис. 2), оси которого $\left\langle \left\langle (S^i)^2 \right\rangle \right\rangle$ соотносятся как

$$\langle (S^z)^2 \rangle > \langle (S^y)^2 \rangle > \langle (S^x)^2 \rangle.$$

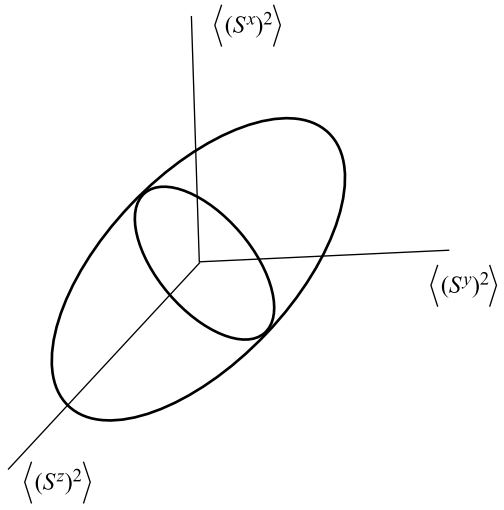


**Рис. 2.** Двухосный эллипсоид $\langle (S^z)^2 \rangle > \langle (S^y)^2 \rangle > \langle (S^x)^2 \rangle$.

При этом вектор-директор ориентирован вдоль оси *OX*. Параметры порядка определяются соотношениями (2), и в рассматриваемом случае принимают вид:

$$\left\langle S^z \right\rangle = \cos 2\alpha = \frac{H}{K_0 - J_0},\ q_2^0 = 1,\ q_2^2 = \sin 2\alpha.$$

Таким образом, в магнетике с сильным биквадратичным обменным взаимодействием спонтанное нарушение вращательной симметрии сохраняется и при наличии магнитного поля. Нематическое состояние является устойчивым во внешнем поле, при полях $H < K_0 - J_0$. Магнитное поле при этом трансформирует квадрупольный эллипсоид, понижая его симметрию, и приводит к ориентации вектор-директора в направлении, перпендикулярном магнитному полю. Если поле достигает величины $H_C = K_0 - J_0$, то среднее значение магнитного момента достигает насыщения $\left\langle S^z \right\rangle = \cos 2\alpha = 1$, а остальные параметры порядка принимают значения $q_2^0 = 1, q_2^2 = 0$. Следовательно, при этом значении поля $\left\langle \left(S^x\right)^2 \right\rangle = \left\langle \left(S^y\right)^2 \right\rangle = \frac{1}{2}; \left\langle \left(S^z\right)^2 \right\rangle = 1$, т.е. квадрупольный эллипсоид становится одноосным (эллипсоидом вращения), и при поле $H_C$ магнетик переходит в парамагнитную фазу.

## АНИЗОТРОПНЫЙ ФЕРРОМАГНЕТИК С $S$=1 ВО ВНЕШНЕМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Рассмотрим теперь влияние одноосной анизотропии на устойчивость нематического состояния во внешнем магнитном поле. Как и ранее предполагается, что спин магнитного иона $S$=1, константа биквадратичного обмена превосходит константу билинейного обмена $(K > J)$, и температура близка к нулю ($T \to 0^0 K$).

Рассмотрим вначале одноионную анизотропию типа “легкая ось”. Гамильтониан такой системы имеет вид:

$$\mathcal{H} = -H\sum_n S_n^z - \beta\sum_n \left(S_n^z\right)^2 - \\ -\frac{1}{2}\sum_{n_1 \neq n_2}\left[J\left(n-n'\right)\left(\mathbf{S}_n\mathbf{S}_{n'}\right) + K\left(n-n'\right)\left(\mathbf{S}_n\mathbf{S}_{n'}\right)^2\right]. \quad (6)$$

Здесь $\beta > 0$ – константа одноионной анизотропии типа “легкая ось”, легкая ось – ось *OZ*. Внешнее магнитное поле направлено вдоль оси анизотропии.

Вначале рассмотрим случай $H = 0$. Энергия основного состояния равна $E_{gs} = -\frac{K_0}{3} - \beta$, а волновая функция основного состояния совпадает с волновой функцией изотропного спинового нематика. Параметры порядка в этом случае имеют вид, определяемый соотношениями (2). Таким образом, в нулевом поле анизотропия типа “легкая ось” не изменяет состояния спинового нематика, а геометрическим образом этого состояния в спиновом пространстве является бесконечно тонкий диск, лежащий в плоскости *ZOY* (рис. 1).

Как показывают достаточно простые вычисления, включение внешнего поля, параллельного оси анизотропии, приводит к тем же результатам, что и в изотропном случае. При этом энергия основного состояния естественно отличается от выражения (3) и имеет вид:

$$E_{gs} = -\frac{K_0}{3} - \beta - H\cos 2\alpha + \frac{1}{2}\left(K_0 - J_0\right)\cos^2 2\alpha\,.$$

Параметр $\alpha$, как и ранее, имеет смысл параметра u–v-преобразования и определяется уравнением:

$$\left(H + \left(J_0 - \frac{K_0}{2}\right)\left\langle S^z \right\rangle\right)\sin 2\alpha = \frac{K_0}{2}q_2^2\cos 2\alpha\,.$$

Решение этого уравнения имеет вид:

$$\cos 2\alpha = \frac{H}{K_0 - J_0}\,.$$

Параметры порядка в этом случае равны:

$$\left\langle S^z \right\rangle = \cos 2\alpha = \frac{H}{K_0 - J_0},$$
$$q_2^0 = 1,\ q_2^2 = \sin 2\alpha, \quad (7)$$

где $\left\langle \left(S^x\right)^2 \right\rangle = \frac{1}{2}(1 + \sin 2\alpha);$

$$\left\langle \left(S^y\right)^2 \right\rangle = \frac{1}{2}(1 - \sin 2\alpha); \left\langle \left(S^z\right)^2 \right\rangle = 1\,.$$

Как следует из соотношений (7), в анизотропном случае состояние спинового нематика сохраняется в достаточно сильном магнитном поле, вплоть до $H_C = K_0 - J_0$. Включение поля приводит к трансформации геометрического образа нематического состояния: бесконечно тонкий диск, лежащий в плоскости *ZOY* (при $H = 0$), преобразуется в двухосный эллипсоид (рис. 2) при $H < K_0 - J_0$. Как и в изотропном случае, в легкоосном нематике магнитное поле не приводит к изменению ориентации квадрупольного эллипсоида в спиновом пространстве. При достижении критического поля $H_C$ система переходит в парамагнитную фазу, а двухосный эллипсоид трансформируется в одноосный.

Аналогичные результаты можно достаточно просто получить и для магнетика с одноионной анизотропией типа “легкая плоскость”. Для

простоты вычислений рассмотрим случай, когда внешнее магнитное поле перпендикулярно базисной плоскости. Гамильтониан такой системы имеет вид:

$$\mathcal{H} = -H\sum_n S_n^x + \beta\sum_n \left(S_n^x\right)^2 - \\ -\frac{1}{2}\sum_{n_1\neq n_2}\left[J(n-n')(\mathbf{S}_n\mathbf{S}_{n'}) + K(n-n')(\mathbf{S}_n\mathbf{S}_{n'})^2\right]. \quad (8)$$

Здесь $\beta > 0$ – константа легкоплоскостной анизотропии, базисной плоскостью является плоскость *ZOY*, магнитное поле перпендикулярно этой плоскости. Как и ранее $K > J$, но магнитное поле в данном случае направлено параллельно оси *OX*.

При $H = 0$ мы получаем стандартную ситуацию: в системе реализуется нематическое состояние с параметрами порядка $\left\langle\left(S^z\right)\right\rangle = 0, q_2^0 = 1, q_2^2 = -1,$ а квадрупольный эллипсоид представляет собой бесконечно тонкий диск, лежащий в плоскости *ZOY*, т.е. $\left\langle\left(S^x\right)^2\right\rangle = 0; \left\langle\left(S^y\right)^2\right\rangle = 1; \left\langle\left(S^z\right)^2\right\rangle = 1$ (рис. 1).

При включении внешнего поля вдоль оси *OX* возникает ненулевой магнитный момент, параллельный направлению поля, т.е. $\left\langle S^x\right\rangle \neq 0$. Энергия основного состояния имеет вид:

$$E_{\text{gs}} = -\frac{K_0}{3} + \beta - H\cos 2\alpha + \frac{1}{2}(K_0 - J_0)\cos^2 2\alpha,$$

где, как и ранее, $\alpha$ – параметр u–v-преобразования, который теперь определяется уравнением

$$\left(H + \left(J_0 - \frac{K_0}{2}\right)\left\langle S^x\right\rangle\right)\sin 2\alpha = \frac{K_0}{4}\left(q_2^0 + q_2^2\right)\cos 2\alpha.$$

Решение этого уравнения (или же уравнения на минимум энергии основного состояния) позволяет определить параметр $\alpha$:

$$\cos 2\alpha = \frac{H}{K_0 - J_0}. \quad (9)$$

Параметры порядка, определенные соотношением (2), в этом случае имеют вид:

$$\left\langle S^x\right\rangle = \cos 2\alpha, q_2^0 = \frac{3\sin 2\alpha - 1}{2}, q_2^2 = \frac{1 + \sin 2\alpha}{2}.$$

Включение внешнего поля приводит к тому, что геометрическим образом данного состояния в спиновом пространстве становится двухосный эллипсоид (рис. 3) с осями:

$$\left\langle\left(S^x\right)^2\right\rangle = 1, \left\langle\left(S^y\right)^2\right\rangle = \frac{1}{2}(1 - \sin 2\alpha), \\ \left\langle\left(S^z\right)^2\right\rangle = \frac{1}{2}(1 + \sin 2\alpha). \quad (10)$$

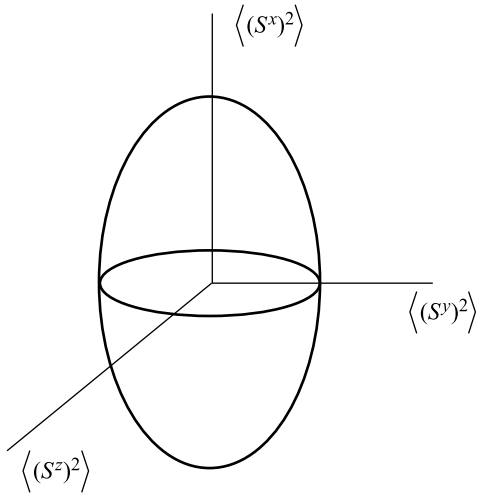


**Рис. 3.** Двухосный эллипсоид $\langle(S^x)^2\rangle > \langle(S^y)^2\rangle > \langle(S^z)^2\rangle$.

Оси эллипсоида соотносятся как $\left\langle\left(S^x\right)^2\right\rangle > \left\langle\left(S^y\right)^2\right\rangle > \left\langle\left(S^z\right)^2\right\rangle$ (здесь учтено, что $\alpha < 0$). Вектор-директор при этом направлен вдоль оси *OZ* (рис. 3). Как видно из выражений (10), для одноузельных двухспиновых коррелляторов в системе реализуется нематическое состояние даже при ненулевом магнитном поле, меньшем некоторого критического. При этом влияние магнитного поля на нематичекое состояние легкоплоскостного магнетика приводит не только к трансформации квадрупольного эллипсоида, но и к повороту его главной оси в спиновом пространстве. Из выражения (9) для $\left\langle S^x\right\rangle$ следует, что при достижении критического значения магнитного поля $H_c = K_0 - J_0$, намагниченность достигает насыщения $\left(\left\langle S^x\right\rangle = 1\right)$.

При этом $\sin 2\alpha = 0$, а это означает, что квадрупольный эллипсоид становится эллипсоидом вращения, т.е. $\left\langle\left(S^x\right)^2\right\rangle = 1, \left\langle\left(S^y\right)^2\right\rangle = \left\langle\left(S^z\right)^2\right\rangle = \frac{1}{2}$. Таким образом, при $H = H_c$ магнетик переходит в парамагнитное состояние.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследована трансформация геометрического образа нематического состояния в спиновом пространстве в зависимости от внешнего магнитного поля. Показано, что как в изотропном, так и в анизотропном спиновом нематике внешнее магнитное поле сохраняет нематическое состояние в случае преобладающего биквадратичного обменного взаимодействия даже при наличии внешнего магнитного поля.

Геометрический образ спинового нематика со спином магнитного иона $S$=1 трансформируется от бесконечно тонкого диска (при $H = 0$) к двухосному эллипсоиду (при $H \neq 0$), при этом ориентация малых полуосей эллипсоида определяется направлением магнитного поля. Эта ситуация присуща как изотропной системе, так и при наличии одноосной анизотропии. Такое поведение одноузельных спиновых корреляторов (определяющих тензорные параметры порядка) свидетельствует о сохранении нематического состояния даже при достаточно больших магнитных полях.

При достижении критического значения магнитного поля $H_c = K_0 - J_0$ (являющегося, фактически, обменным полем) квадрупольный эллипсоид становится эллипсоидом вращения, т.е. его малые полуоси сравниваются. Это означает, что при таком значении магнитного поля спиновый нематик переходит в парамагнитное состояние с максимально возможным значением магнитного момента.

Необходимо отметить, что этот переход происходит при одном и том же значении магнитного поля как в изотропном, так и в анизотропном спиновом нематике.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 23-22-00054 https://rscf.ru/project/23-22-00054/, ФГАОУ ВО Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, Республика Крым. Авторы благодарят профессора Иванова Б.А. за интересную дискуссию и полезные замечания.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Де Жен П.* Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977. 396 с.
2. *Andrienko D.* Introduction to liquid crystals// J. Mol. Liq. 2018. V. 267. P. 520–541.
3. *Андреев А.Ф., Грищук И.А.* Спиновые нематики // ЖЭТФ. 1984. Т. 87. С. 467–475.
4. *Blume M., Hsieh Y.Y.* Biquadratic Exchange and Quadrupolar Ordering// J. Appl. Phys. 1969. V. 40. P. 1249.
5. *Zhitomirsky M.E. and Tsunetsugu H.* Magnon pairing in quantum spin nematic// Europhys. Lett. 2010. V. 92. № 3. P. 37001.
6. *Chandra P., Coleman P.* Quantum spin nematics: Moment-free magnetism// Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. P. 100.
7. *Chubukov A.V.* Chiral, nematic, and dimer states in quantum spin chains// Phys. Rev. B. 1991. V. 44. P. 4693.
8. *Michaud F., Vernay F., Mila F.* Theory of inelastic light scattering in spin-1 systems: Resonant regimes and detection of quadrupolar order//Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 184424.
9. *Fradkin E., Kivelson S.A., Lawler M.J., Eisenstein J.P., Mackenzie A.P.* Nematic Fermi Fluids in Condensed Matter Physics//Annu. Rev. Condens. Matter Phys. 2010. V. 1. P. 153.
10. *Chu J.-H., Kuo H.-H., Analytis J.G., Fisher I.R.* Divergent nematic susceptibility in an iron arsenide superconductor //Science. 2012. V. 337. P. 710.
11. *Fernandes R.M., Chubukov A.V., Schmalian J.* What drives nematic order in iron-based superconductors? // Nat. Phys. 2014. V. 10. P. 97.
12. *Mila F.* Closing in on a Magnetic Analog of Liquid Crystals// Physics. 2017. V. 10. P. 64.
13. *Nath R., Tsirlin A.A., Rosner H., Geibel C.* Magnetic properties of BaCdVO(PO4)2: A strongly frustrated spin-12 square lattice close to the quantum critical regime // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 064422.
14. *Svistov L.E., Fujita T., Yamaguchi H., Kimura S., Omura K., Prokofiev A., Smirnov A.I., Honda Z., Hagiwara M.* New high magnetic field phase of the frustrated S=1/2 chain compound $LiCuVO_4$ // JETP Letters. 2011. V. 93. P. 24–28.
15. *Yoshida M., Nawa K., Ishikawa H., Takigawa M., Jeong M., Kr¨amer S., Horvati´c M., Berthier C., Matsui K., Goto T., Kimura S., Sasaki T., Yamaura J., Yoshida H., Okamoto Y., Hiroi Z.* Slow dynamics and magnon bound states in the high-field phases of volborthite // Phys. Rev. B. 2017. V. 96. P. 180413(R).
16. *Orlova A., Green E.L., Law J.M., Gorbunov D.I., Chanda G., Kr¨amer S., Horvati´c M., Kremer R.K., Wosnitza J., Rikken G.L.J.A.* Nematic Tomonaga-Luttinger Liquid Phase in an $S$=1/2 Ferromagnetic-Antiferromagnetic Bond-Alternating Chain // Phys. Rev. Lett. 2017. V. 118. P. 247201.
17. *Povarov K.Y., Bhartiya V.K., Yan Z., Zheludev A.* Thermodynamics of a frustrated quantum magnet on a square lattice // Phys. Rev. B. 2019. V. 99. P. 024413.
18. *Bhartiya V.K., Povarov K.Y., Blosser D., Bettler S., Yan Z., Gvasaliya S., Raymond S., Ressouche E., Beauvois K., Xu J., Yokaichiya F., Zheludev A.* Presaturation phase with no dipolar order in a quantum ferro-antiferromagnet // Phys. Rev. Research. 2019. V. 1. P. 033078.
19. *Landolt F., Bettler S., Yan Z., Gvasaliya S., Zheludev A., Mishra S., Sheikin I., Kr¨amer S., Horvati´c M., Gazizulina A., Prokhnenko O.* Presaturation phase in the frustrated ferro-antiferromagnet $Pb_2VO(PO_4)_2$ // Phys. Rev. B. 2020. V. 102. P. 094414.
20. *Ranjith K.M., Landolt F., Raymond S., Zheludev A., Horvati´c M.* NMR evidence against a spin-nematic nature of the presaturation phase in the frustrated magnet $SrZnVO(PO_4)_2$ // Phys. Rev. B. 2022. V. 105. P. 134429.
21. *Flavi´an D., Hayashida S., Huberich L., Blosser D., Povarov K.Y., Yan Z., Gvasaliya S., Zheludev A.* Magnetic phase diagram of the linear quantum ferro-antiferromagnet $Cs_2Cu_2Mo_3O_{12}$// Phys. Rev. B. 2020. V. 101. P. 224408.

22. *Andreev A.F. and Lifshitz I.M.* Quantum Theory of Defects in Crystals // Sov. Phys. JETP. 1969. V. 29. № 6. P. 1107.
23. *Gen M., Nomura T., Gorbunov D.I., Yasin S., Cong P.T., Dong C., Kohama Y., Green E.L., Law J.M., Henriques M.S., Wosnitza J., Zvyagin A.A., Cheranovskii V.O., Kremer R.K., Zherlitsyn S.* Magnetocaloric effect and spin-strain coupling in the spin-nematic state of $LiCuVO_4$ // Phys. Rev. Research. 2019. V. 1. P. 033065.
24. *Galkina E.G., Ivanov B.A., Butrim V.I.* Longitudinal spin dynamics in nickel fluorosilicate // Low Temp. Phys. 2014. V. 40. P. 635.
25. *Stenger J., Inouye S., Stamper-Kurn D.M., Miesner H.-J., Chikkatur A.P., Ketterle W.* Spin domains in ground-state Bose–Einstein condensates // Nature (London). 1998. V. 396. P. 345.
26. *Demler E. and Zhou F.* Spinor Bosonic Atoms in Optical Lattices: Symmetry Breaking and Fractionalization // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. P. 163001.
27. *Космачев О.А., Фридман Ю.А., Галкина Е.Г., Иванов Б.А.* Динамические свойства магнетиков со спином $s$=3/2 и негейзенберговским изотропным взаимодействием // ЖЭТФ. 2015. Т. 147. № 2. С. 320.
28. *Bar'yakhtar V.G., Butrim V.I., Kolezhuk A.K., and Ivanov B.A.* Dynamics and relaxation in spin nematics // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. P. 224407.
29. *Бутрим В.И., Иванов Б.А., Кузнецов А.С.* Критическая динамика и релаксация элементарных возбуждений нематической фазы негейзенберговского магнетика со спином $S$=1 //Письма в ЖЭТФ. 2010. Т. 92. № 3. С. 172–176.
30. *Fridman Yu.A., Kosmachev O.A., and Klevets Ph.N.* Spin nematic and orthogonal nematic states in $S$=1 non-Heisenberg magnet // JMMM. 2013. V. 325. P. 125.
31. *Галкина Е.Г., Иванов Б.А., Космачев О.А., Фридман Ю.А.* Двумерные солитоны в нематической фазе магнетиков с изотропным обменным взаимодействием // ФНТ. 2015. Т. 41. С. 490.
32. *Нагаев Е.Л.* Магнетики со сложными обменными взаимодействиями. М.: Наука, 1988. 232 с.
33. *Ivanov B.A. and Kolezhuk A.K.* Effective field theory for the $S$=1 quantum nematic // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 052401.
34. *Perelomov A.M.* Generalized coherent states and some of their applications // Sov. Phys. Usp. 1977. V. 20. P. 703.
35. *Papanikolaou N.* Unusual phases in quantum spin-1 systems // Nucl. Phys. B. 1988. V. 305. P. 367.
36. *Андреев А.Ф., Марченко В.И.* Симметрия и макроскопическая динамика магнетиков // УФН. 1980. Т. 130. С. 39.
37. *Läuchli A., Mila F., and Penc K.* Quadrupolar Phases of the $S$=1 Bilinear-Biquadratic Heisenberg Model on the Triangular Lattice // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. P. 087205.
38. *Smerald A. and Shannon N.* Theory of spin excitations in a quantum spin-nematic state // Phys. Rev. B. 2013. V. 88. P. 184430.
39. *Fridman Yu.A., Kosmachev O.A., Kolezhuk A.K. and Ivanov B.A.* Spin Nematic and Antinematic States in a Spin-3/2 Isotropic Non-Heisenberg Magnet // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 106. P. 097202.
40. *Матвеев В.М.* Квантовый квадрупольный магнетизм и фазовые переходы при биквадратном обмене // ЖЭТФ. 1973. Т. 65. С. 1626.
41. *Zvyagin A.A. and Slavin V.V.* Spin nematic ordering in the spin-1 chain system // Phys. Rev. B. 2022. V. 106. P. 054429.
42. *Zvyagin A.A., Slavin V.V. and Zvyagina G.A.* Manifestation of spin nematic ordering in the spin-1 chain system // Phys. Rev. B. 2023. V. 107. P. 134421.
43. *Bhattacharjee Subhro, Shenoy Vijay B. and Senthil T.* Possible ferro-spin nematic order in $NiGa_2S_4$ // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 092406.
44. *Chattopadhyay S., Lenz B., Kanungo S., Sushila, Panda S.K., Biermann S., Schnelle W., Manna K., Kataria R., Uhlarz M., Skourski Y., Zvyagin S.A., Ponomaryov A., Herrmannsdörfer T., Patra R., and Wosnitza J.* Pronounced 2/3 magnetization plateau in a frustrated $S$=1 isolated spin-triangle compound: Interplay between Heisenberg and biquadratic exchange interactions // Phys. Rev. B. 2019. V. 100. P. 094427.
45. *Jiang Shengtao (蒋晟韬), Romhányi Judit, White Steven R., Zhitomirsky M.E., and Chernyshev A.L.* Where is the Quantum Spin Nematic? // Phys. Rev. Lett. 2023. V. 130. P. 116701.
46. *Sizanov A.V. and Syromyatnikov A.V.* Spin nematic states in antiferromagnets containing ferromagnetic bonds // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. P. 014410.
47. *Rabuffo Ileana, De Cesare Luigi, D'Auria Alvaro Caramico, and Mercaldo Maria T.* Devlin-like approach to a spin-1 transverse XY model with biquadratic exchange and single-ion anisotropy // Eur. Phys. J. B. 2019. V. 92. P. 154.
48. *Tanaka Katsuhiro and Hotta Chisa.* Finite-temperature thermodynamic properties of spin-1 nematics in an applied magnetic field // Phys. Rev. B. 2020. V. 102. P. 140401(R).
49. *Вальков В.В.* Унитарные преобразования группы U(N) и диагонализация многоуровневых гамильтонианов // ТМФ. 1988. Т. 76. С. 143.

# A SPIN NEMATIC IN A STRONG MAGNETIC FIELD

**Ya. Yu. Matyunina[1], O. A. Kosmachev[1], Yu. A. Fridman[1, *]**

*[1]Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol', Republic of Crimea, 295006 Russia*

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

The possibility of the existence of a spin nematic state a strong magnetic field in a ferromagnetic substance, which exhibits large biquadratic exchange interaction and has a magnetic ion with spin $S = 1$, is investigated within the mean field approximation. The case of both isotropic and anisotropic ferromagnet beyond the Heisenberg model is studied. The transformation of the geometric projection of a spin nematic with respect to the magnetic field strength has been studied.

*Keywords*: external magnetic field, biquadratic exchange interaction, quadrupole ellipsoid, tensor order parameters

*ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2024, том 125, № 5, с. 529–537*

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

*УДК 535.375.5*

# ИССЛЕДОВАНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО ИНТЕРМЕТАЛЛИДА $La_{0.73}Dy_{0.27}Mn_2Si_2$ МЕТОДАМИ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ, МАГНИТНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ И РЕЗОНАНСНОЙ ФОТОЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

**© 2024 г. Ю. В. Корх[a, *], Е. А. Пономарева[a], В. И. Гребенников[a], Е. Г. Герасимов[a, b], Р. Г. Чумаков[c], Н. В. Мушников[a, b], Т. В. Кузнецова[a, b]**

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

[b]*Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия*

[c]*Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия*

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

Поступила в редакцию 11.12.2023 г.
После доработки 11.12.2023 г.
Принята к публикации 14.12.2023 г.

Методами атомно-силовой и магнитно-силовой микроскопии визуализированы особенности магнитной микроструктуры $La_{0.73}Dy_{0.27}Mn_2Si_2$ при 293 K. На магнитно-силовых изображениях обнаружено наличие малоконтрастных магнитных доменов. Экспериментально обнаружено изменение спектральных характеристик комбинационного рассеяния света при охлаждении $La_{0.73}Dy_{0.27}Mn_2Si_2$ до температуры 263 K. Исследована электронная структура $La_{0.73}Dy_{0.27}Mn_2Si_2$ методом резонансной фотоэмиссионной спектроскопии с использованием синхротронного излучения. Резонансы на 3*d*- и 4*d*-уровнях демонстрируют разные свойства валентных электронов. С помощью резонанса 3*d*–4*f* ($M_{4,5}$-край поглощения) Dy определено распределение 4*f*-состояний диспрозия в валентной полосе. Фотоэмиссия при гигантском резонансе Dy 4*d*–4*f* ($N_{4,5}$-край поглощения) определяется вкладом всех состояний в валентной полосе за счет резкого включения кулоновского взаимодействия. Определены энергии La 5*p*, 4*f*, Dy 4*f* и Mn 3*d*-состояний в валентной полосе.

*Ключевые слова*: спектроскопия комбинационного рассеяния света, слоистые редкоземельные интерметаллиды, магнитная доменная структура, магнитно-силовая микроскопия, резонансная фотоэмиссия, электронная структура

**DOI**: 10.31857/S0015323024050064, **EDN:** XWWZJS

## ВВЕДЕНИЕ

Тройные интерметаллические соединения $RM_2X_2$, где R – редкоземельный (РЗ) металл, M – 3*d*-, 4*d*- или 5*d*-переходный металл, X – Si или Ge, обладают уникальными физическими свойствами, такими как высокая температура магнитного упорядочения, большая объемная магнитострикция и тяжелофермионная сверхпроводимость, магнитокалорический эффект [1]. Данные соединения, являющиеся естественными сверхрешетками, кристаллизуются в объемноцентрированную тетрагональную структуру типа $ThCr_2Si_2$ (пространственная группа $I4/mmm$), состоящую из чередующихся атомных слоев –R–X–M–X–R– перпендикулярно оси *c*. Соединения $RM_2X_2$, где M=Mn, характеризуются уникальным набором магнитных фазовых переходов из-за необычной корреляции между внутрислоевым расстоянием Mn–Mn и межслоевым распределением магнитных моментов Mn [1, 2]. Критическое расстояние, при котором происходит переход ферромагнетик-антиферромагнетик, для внутрислоевых атомов Mn составляет $d_c \approx 0.285$–$0.287$ нм при комнатной температуре. Как правило, при $d_{Mn-Mn} > d_c$ слои Mn ферромагнитно упорядочены вдоль оси *c*, тогда как при $d_{Mn-Mn} < d_c$ они упорядочены антиферромагнитно. Внутрислоевое расстояние Mn–Mn может быть изменено как

внешним давлением, так и замещением R-металла в квазитройных соединениях [3], что может приводить к усилению R–Mn и R–R обменного взаимодействия, к изменению энергетического спектра электронов и магнитных свойств [4–6]. Внутри слоя марганца магнитные моменты образуют скошенную ферромагнитную структуру. В интерметаллидах $RMn_2Si_2$ атом переходного металла обладает локализованным магнитным моментом, и в марганцевой подсистеме возникает магнитное упорядочение при сравнительно высоких температурах [1].

Многокомпонентные редкоземельные интерметаллиды являются сложными электронными системами, в которых сочетаются подсистема локализованных 4*f*-электронов и подсистема коллективизированных 3*d*-электронов. В твердых телах 4*f*-электроны сохраняют локализацию на редкоземельных атомах, тогда как 5*d*- и 5*p*-электроны этих атомов частично или полностью коллективизированы. Установлено, что большая величина намагниченности насыщения, гигантские величины магнитокристаллической анизотропии и анизотропной магнитострикции интерметаллидов обусловлены локализованными 4*f*-электронами РЗ-ионов.

В настоящей работе представлены результаты исследования электронной и доменной структуры, динамики решетки и морфологии поверхности многокомпонентного редкоземельного интерметаллида $La_{0.73}Dy_{0.27}Mn_2Si_2$. Частичное замещение атомов лантана атомами диспрозия, имеющими меньший радиус, приводит к постепенному уменьшению параметров решетки и объема элементарной ячейки соединения $La_{1-x}Dy_xMn_2Si_2$. При $x$=0.27 внутрислоевое расстояние Mn–Mn достигает порогового значения, при котором состояние систем становится близким к критическому. Благодаря высокой чувствительности и разрешению методы магнитно-силовой микроскопии и рамановской спектроскопии (спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС)) становятся одними из наиболее эффективных методик для исследования магнитной доменной структуры и оптических характеристик материалов бесконтактным способом [7–11]. Метод рамановской спектроскопии широко распространён в настоящее время для исследования качества кристаллов, структурного состояния и идентификации входящих в вещество фаз и химических связей между составляющими его атомами и молекулами [7, 8]. Интерес представляет исследование чувствительности метода рамановской спектроскопии к изменению магнитного состояния $La_{0.73}Dy_{0.27}Mn_2Si_2$ при охлаждении ниже температуры Кюри ($T$=290–300 K), при котором исследуемое соединение становится ферромагнетиком. В данной работе впервые получены спектры КРС для соединения $La_{0.73}Dy_{0.27}Mn_2Si_2$ и исследованы их спектральные особенности при различных температурах. Методом магнитно-силовой микроскопии исследована магнитная микроструктура образца. Для изучения электронных состояний применяли метод резонансной фотоэмиссионной спектроскопии (RPES) с использованием синхротронного излучения. Данный метод позволяет изучить локализацию и особенности поведения 4*f*-электронов в валентной полосе (ВП), которые определяют магнитные и электронные свойства соединений, содержащих редкоземельные элементы.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Интерметаллическое соединение $La_{0.73}Dy_{0.27}Mn_2Si_2$ было получено из исходных чистых компонентов La, Dy, Mn и Si методом индукционной плавки в атмосфере аргона с последующим отжигом при $T$ = 1293 K в течение одной недели. Рентгеноструктурный анализ показал, что соединение является однофазным и имеет структуру типа $ThCr_2Si_2$. Рентгеноструктурный анализ показал, что тетрагональная ось *c* для всех образцов направлена перпендикулярно плоскости пластин, при этом в плоскости пластин наблюдается небольшое смещение осей *a* [12].

Для характеризации образца использованы методы рамановской спектроскопии и магнитно-силовой микроскопии. Исследования неупругого рассеяния света на оптических фононах (рамановское рассеяние) выполнено на конфокальном рамановском микроскопе Confotec MR200 (SOL Instruments) при использовании зеленого лазера ($\lambda$ = 532 нм) с мощностью возбуждающего излучения 24 мВт при времени экспозиции 20 с и количестве усреднений 5. Использованы следующие параметры съемки спектров КРС: объектив 40× (Olympus) с апертурой 0.75, дифракционная решетка 1200/600 линий, пин-холл 100 мкм. Пространственное разрешение рамановского микроскопа составляет 0.44 мкм, спектральное разрешение 1.4 $см^{-1}$.

Метод магнитно-силовой микроскопии (МСМ), реализованный на базе сканирующего зондового микроскопа Solver Next, использован для визуализации магнитной доменной структуры соединения. Измерения проводили на воздухе при температуре 293 K и влажности 20–25% с помощью специальных кремниевых кантилеверов с хромокобальтовым покрытием, с радиусом кривизны острия зондов менее

30 нм, с резонансной частотой около 75 кГц и силовой константой 1–5 Н/м. Для получения МСМ-изображений образцов использована двухпроходная методика, которая позволяет визуализировать неоднородность магнитных сил, действующих на зонд со стороны образца, при этом исключается влияние рельефа поверхности образца на результаты магнитно-силового сканирования. Для достижения максимальной чувствительности метода с помощью пьезодрайвера возбуждаются колебания магнитного кантилевера на резонансной частоте системы зонд-образец. На первом проходе сканируемой строки определяется рельеф по полуконтактному методу. На втором проходе зондовый датчик движется над образцом по траектории, соответствующей рельефу, так что расстояние между ним и поверхностью в каждой точке поддерживается постоянным, чтобы исключить влияние рельефа поверхности (в данном эксперименте $dz = 300$ нм). Наличие градиента дальнодействующей магнитной силы, вызывающей притяжение и отталкивание магнитного зонда от различных полюсов магнитных доменов образца, приводит к изменению резонансной частоты и сдвигу фазы колебаний кантилевера. С помощью регистрации изменений фазы колебаний магнитного зонда формируется МСМ-изображение распределения $z$-составляющей градиента магнитных сил по поверхности образца.

Фотоэмиссионные спектры были получены на канале “НаноФЭС” Курчатовского источника синхротронного излучения. Канал имеет монохроматор с плоскими решетками, позволяющий снимать фотоэлектронные спектры и спектры рентгеновского поглощения в энергетическом диапазоне 25–1500 эВ. Спектрометр экспериментальной станции “НаноФЭС” оснащен полусферическим энергоанализатором PHOIBOS 225 с двумерным позиционно-чувствительным детектором на основе микроканальной пластины и ПЗС-камеры [13]. Образец $La_{0.73}Dy_{0.27}Mn_2Si_2$ был сколот манипулятором *in-situ* в камере подготовки спектрометра. Контроль за чистотой сколотой поверхности проводили путем измерения спектральных линий 1$s$-кислорода и углерода. Давление в рабочей камере поддерживали не хуже $5 \cdot 10^{-10}$ мбар.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### *Магнитно-силовая микроскопия*

Топография поверхности и магнитно-силовое изображение образца $La_{0.73}Dy_{0.27}Mn_2Si_2$ приведены на рис. 1. На топографическом изображении (рис. 1а) видны перепады высот рельефа поверхности в интервале 0–30 нм, а также сколы слоев, расстояния между которыми составляют около 1 мкм. На МСМ-изображении (рис. 1б) видна неоднородная магнитная структура, не связанная с рельефом образца. Контраст на магнитно-силовых изображениях связан с распределением намагниченности в образце. Светлые участки соответствуют более высоким значениям фазы МСМ-сигнала и большему изменению $z$-компоненты магнитного поля, что указывает на области с более высокой намагниченностью.

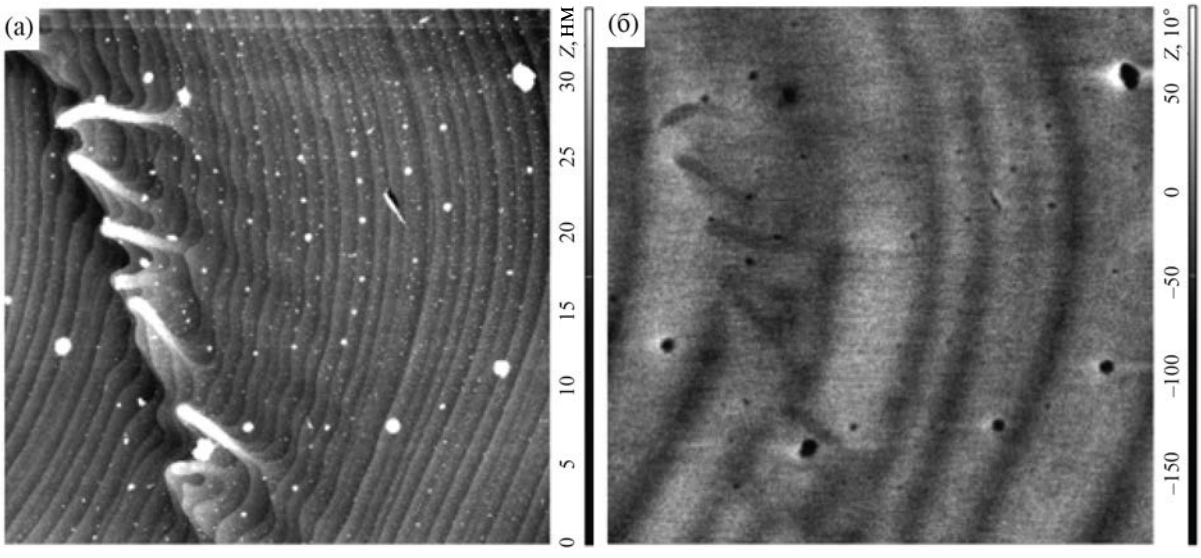


**Рис. 1.** Топография (а) и соответствующее магнитно-силовое изображение (б) поверхности $La_{0.73}Dy_{0.27}Mn_2Si_2$, полученные с помощью сканирующего зондового микроскопа при комнатной температуре. Размер изображений 30×30 мкм$^2$.

На рис. 1б видно слабоконтрастное периодическое полосовое изменение интенсивности на МСМ-изображении для соединения $La_{0.73}Dy_{0.27}Mn_2Si_2$, являющегося парамагнетиком при $T$=300 K. Ширина светлых полос варьируется от 2 до 5 мкм. Наличие такой слабоконтрастной периодической полосовой доменной структуры связано с тем, что МСМ-исследование проводили при температуре 293 K, при которой данное соединение еще оставалось ферромагнетиком, а также может быть связано с магнитной анизотропией или наличием микровключений различных фазовых составляющих в данном образце.

*Рамановская микроскопия*

Соединения $RMn_2X_2$ (R – редкоземельный металл, X=Si или Ge) кристаллизуются в тетрагональной кристаллической структуре типа $ThCr_2Si_2$ (точечная группа $D4h$, пространственная группа $I4/mmm$). Из 12 оптических фононов, характерных для этой структуры, раман-активными будут моды $A_{1g}+B_{1g}+2E_g$ [14], при этом $A_{1g}$ включает в себя только колебания атомов Si, мода $B_{1g}$ – колебания только атомов Mn, двум фононам $E_g$ соответствуют колебания атомов и Mn, и Si, а моды, соответствующие смещениям атомов лантана – раман-неактивные [15]. Интерес вызывает исследование влияния частичного замещения атомов лантана атомами Dy в $ThCr_2Si_2$-подобной структуре $LaMn_2Si_2$ на колебательные свойства соединения.

Спектры КРС $La_{0.73}Dy_{0.27}Mn_2Si_2$ при комнатной температуре 298 K и при охлаждении до температуры 263 K (ниже $T_c$), приведены на рис. 2. Сравнение частот спектров КРС при разных температурах, а также их интерпретация приведена в табл. 1. Необходимо подчеркнуть, что спектры КРС-соединений типа $La_{0.73}Dy_{0.27}Mn_2Si_2$ получены впервые, и описаний подобных спектров в литературе авторами работы не обнаружено.

На спектрах КРС $La_{0.73}Dy_{0.27}Mn_2Si_2$ в охлажденном состоянии и при комнатной температуре обнаружены пики, соответствующие основным рамановским модам колебаний структуры типа $ThCr_2Si_2$ [14–16]: $A_{1g}$ (326, 333 см$^{-1}$), $B_{1g}$ (163, 159 см$^{-1}$), моды $E_{g1}$, (102, 114 см$^{-1}$) и $E_{g2}$, (204, 212 см$^{-1}$). Кроме того, на спектрах присутствуют дополнительные пики, вызванные колеба-

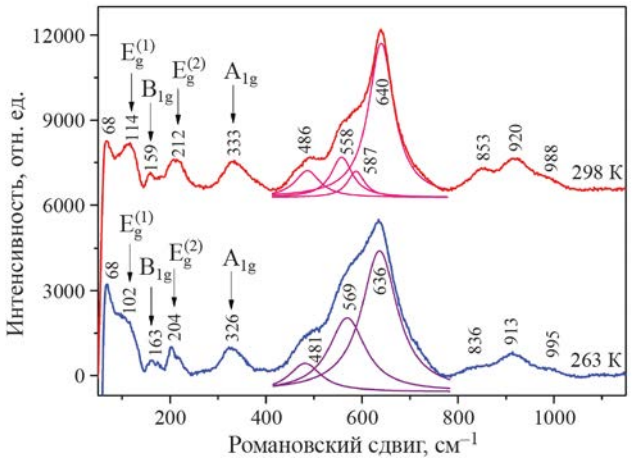


**Рис. 2.** Спектры КРС $La_{0.73}Dy_{0.27}Mn_2Si_2$ при температуре 263 и 298 K.

**Таблица 1.** Основные частоты, полученные из спектров КРС образца $La_{0.73}Dy_{0.27}Mn_2Si_2$

| Частота, см$^{-1}$ | | Интерпретация |
|---|---|---|
| 263 K | 298 K | |
| 68 | 68 | Колебания атомов La |
| 102 | 114 | $E_{g1}$-мода $ThCr_2Si_2$ (колебания атомов Mn и Si) |
| 163 | 159 | $B_{1g}$-мода $ThCr_2Si_2$ (колебания атомов Mn) |
| 204 | 212 | $E_{g2}$-мода $ThCr_2Si_2$ (колебания атомов Mn и Si) |
| 326 | 333 | $A_{1g}$-мода $ThCr_2Si_2$ (колебания атомов Si) |
| 481 | 486 | Колебания связи Mn–O |
| 569 | 558 | Колебания атомов Dy |
| – | 587 | $Dy_2O_3$ |
| 636 | 640 | Колебания атомов Mn |
| 836 | 853 | Колебания связей Si–O |
| 913 | 920 | Колебания атомов Si |
| 995 | 988 | Колебания атомов Si |

ниями атомов Dy (область частот 558–569 см$^{-1}$) [17], отдельными колебаниями атомов лантана (пик в области низких частот при 68 см$^{-1}$), марганца (636–640 см$^{-1}$) и кремния (область частот 913–988 см$^{-1}$). Пики на частоте 481–486 см$^{-1}$, соответствующие колебаниям связей Mn–O [18], связаны с окислением поверхности образца на воздухе. Пики КРС на частоте 587 см$^{-1}$ вызваны колебаниями $Dy_2O_3$ [19], и пики на частоте 836–853 см$^{-1}$ соответствуют колебаниям связей Si–O [20]).

В методе рамановской спектроскопии такие параметры как интенсивность, ширина рамановских пиков, форма их огибающей, величина сдвига максимумов пиков позволяют судить о степени упорядоченности кристаллической структуры исследуемых соединений. Для оценки влияния температуры на колебательные свойства и степень упорядоченности кристаллической структуры исследуемого соединения необходимо провести анализ формы, положений и сдвигов спектральных линий КРС. Из рис. 2 видно, что для $La_{0.73}Dy_{0.27}Mn_2Si_2$ при температурах 263 K и 298 K наиболее интенсивным является пик в диапазоне частот 636–640 см$^{-1}$. Огибающая данного пика является совокупностью пиков, форма которых задается функцией Лоренца (показаны на рис. 2) с частотами, соответствующими колебаниям как атомов марганца, так и атомов диспрозия, при этом колебания атомов марганца являются наиболее интенсивными. При охлаждении до 263 K огибающая данных пиков имеет более широкую сглаженную форму за счет более интенсивного пика на 569 см$^{-1}$, соответствующего колебаниям атома диспрозия, что говорит о более упорядоченном состоянии подрешетки Dy при охлаждении, чем при комнатной температуре. Также при охлаждении существенно снижены интенсивности $E_{g1}$-моды структуры типа $ThCr_2Si_2$ на частоте 102 см$^{-1}$, в которой участвуют атомы Mn и Si, и интенсивности пиков на частотах выше 900 см$^{-1}$, соответствующих колебаниям атомов кремния. Наблюдается сужение пика $E_{g2}$-моды структуры типа $ThCr_2Si_2$, сужается и увеличивается интенсивность пика, соответствующего колебаниям атомов лантана, что указывает на более упорядоченное распределение атомов La, чем при комнатной температуре.

При 263 K обнаружен сдвиг в сторону меньших частот максимумов почти всех рамановских пиков для $La_{0.73}Dy_{0.27}Mn_2Si_2$ (кроме $B_{1g}$-моды) по сравнению с 298 K, что может указывать на удлинение химических связей и возникновение растягивающих напряжений в кристаллической решетке соединения, а также на изменение электрон-фононного взаимодействия между атомами при охлаждении. Полученные данные показывают высокую чувствительность метода рамановской микроскопии к изменению структурного состояния $La_{0.73}Dy_{0.27}Mn_2Si_2$ при различных температурах.

*Резонансная фотоэмиссионная спектроскопия*

Исследование электронных состояний поверхности $La_{0.73}Dy_{0.27}Mn_2Si_2$ проведено с помощью метода резонансной фотоэмиссионной спектроскопии. Энергию фотонов $h\nu$ изменяли в области возбуждения переходов $2p$–$3d$ ($h\nu \sim$ 630–700 эВ) в марганце, переходов $4d$–$4f$ (~100–200 эВ) и $3d$–$4f$ (~800–1280 эВ) в редкоземельных атомах La и Dy.

На рис. 3 показаны фотоэмиссионные спектры валентной полосы $La_{0.73}Dy_{0.27}Mn_2Si_2$, полученные при резонансном возбуждении La $3d \rightarrow 4f$-переходов. На рис. 4 приведены аналогичные спектры, полученные на $L_{2,3}$-краях возбуждения Mn ($2p \rightarrow 3d$-переходы). На рис. 5 показана трансформация фотоэмиссии из валентной полосы при переходе энергии возбуждающих фотонов через Dy $M_5$ ($3d_{5/2} \rightarrow 4f$)-край поглощения.

Рентгеновский спектр поглощения на $M_{4,5}$ и на $L_{2,3}$-краях исследуемых элементов состоит из двух линий, связанных с поглощением фотонов на расщепленных спин-орбитальным взаимодействием внутренних уровнях $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$, $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$ соответственно.

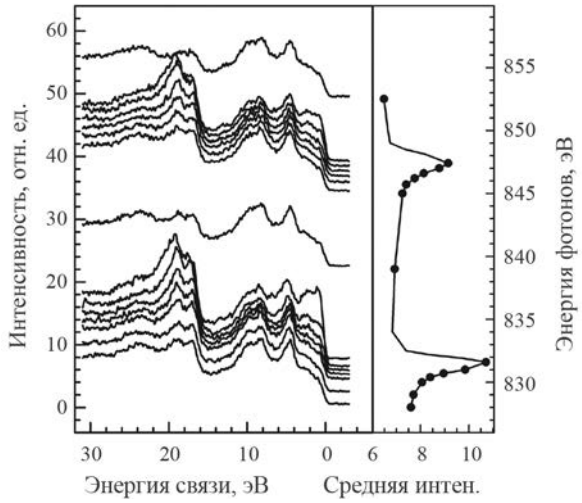


**Рис. 3.** Резонанс на La $M_{4,5}$-краях поглощения. Нормированные на среднее значение фотоэмиссионные спектры валентной полосы $La_{0.73}Dy_{0.27}Mn_2Si_2$ (слева), полученные при энергиях возбуждения, показанных точками на зависимости их средней интенсивности от энергии фотонов (справа).

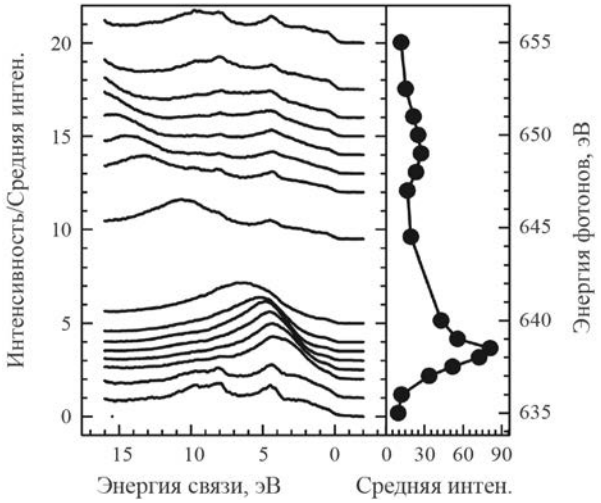


**Рис. 4.** Mn $L_{2,3}$-резонанс. Нормированные на среднюю интенсивность спектры валентной полосы. Соответствующие энергии возбуждения показаны точками на зависимости средней интенсивности фотоэмиссии от энергии фотонов (спектр поглощения).

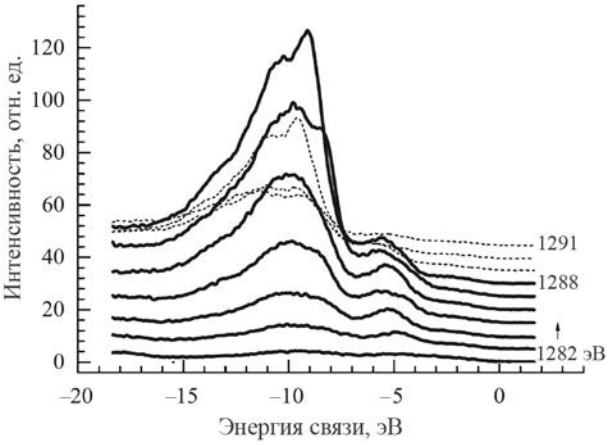


**Рис. 5.** Рентгеновские фотоэлектронные спектры валентной полосы $La_{0.73}Dy_{0.27}Mn_2Si_2$ при прохождении энергиями фотонов (1282–1291 эВ) Dy $M_5$-края поглощения (переход $3d_{5/2} \rightarrow 4f$). Спектры после прохождения резонанса изображены штриховыми линиями.

При резонансном возбуждении сильно меняется форма спектра валентной полосы. Так на La $M_{4,5}$-крае (рис. 3) при росте интегральной интенсивности в 1.4 раза, интенсивность выхода электронов вблизи уровня Ферми возрастает в 2.7 раза. Фотоэмиссия из 5*p*-состояний с энергией связи 17 и 19 эВ увеличивается почти в 5 раз (после вычитания неупругого фона). Это указывает на сильное взаимодействие атомных La 5*p*-состояний с электроном, перешедшим из внутреннего уровня в валентную полосу. Энергия связи атома La $3d_{5/2}$ равна 836 эВ. Сдвиг резонанса на 4.4 эВ за счет притяжения электрона и дырки в промежуточном состоянии.

Фотоэмиссионные спектры при прохождении порога возбуждения вблизи Mn $L_{2,3}$-края (возбуждение $2p_{3/2,}\ p_{1/2} \rightarrow 3d$) показаны на рис. 4. При резонансе общий выход фотоэлектронов увеличивается в 8.5 раз. Сильно изменяется форма спектра, возникает мощный максимум в области 5 эВ, переходящий в оже-линию при энергии возбуждения 640 эВ и выше. При прохождении по энергии возбуждения $L_2$-края марганца также наблюдается увеличение фотоэмиссии из валентной полосы, но оно существенно меньше, чем на $L_3$-крае, в основном, из-за более короткого времени жизни дырки на $2p_{1/2}$- уровне вследствие заполнения ее электроном из вышележащих $2p_{3/2}$-состояний (переход Костера–Кронига).

Резонансное поведение спектров обусловлено процессами виртуального фотовозбуждения вблизи порога поглощения $3d$–$4f$ с последующим распадом возбужденных состояний через прямые и непрямые фотоэмиссионные процессы. Для Dy такие процессы могут быть описаны следующим образом:

$$\mathrm{Dy}\ 3d^{10}4f^{n} + h\nu \rightarrow (\mathrm{Dy}\ 3d^{9}4f^{n+1})^{*} \rightarrow \mathrm{Dy}\ 3d^{10}4f^{n-1} + e^{-},$$

где (*) обозначает возбужденное состояние, n соответствует числу электронов, заполняющих уровень $4f$ ($n = 10$ для состояний $Dy^{3+}$). Полученное конечное состояние точно такое же, которое возникает результате прямой фотоэмиссии $4f$-электрона из валентной полосы. Фотопоглощение на локализованных внутренних уровнях многократно превышает фотопоглощение на делокализованных валентных состояниях, поэтому резонансная эмиссия значительно превышает вероятность прямого выхода электронов из валентных полос (сравните кривые 1282 эВ и 1288 эВ на рис. 5). Резонансная фотоэмиссия проявляет высокую чувствительностью к заполнению $4f$-оболочки и степени окисления редкоземельного элемента. Резонансный пик в трехвалентном диспрозии при 1288 эВ очень чувствителен к химическому окружению иона Dy и может определять концентрацию ионов $Dy^{2+}$ и $Dy^{3+}$ [21].

На рис. 5 изображены рентгеновские фотоэмиссионные спектры валентной полосы, полученные при энергии возбуждения от 1282 до 1291 эВ с шагом 1 эВ. Спектры равномерно смещены по вертикали. Максимальная интенсивность наблюдается при энергии фотонов 1288 эВ, далее идет равномерный спад, соответствующие спектры изображены штриховыми линиями. Поглощение фотона сопровождается переходом $3d_{5/2}$-электрона Dy в валентные $4f$-состояния. Возникает долгоживущее возбужденное состояние, которое распадается путем обратного

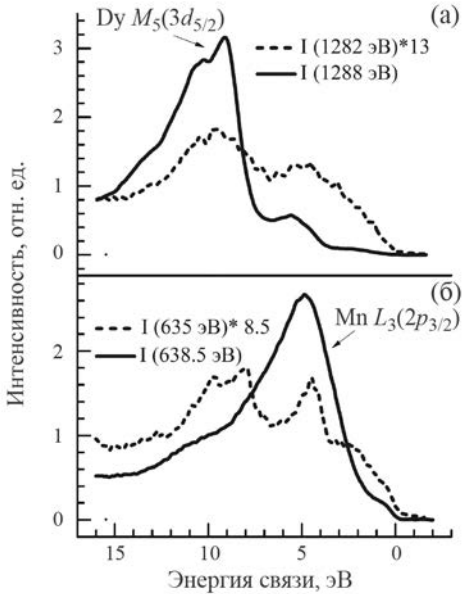


**Рис. 6.** (а) Спектры валентной полосы, полученные при энергии фотонов 1282 эВ (штриховая линия) и 1288 эВ (сплошная линия, при резонансном возбуждении Dy $3d_{5/2}$-уровня), нормированные на их среднее значение 2.36 и 30.46 единиц соответственно; (б) Спектры, полученные при энергии фотонов 635 эВ (штриховая линия) и 638.5 эВ (сплошная линия, при резонансном возбуждении Mn $2p_{3/2}$-уровня).

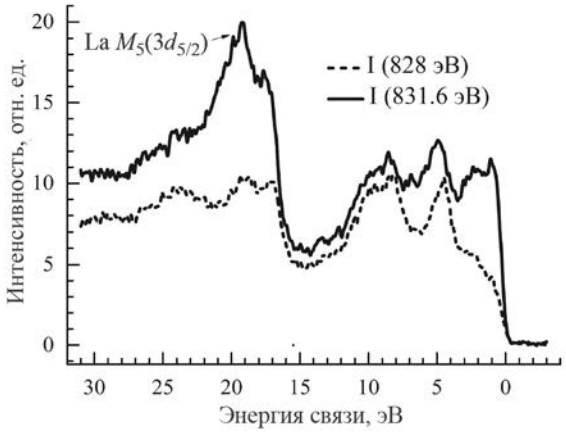


**Рис. 7.** Фотоэмиссионные спектры валентной полосы, полученные при энергии фотонов 828 эВ (штриховая линия) и 831.6 эВ (сплошная линия, при резонансном возбуждении La $3d_{5/2}$-уровня).

перехода на $3d_{5/2}$-уровень с выбросом второго электрона в свободные состояния за счет очень сильного кулоновского взаимодействия хорошо локализованных на атоме электронов. Кулоновское взаимодействие электронов во много раз сильнее взаимодействия электрона с электромагнитной волной, тем более большой частоты. В результате интегральная фотоэмиссия при возбуждении с энергией 1288 эВ возрастает в 13 раз по сравнению с нерезонансным значением при $h\nu$=1282 эВ. Рост максимума с энергией связи 10 эВ во много раз больше. Хорошо видно, что *f*-состояния диспрозия формируют валентную полосу в этой области.

Для более детального анализа изменений формы валентной полосы на рис. 6 попарно приведены фотоэмиссионные спектры – до резонанса и при резонансном возбуждении соответствующих уровней. Интенсивность резонансного спектра при возбуждении Dy $3d_{5/2}$-уровня в 13 раз больше (рис. 6а). Энергия связи атома Dy равна 1292.6 эВ. Энергия промежуточного состояния на 4.6 эВ ниже разности одноэлектронных энергий за счет притяжения электрона и дырки. Хорошо видно, что *f*-электроны диспрозия дают основной вклад в валентную полосу в окрестности 10 эВ. Интенсивность резонансного спектра при резонансном возбуждении Mn $2p_{3/2}$-уровня в 8.5 раз больше нерезонансного (рис. 6б). Энергия связи Mn $2p_{3/2}$-уровня равна 638.7 эВ. Поле Mn 2*p* дырки хорошо экранировано, нет сдвига энергии в промежуточном состоянии, *d*-состояния марганца локализованы в окрестности 5 эВ.

Фотоэмиссионные спектры валентной полосы при резонансном возбуждении La показаны на рис. 7. Интенсивность фотоэмиссии в резонансном режиме существенно больше, вблизи уровня Ферми, указывая на то, что здесь сосредоточены состояния лантана. Кроме того, значительно увеличивается выход фотоэмиссии из локализованных La 5*p*-состояний 19.3 и 16.8 эВ, которые оказывается сильно взаимодействуют с валентными электронами. Энергия связи уровня La $3d_{5/2}$ равна 836 эВ, наблюдается сдвиг резонанса на 4.4 эВ за счет притяжения электрона и дырки в промежуточном состоянии.

Резонансные спектры, измеренные при переходах Dy 4*d*–4*f* ($N_{4,5}$-край поглощения) и Dy 3*d*–4*f* ($M_{4,5}$-край поглощения) представлены на рис. 8. Известно, что по сравнению с $M_{4,5}$-краем поглощения Dy, спектр $N_{4,5}$-края поглощения имеет сингулярно расширенную и асимметричную форму (подобно Фано резонансу), в отличие от переходов 3*d*–4*f*, которые имеют резкую резонансную структуру атомных мультиплетных переходов только с гауссовым и лоренцевым уширениями их дискретных энергетических состояний. Этот эффект связан с локализованными возбужденными состояниями в континуум.

Как видно из рис. 8, фотоэмиссионные спектры валентной полосы сильно отличаются. При поглощении фотона 3*d*-электрон Dy возбуждается в незанятые 4*f*-состояния валентной полосы, и при обратном переходе вылетают в ос-

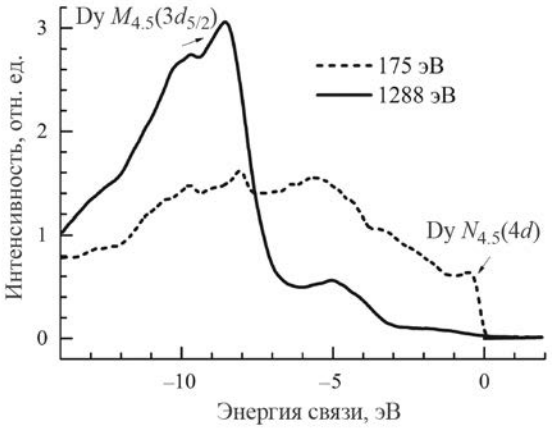


**Рис. 8.** Фотоэмиссионные спектры валентной полосы, полученные при энергии фотонов 175 эВ (штриховая линия, при резонансном возбуждении Dy 4*d*-уровня) и 1288 эВ (сплошная линия, при резонансном возбуждении Dy $3d_{5/2}$-уровня), нормированные на их среднее значение.

новном 4*f*-электроны валентной полосы. Dy 4*d*-электрон переходит в совсем другие состояния, так называемые состояния "гигантского резонанса", энергия которых на 20 эВ больше энергии валентной полосы.

Кулоновский распад таких состояний приводит к эмиссии валентных электронов всех типов, по всей валентной полосе. Как обычно, на резкое включение электрического поля (внезапное рождение дырки на внутреннем уровне) наиболее сильно реагируют электроны с малой энергией, поэтому фотоэмиссия электронов с энергией Ферми значительно усиливается.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом магнитно-силовой микроскопии при комнатной температуре визуализирована магнитная доменная микроструктура соединения $La_{0.73}Dy_{0.27}Mn_2Si_2$.

Получены спектры комбинационного рассеяния света в $La_{0.73}Dy_{0.27}Mn_2Si_2$ при различных температурах. Показана высокая чувствительность метода рамановской спектроскопии к изменению температуры. Обнаружен сдвиг рамановских пиков в сторону меньших частот, а также сужение и рост интенсивности пиков колебаний атомов лантана и диспрозия, что может указывать на большую упорядоченность структуры при охлаждении ниже температуры Кюри.

Установлены основные закономерности формирования электронной структуры при частичном замещении атомов лантана атомами диспрозия в соединении $La_{0.73}Dy_{0.27}Mn_2Si_2$. В спектрах резонансной фотоэмиссии на $M_{4,5}$ (3*d*) и $N_{4,5}$ (4*d*)-краях поглощения проявляются различные свойства валентных электронов.

С помощью резонанса Dy 3*d*–4*f* определены энергии 4*f*-состояний диспрозия в валентной полосе. Поглощение фотонов с энергией 175 эВ переводит Dy 4*d* в состояние "гигантского резонанса", кулоновский распад которого усиливает фотоэмиссию из всех состояний валентной полосы. При этом особенно увеличивается выход электронов с энергией в окрестности уровня Ферми. Определены энергии La 5*p*-, 4*f*-, Dy 4*f*- и Mn 3*d*-состояний в валентной полосе.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-72-00067 https://rscf.ru/project/23-72-00067/) с использованием уникального научного оборудования Курчатовского источника синхротронного излучения. Исследования доменной структуры выполнены в ЦКП "Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов" ИФМ УрО РАН.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Szytula A.* Handbook of Magnetic Materials. 1991. V. 6, ed. K. H.J. Buschow. Amsterdam: Elsevier.
2. *Fujii H., Okamoto T., Shigeoka T. and Iwata N.* Reentrant ferromagnetism observed in $SmMn_2Ge_2$ // Solid State Commun. 1985. V. 53. № 8. P. 715–717.
3. *Gerasimov E.G., Mushnikov N.V. and Goto T.* Pressure effect on magnetic phase transitions in $La_{0.75}Sm_{0.25}Mn_2Si_2$ // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. № 6. P. 064446.
4. *Kuznetsova T.V., Korkh Y.V., Grebennikov V.I., et al.* Investigation of Electronic States and Magnetic Domain Structure of $La_{1-x}Sm_xMn_2Si_2$ ($x$ = 0, 0.25) Layered Intermetallic Compounds by Resonant Photoemission Spectroscopy and Magnetic Force Microscopy // Phys. Met. Metal. 2022. V. 123. P. 451–458.
5. *Gerasimov E.G., Kurkin M.I., Korolyov A.V., Gaviko V.S.* Magnetic anisotropy and ferro-antiferromagnetic phase transition in $LaMn_2Si_2$ // Phys. B. 2002. V. 322. P. 297–305.
6. *Mushnikov N.V., Gerasimov E.G., Terentev P.B., Gaviko V.S.* Magnetic structures and magnetic phase transitions in $RMn_2Si_2$ // AIP Advances. 2018. V. 8. P. 101411.
7. *Dieing T., Hollricher O., Toporski J. (ed.).* Confocal Raman microscopy. Springer, 2011. T. 158.
8. *Kumar C.S. S. R. (ed.).* Raman spectroscopy for nanomaterials characterization. Springer Science & Business Media, 2012.
9. *Schwarz A., Wiesendanger R.* Magnetic sensitive force microscopy // Nano Today. 2008. V. 3. Issues 1–2. P. 28–39.

10. *Kazakova O., Puttock R., Barton C., Corte-León H., Jaafar M., Neu V., Asenjo A.* Frontiers of magnetic force microscopy // J. Appl. Phys. 2019. V. 125. P. 060901.
11. *Cheong S.-W., Fiebig M., Wu W., Chapon L., Kiryukhin V.* Seeing is believing: Visualization of antiferromagnetic domains // NPJ Quantum Mater. 2020. V. 5. № 3.
12. *Gerasimov E.G., Dorofeev Yu.A., Pirogov A.N., Gaviko V.S. and Mushnikov N.V.* Magnetic phase transitions in $La_{1-x}Dy_xMn_2Si_2$ ($0 \leqslant x \leqslant 1$) compounds // Journal of Physics: Conference Series. 2010. V. 200. 032018.
13. *Lebedev A.M., Menshikov K.A., Nazin V.G., Stankevich V.G., Tsetlin M.B., Chumakov R.G.* NanoPES Photoelectron Beamline of the Kurchatov Synchrotron // Radiation Source Journal of Surface Investigation. 2021. V. 15(5). P. 1039.
14. *Yamanaka S., Kajiyama M., Sivakumar S.N., and Fukuoka H.* Strong electron-phonon coupling and enhanced phonon Grüneisen parameters in valence-fluctuating metal $EuPd_2Si_2$ // High Press. Res. 2004. V. 24. P. 481.
15. *Cooper S.L., Klein M.V., Fisk Z., and Smith J.L.* Raman scattering study of the electronic and vibrational excitations in $CeCu_2Si_2$ // Physical Review B. 1986. V. 34(9). P. 6235.
16. *Antal A., Knoblauch T., Singh Y., Gegenwart P., Wu D., and Dressel M.* Optical properties of the iron-pnictide analog $BaMn_2As_2$ // Phys. Rev. B. 2012. V. 86 (1). P. 014506.
17. *Abrashev M.V., Todorov N.D., Geshev J.* Raman spectra of $R_2O_3$ (R – Rare earth) sesquioxides with C-type bixbyite crystal structure: A comparative study // J. Appl. Phys. 2014. V. 116. № 10. P. 103101.
18. *Iliev M.N., Abrashev M.V., Laverdière J., Jandl S., Gospodinov M.M., Wang Y.Q., and Sun Y.Y.* Distortion-dependent Raman spectra and mode mixing in $RMnO_3$ perovskites (R= La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y) // Phys. Rev. B. 2006. V. 73(6). P. 064302.
19. *Jinqiu Y.U., Lei C.U. I., Huaqiang H.E., Shihong Y.A. N., Yunsheng, H. U., Hao W.U.* Raman spectra of $RE_2O_3$ (RE= Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc and Y): laser-excited luminescence and trace impurity analysis // J. Rare Earths. 2014. V. 32(1). P. 1–4.
20. *Borowicz P., Latek M., Rzodkiewicz W., Łaszcz A., Czerwinski A., and Ratajczak J.* Deep-ultraviolet Raman investigation of silicon oxide: thin film on silicon substrate versus bulk material // Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology. 2012. V. 3(4). P. 045003.
21. *Silly M.G., Charra F., Lux F., Lemercier G., Sirotti F.* The electronic properties of mixed valence hydrated uropiumc hloride thin film // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. P. 18403.

# A STUDY OF RARE EARTH INTERMETALLIDE $La_{0.73}Dy_{0.27}Mn_2Si_2$ BY RAMAN SPECTROSCOPY, MAGNETIC FORCE MICROSCOPY AND RESONANCE PHOTOEMISSION SPECTROSCOPY

**Yu. V. Korkh [1, *], E. A. Ponomareva [1], V. I. Grebennikov [1], E. G. Gerasimov [1, 2], R. G. Chumakov [3], N. V. Mushnikov [1, 2], T. V. Kuznetsova [1, 2]**

[a] *Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108, Russia*

[b] *Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620002 Russia*

[c] *National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia*

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

The features of the magnetic microstructure of $La_{0.73}Dy_{0.27}Mn_2Si_2$ at 293 K have been visualized by atomic force and magnetic force microscopy. Magnetic force images reveal the presence of low-contrast magnetic domains. The change of Raman spectral characteristics of light scattering in the process of cooling $La_{0.73}Dy_{0.27}Mn_2Si_2$ to a temperature of 263 K is experimentally detected. The electronic structure of $La_{0.73}Dy_{0.27}Mn_2Si_2$ is investigated by resonance photoemission spectroscopy with the use of the synchrotron radiation. Resonances at 3*d* and 4*d* levels of electronic structure show different properties of valence electrons. Using the 3*d*–4*f* ($M_{4,5}$ absorption edge) resonance, the distribution of 4*f* states of dysprosium in the valence band is determined. Photoemission upon the giant Dy 4*d*–4*f* ($N_{4,5}$ absorption edge) resonance is determined by the contribution of all states in the valence band due to the sudden involvement of the Coulomb interaction. The energies of La and 4*f* levels of La, the 4*f* level of Dy, and the 3*d* level of Mn in the valence band have been determined.

*Keywords*: Raman spectroscopy, layered rare earth intermetallides, magnetic domain structure, magnetic force microscopy, resonant photoemission, electronic structure

*ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2024, том 125, № 5, с. 538–555*

## СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

*УДК 621.762.245*

# ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ПОРОШКОВЫХ ЧАСТИЦ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ГИДРОВАКУУМНОМ ДИСПЕРГИРОВАНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

**© 2024 г. Г. В. Джандиери[a, b, *], Д. В. Сахвадзе[a], Б. Г. Саралидзе[c], Г. Д. Сахвадзе[d]**

[a] *ЮЛПП "Институт механики машин Р. Двали", ул. Миндели, 10, Тбилиси, 0186 Грузия*

[b] *ООО "Металлургическая инженерия и консультации", ул. Е. Ахвледиани, 8, Тбилиси, 0109 Грузия*

[c] *ЮЛПП "Институт материаловедения и металлургии Ф. Тавадзе", ул. Миндели, 8, Тбилиси, 0186 Грузия*

[d] *ООО "Металлические порошки", ул. Кавтарадзе, 13, офис 39, Тбилиси, 0186 Грузия*

**e-mail: gigo.jandieri@gmail.com*

Поступила в редакцию 27.06.2023 г.
После доработки 09.12.2023 г.
Принята к публикации 19.12.2023 г.

Выполнено комплексное исследование процесса гидровакуумного диспергирования металлических расплавов на примере серого чугуна марки СЧ20 (3.3 – 3.5C, 1.4 – 2.4Si, 0.7 – 1Mn, <0.15S, <0.2P в мас.%). Выявлено, что главным обусловливающим фактором механоактивации образующихся частиц является их затвердевание в волокнистом, неравновесном структурно-напряженном состоянии, что достигается путем сплющивания и несимметричного закручивания капель, отрывающихся от жидкого металла, находящегося в диспергаторе в условиях объемного воздействия ударно-пульсирующими волнами гидравлического разряжения. Установлено, что степень активации частиц экспоненциально зависит от их дисперсности и удельной поверхности, поскольку именно эти показатели определяют степень асимметрии сдвиговых деформаций и величину накопленной энергии. В свою очередь, на дисперсность и удельную поверхность доминирующее влияние имеют такие физико-технологические факторы, как удельный расход и давление нагнетаемой воды, толщина и угол подъема гидрооболочки вакуумирующей диффузионной воронки, а также диаметр пропущенной в нем струи диспергируемого расплава и температура его перегрева. Управление этими параметрами дает возможность плавно регулировать ключевое соотношение "жидкий металл : вода" и настроить процесс диспергирования с максимально-возможной степенью измельчения и активацией получаемого порошка.

*Ключевые слова*: ударные волны разрежения, кавитация, мезополосы сдвига, удельная поверхность, механоактивация

**DOI:** 10.31857/S0015323024050076, **EDN:** XWVUVT

## ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших критериев оценки эффективности процесса физического диспергирования металлических расплавов является показатель выхода активных частиц [1]. Считается, что чем выше содержание отмеченных частиц и степень их активации, тем качественнее и функциональнее полученный порошок [2–4].

В условиях традиционных технологий диспергирования (распыление водой или газом высокого давления, центробежное распыление, ультразвуковое распыление, плазменное распыление и др. [5]) эта задача решается путем последующей механической активации (объемно-сдвиговой деформацией и доизмельчением) затвердевших порошковых частиц [6]. При этом также достигается увеличение их удельной поверхности и улучшение связанных с этим эксплуатационных свойств [7, 8]. В частности, при механоактивации порошковых частиц происходит интенсивное поглощение подводимой к ним энергии. Это приводит к появлению новых трещин и границ раздела, а также дополнительной деформации кристаллической решетки. В результате создается неравновесное, квазикристаллическое активное состояние [9], что в даль-

нейшем служит в качестве катализатора целевых химических реакций между взаимодействующими реагентами.

В целом, можно отметить, что интенсивность механоактивации и величина удельной поверхности порошка играют особо важную роль в формировании таких эксплуатационных показателей, как: а) сцепляемость с поверхностью других твердофазных реагентов и интенсивность контактного физико-химического взаимодействия с ними; б) способность к диффузионному смешиванию, объемному механохимическому синтезу, уплотнению и сохранению формы после компактирования, прессования или спекания; и в) показатель смачиваемости, растворимости и ионообменности при реагировании с жидкофазными субстанциями.

Примечательно, что отмеченные эксплуатационные свойства металлического порошка играют решающую роль в обеспечении высокой эффективности протекания таких экзотермических автоволновых процессов, как самораспространяющийся высокотемпературный синтез [10] (напр., СВС-компактирование и СВС-литье), термитная сварка [11], металлотермическое восстановление, модифицирование и извлечение тяжелых металлов из оксидных руд и концентратов [12, 13], а также гидролизная экстракция и цементация цветных металлов из сточных (карьерных) вод и водостоков [14] и др.

Бесспорно, что необходимость вторичной механической (деформационно-энергетической) обработки приводит к удорожанию полученного порошка. При этом растет степень опасности, связанной с повышением пирофорности порошка [15], также ухудшаются экологические показатели производства [16].

Исходя из приведенного анализа эффективности металлических порошков, производимых на современном этапе развития производства, очевидно, что решение проблемы прямого получения высокоактивных порошковых материалов непосредственно на этапе технологической операции жидкофазного диспергирования, без последующей механической обработки, является актуальной задачей и требует альтернативного подхода.

Для решения поставленной задачи, в процессе изыскания и исследования рациональных технических методов стабильного одностадийного получения активированных порошковых материалов, нами был разработан инновационный гидровакуумный способ диспергирования металлургических расплавов [17, 18]. Этот способ значительно отличается от традиционных способов распыления, поскольку он предусматривает диспергирование расплава в направлении, противоположном направлению действия силы тяжести в условиях принудительного вакуумного всасывания и вертикального ускорения в поле объемного воздействия ударно-пульсирующими волнами гидравлического разряжения.

Функциональные возможности и преимущества техники и технологии гидровакуумного диспергирования расплавов (ГВД) достаточно полно изложены в наших предыдущих публикациях [19–22]. Более углубленное изучение физико-технологических особенностей, определяющих эффективность процесса ГВД, обусловливающих стабильный выход порошковых частиц с высокоразвитой удельной поверхностью и повышенной активностью, до сих пор остается важным предметом исследования.

Следовательно, можно отметить, что актуальность данного исследования обусловливается необходимостью выявления рационального подхода к управлению технологическими режимами диспергирования, повышению эффективности энергетического воздействия на формирующуюся структуру металла и, следовательно, достижению максимального выхода порошковых частиц с высокой степенью активности.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходными металлическими материалами, применяемыми в экспериментальных исследованиях, являлись расплав серого чугуна марки СЧ20 (3.3 – 3.5C, 1.4 – 2.4Si, 0.7 – 1Mn, <0.15S, <0.2P), который получали путем индукционного переплава кусковатого чугунного лома и стружки в печи “Термолит ИКМЕФ-0,06” и жидкий алюминий, получаемый в результате переплава электротехнического алюминиевого лома в газовой отражательной печи ванного типа.

В качестве энергоносителя, необходимого для целевого гидровакуумного диспергирования предварительно очищенного от крупных поверхностных шлаковых включений металлического расплава, применяли отстоянную техническую воду комнатной температуры, накопленную заранее в специальных емкостях.

Экспериментальные работы по диспергированию проводили на авторской опытно-пилотной установке полупромышленного масштаба, расположенной на промышленной площадке литейного цеха компании “GeoEnterptaise Ltd” (рис. 1а).

Измерение и регулирование расхода и давления нагнетания используемой воды осуществляли с помощью манометра с электронным преобразователем “PTL-25A” (диапазон измерения 0–25 бар), имеющего обратную связь с инверторным блоком плавного управления секционным

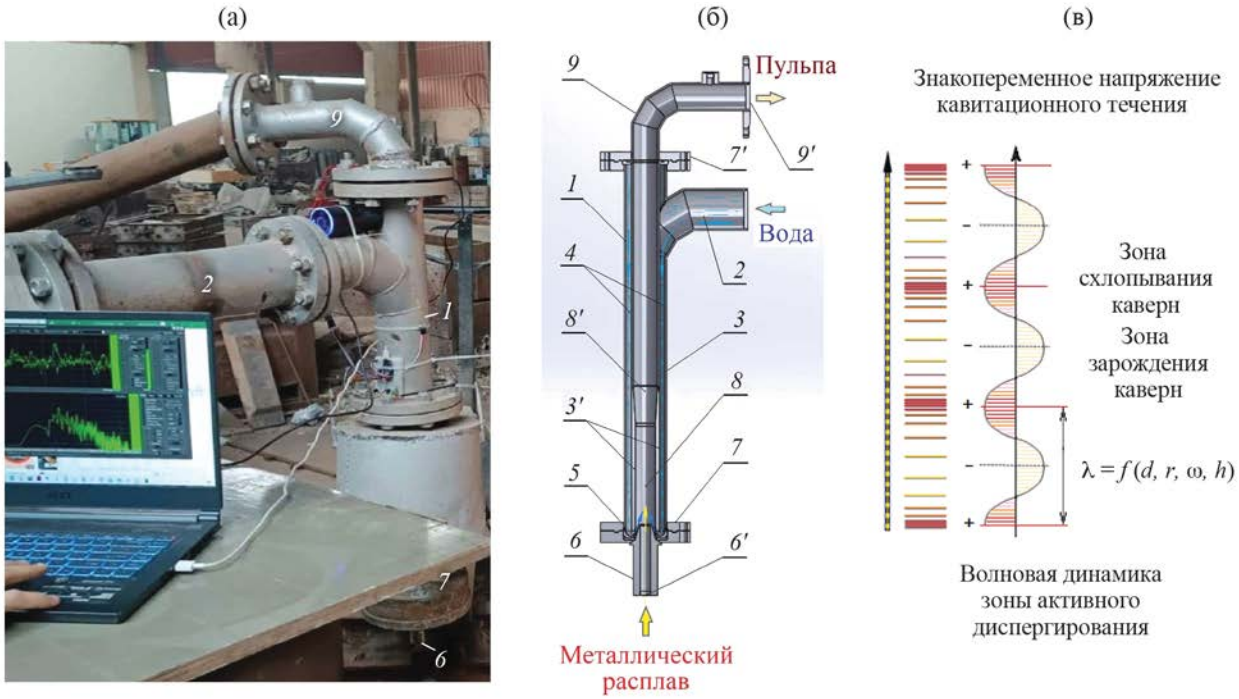


**Рис. 1.** Общий вид главного технологического узла установки гидровакуумного диспергирования (ГВД) в процессе наладки исследовательского оборудования (а), ее конструкционные особенности (б) и волновая динамика работы (в); *1* – цилиндрический корпус; *2* – водопровод высокого давления; *3* – погруженная в корпус *1* (расположенная концентрично) цилиндрическая труба меньшего диаметра и длины с утолщенными снизу стенками *3′*, сужающими ее сечение; *4* – образованный между внешним корпусом *1* и внутренней трубой *3* кольцевой канал (коллектор) для нагнетания подаваемой через канал *2* воды; *5* – полутороидальный конфузор с функцией внутрикорпусной обратной инжекции нагнетённой в кольцевом коллекторе (*4*) воды, сформированный между нижними торцами корпуса *1* и расположенной внутри него пульпаобразующей трубой Вентури *3-3′*, с высотой выходной щели – *h*; *6* – погружаемая в расплав керамическая насадка с цилиндрическим каналом *6′* и с конусообразной головкой сопряжения к зоне гидравлического разрежения, с условным диаметром – *d*; *7* – нижняя фланцевая пара для фиксации насадки (*6*) и герметизации корпуса (*1*); *7′* – верхняя фланцевая пара/крыша для герметизации водонапорного кольцевого коллектора (*4*); *8* – диспергационная камера, в которой осуществляется ударно-волновое воздействие λ на всасываемый расплав; *8′* – диффузор образованной пульпы; *9* – коленчатая насадка с ульпаотводящим цилиндрическим каналом *9′* для подачи пульпы к гидроциклонной осадочной камере и к сортирующим, и сушильным установкам (на схеме не показано).

насосом высокого давления. Для измерения развитого установкой разрежения и силы вертикального всасывания расплава применялся вакуумметр “Leybold THERMOVAC TTR 91” (диапазон измерения $5\cdot10^{-4}\div1000$ микробар). Регистрацию вибрационных колебаний установки производили с помощью установленного на ее корпусе трехосевого цифрового гироскопа “GY-50”. В свою очередь, для регистрации спектра акустического излучения использовали интегрирующий сенсор ультразвукового диапазона “MIC130DDTC”, нацеленный непосредственно на зону гидровакуумного диспергирования. Контроль температуры образуемой водо-металлической суспензии (пульпы) осуществляли с помощью вмонтированного в корпус установки инфракрасного термографического сенсора “DM201 D”. Для определения удельной поверхности получаемых после сепарирования и обезвоживания порошков, применяли анализатор “Gemini 2390a”.

Накопление и обработка экспериментальных данных осуществлялись в режиме онлайн, непосредственно во время проведения экспериментальных исследований, за счет использования специальной экспериментальной компьютерной платформы “Grab ExP”.

Структурные и металлографические исследования получаемых порошковых частиц проводились как с помощью металлографического оптического микроскопа “Neophot 32 (Carl Zeiss)” и автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа “JSM-7800F“ (СЭМ), так и с использованием рентгеновского дифрактометра “ДРОН-7”. При этом для рентгеноструктурного анализа получаемых железных порошков применяли излучение кобальта, а для оценки их активности, которую в свою очередь осуществляли методом анализа возможности цемента-

ции (извлечения) меди из кислых сульфидных растворов, применяли рентгеновскую трубку с медным анодом. В случае алюминия анализ содержания активных частиц проводился как методом определения скорости выделения водорода из диссоциированных молекул воды, так и оценкой скорости и степени экзотермического восстановления (извлечения) железа из его оксидных образований (руда, прокатная окалина).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Опытно-экспериментальные исследования, проведенные в процессе диспергирования серого чугуна СЧ20 в температурном диапазоне 1350–1400°С, показали, что в установке ГВД (рис. 1а, б) вследствие образования ударных волн гидравлического разрежения зарождались знакопеременные кавитационные течения пульсирующего характера (схематично проиллюстрировано на рис. 1в). В ходе экспериментальных работ выявилось, что это явление сводится к проявлению действия совокупности нескольких накладываемых эффектов. Отмеченное наглядно разъясняется представленной на рис. 2 упрощенной гидромеханической схемой процесса диспергирования. Согласно этой схеме, всасываемая и затягиваемая снизу вверх струя расплава под воздействием гидромеханического ударно-волнового поля, перепада межфазного давления, трения и адгезии подвергается локальным обжимающим воздействиям, пропорциональным скоростному напору υ, углу атаки (наклона) α и угловой скорости вращения ω конусообразной тороидально-струйной оболочки инжектируемой воды. В частности, струя жидкого металла, протягиваясь через зону гидравлически разреженной воронки, образованной в ядре конусообразной водоструйной оболочки инжектируемой из под полутороидального кольцевого конфузора *5* (на рис. 2 – промежуток “вода-вода”), по мере осевого смещения и входа в зону кольцевого обжатия (1), под влиянием силового гидромеханического воздействия подвергается внешнему тангенциальному обжатию, сужению ($d_1 > d_2$), ускорению и вихревому закручиванию. При этом в теле металлической струи, затягиваемой вертикально направленным конусообразным ядром воронки, под воздействием образованного динамического вакуума и ударных волн разрежения образуются пузырьковые кавитационные кластеры (каверны) с эффектом псевдокипения. Эти кластеры, по ходу высвобождения металла из зоны гидродинамического обжатия, растяжения и закручивания, прогрессирующе расширяются. Именно в отмеченных зо-

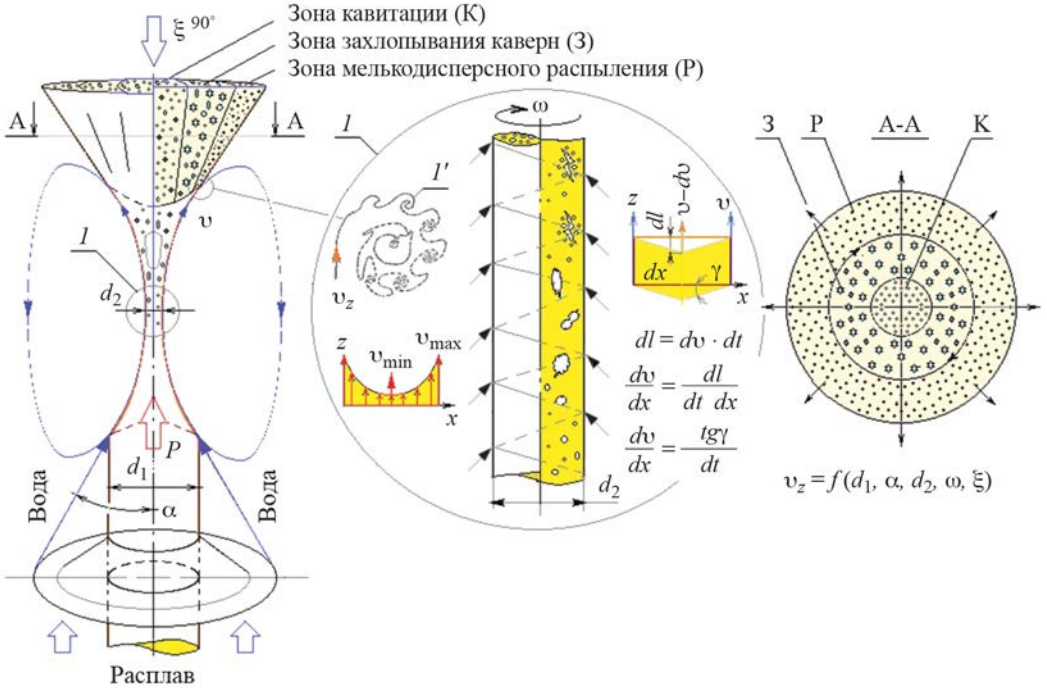


**Рис. 2.** Упрощенная гидромеханическая схема процесса ГВД: υ – линейная скорость смещения частиц расплава, м/с; α – угол атаки инжектируемой воды на струю всасываемого расплава, град; $d_1$ – начальный диаметр всасываемой струи, мм; $d_2$ – диаметр обжима после вихревого-растягивающего воздействия, мм; ω – угловая скорость вращения, рад/с; ξ – величина гидравлического сопротивления, кг/м$^3$.

нах псевдокипения, где плотность и прочность жидкого металла наиболее ослабевает, зарождаются очаги распада (на рис. 2, разрез *А–А*). В результате интенсивного перемешивания фрагментированного расплава с водой, образуется пульпа, плотность которой зависит от весового соотношения “жидкий металл : вода”. Процесс протекает настолько быстро, что полностью исключается возможность паронакопления и повышения давления. При этом образованные вокруг поверхностей высокотемпературных металлических капель паровые оболочки (с критической температурой 375°С [23]) кроме интенсивного теплообмена и охлаждающего эффекта, повышают потенциальную энергию отталкивания, способствующую их быстрому удалению из зоны бурного гидродинамического взаимодействия.

В ходе экспериментальных работ было обнаружено, что возбуждение физического процесса кавитационного псевдокипения, при влиянии инерционных сил углового ускорения, приводило к эффекту межфазной сегрегации между тяжелой металлической основой, сравнительно легкими неметаллическими (карбидных, оксидных, сульфидных, фосфидных) включениями и поглощенным при плавке газом. Выталкиванием растворенных в металле неметаллических включений и вредных газов, получали эффект вакуумного рафинирования, имеющий немаловажное значение с точки зрения повышения чистоты получаемого металлического порошка [24, 25]. В случае гидровакуумного диспергирования жидкого чугуна, в зависимости от удельного расхода и мощности (давления) нагнетания инжектируемой воды и, следовательно, от глубины образуемого разрежения, а также от начальной температуры диспергируемого расплава, содержание свободного углерода, водорода, фосфора и серы снижалось на 15–40%, а количество неметаллических микровключений – на 30–50%. Часть газов, высвобожденных после распада жидкометаллической струи (рис. 2, сечение *А–А*, зона Р), уносилась с водой, а другая часть, скорее всего, совместно с оболочками водяного пара, образовавшимися на поверхностях частиц, создавала новые кавитационные пузырьки. По мере остывания и конденсации отмеченной паро-газовой смеси, и, соответственно, падения внутреннего давления в оболочке, что происходило в микросекундных интервалах, эти кавитационные пузырьки схлопывались и генерировали совпадающие по направлению с вектором течения кумулятивные микровзрывы. Из-за высоких скоростей диспергирования (скорость подачи воды 250–400 м/с) и, следовательно, высокой интенсивности кавитационных детонаций, частота этих микроударов находилась в ультразвуковом диапазоне. Зафиксированный ультразвуковым сенсором акустический спектр в зависимости от температуры и интенсивности всасывания жидкого сплава показывал уровень шума 50±25 дБ с частотным диапазоном 45–70 кГц. При этом установили, что чем выше частота отмеченных ударных ультразвуковых волн, тем больше выход особо ценных мелких фракций с дисперсностью частиц (0–100 мкм). Процесс генерирования ультрачастотного волнового (звуко-капилярного) поля в основном протекал в зоне диффузионного образования водно-металлической суспензии *8–8′* (см. рис. 1). Здесь процесс интенсифицировался за счет возбуждения дополнительного ударного возмущения от существующего гидравлического сопротивления ξ. В качестве такого гидросопротивления выступал принудительный 90°-ный поворот вертикально смещаемой пульпы от касательного направления в зоне коленчатой состыковки *9* с каналом *9′*, предназначенным для транспортировки пульпы к специальному накопителю-отстойнику (на схеме не показано). Ударная волна, провоцируемая подаваемым снизу вверх высокоскоростным потоком водо-металлической пульпы, отражаясь от стенки отмеченного коленчатого направляющего канала *9*, частично возвращалась назад и создавала возмущение, усиливающее гидродинамический эффект пульсационного сгущения и разрежения (на рис. 1 эти зоны отмечены, как “+” и “–” соответственно).

Следовательно, содержащиеся в потоке пульпы металлические частицы с кавитационными парогазовыми оболочками или отдельными (независимыми) сателлитными кавернами подвергались реакционному воздействию отмеченного волнового поля. Кавитационные оболочки и каверны в зонах сгущения захлопывались, образуя обратные реакционные кумуляционные микроудары, генерируя при этом новые ударные волновые разрежения, важные для ультратонкой фрагментации и вторичного силового воздействия на поверхность затвердевающих порошковых частиц. Отмеченный кумуляционный ударный эффект, обусловленный вышеупомянутым явлением, отчетливо проявился на рис. 3, где приведена иллюстрация поверхности порошковой частицы с кавитационным абляционным кратером и с образованными в последствии сателлитными дисперсными частицами сфероидальной формы.

Приведенный на рис. 4 фрагмент виброграммы (мкм/с), показывающий вертикальное коле-

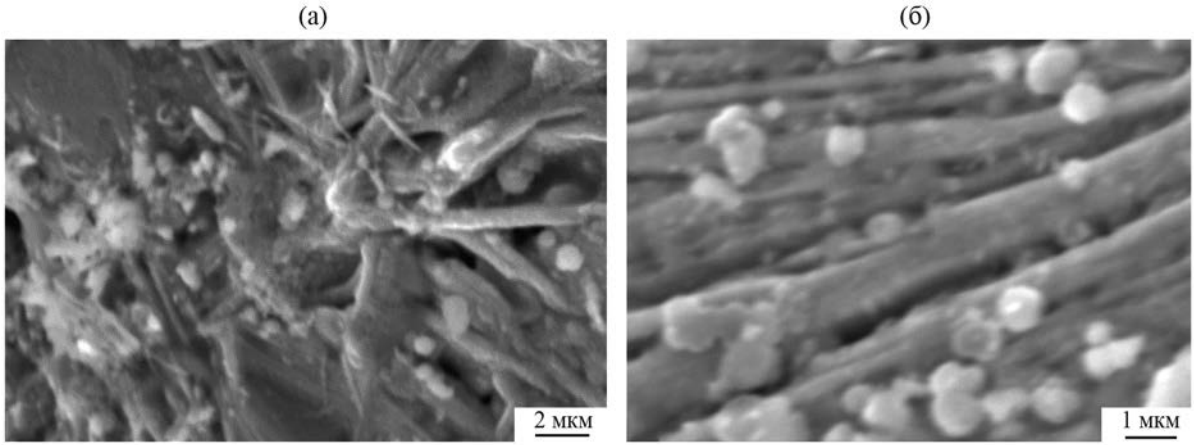


**Рис. 3.** Поверхность частицы с кавитационным абляционным кратером (а) и с образованными впоследствии сателлитными сфероидальными частицами размером 0.1–1.3 мкм (б).

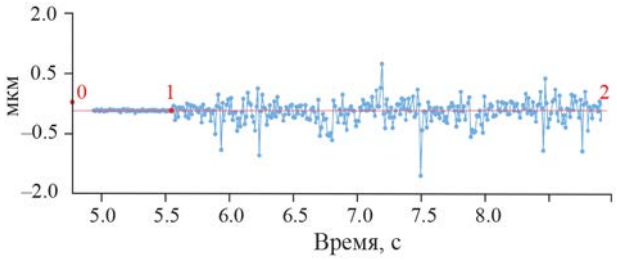


**Рис. 4.** Фрагмент виброграммы колебания главного технологического узла установки гидровакуумного диспергирования до (0→1) и после забора металла (1→2).

бание главного технологического узла установки ГВД до и после забора жидкого металла, также наглядно свидетельствует о наличии кавитационных течений с звукокапиллярным эффектом ударно-пульсирующего характера. На виброграмме точка 1 соответствует началу процесса гидровакуумного всасывания и диспергирования жидкого металла, а продольная линия, исходящая из этой точки, это показатель среднего неизбежного отклонения от опорной (нулевой) точки контролируемого узла после выхода на установленный режим работы.

Важно отметить, что энергодисперсионный элементный рентгеноспектральный микроанализ (EDS) образованных сателлитных частиц сфероидальной формы показал минимальный уровень их окисления. Средний показатель окисления частиц размером 0–100 мкм не превышал 15–20%, что существенно ниже по сравнению с частицами идентичной размерности, полученными традиционными технологиями механического дробления, помола, высоконапорного водоструйного или центробежного распыления с водяным охлаждением (без применения дорогостоящих инертных газов), где степень их окисления достигает 60–70% [26, 27]. У частиц сравнительно крупной дисперсности (100–300 мкм) процесс поверхностного окисления почти полностью отсутствовал. Максимальный уровень окисления фиксировался возле абляционных кратеров, и составлял не более 3–5%. Этот фактор также немаловажен с точки зрения оценки и обоснования получения порошков с повышенной активностью.

В ходе экспериментальных исследований также выявили, что в камере диспергирования, за счет имеющегося межфазного (металл–вода) трения и встречного гидросопротивления $\xi$, формировались вторичные спиралевидные структуры завихрения с собственными осями вращения (рис. 2, увеличенный фрагмент 1′). Этот эффект в структуре затвердевающих частиц металла инициировал многоуровневые угловые сдвиговые деформации и приводил к формированию поверхностей с высокоразвитой, волокнообразной, спиралевидно закрученной морфологией. Типичная поверхность частицы с отмеченной угловой деформацией спиралевидного сдвига показана на рис. 5а. Установили, что такая закрученная, волокнообразная шероховатая поверхность в основном образуется у сравнительно медленно охлаждающихся частиц размером 300–600 мкм. Судя по СЭМ-изображениям, напряжение крутящего момента вторичных угловых сдвиговых деформаций недостаточно для частиц больших размеров (600–1000 мкм). На поверхностях частиц этой фракции порошка в основном отмечаются лишь отпечатки сильной волокнообразно растянутой линейной деформации рис. 5б.

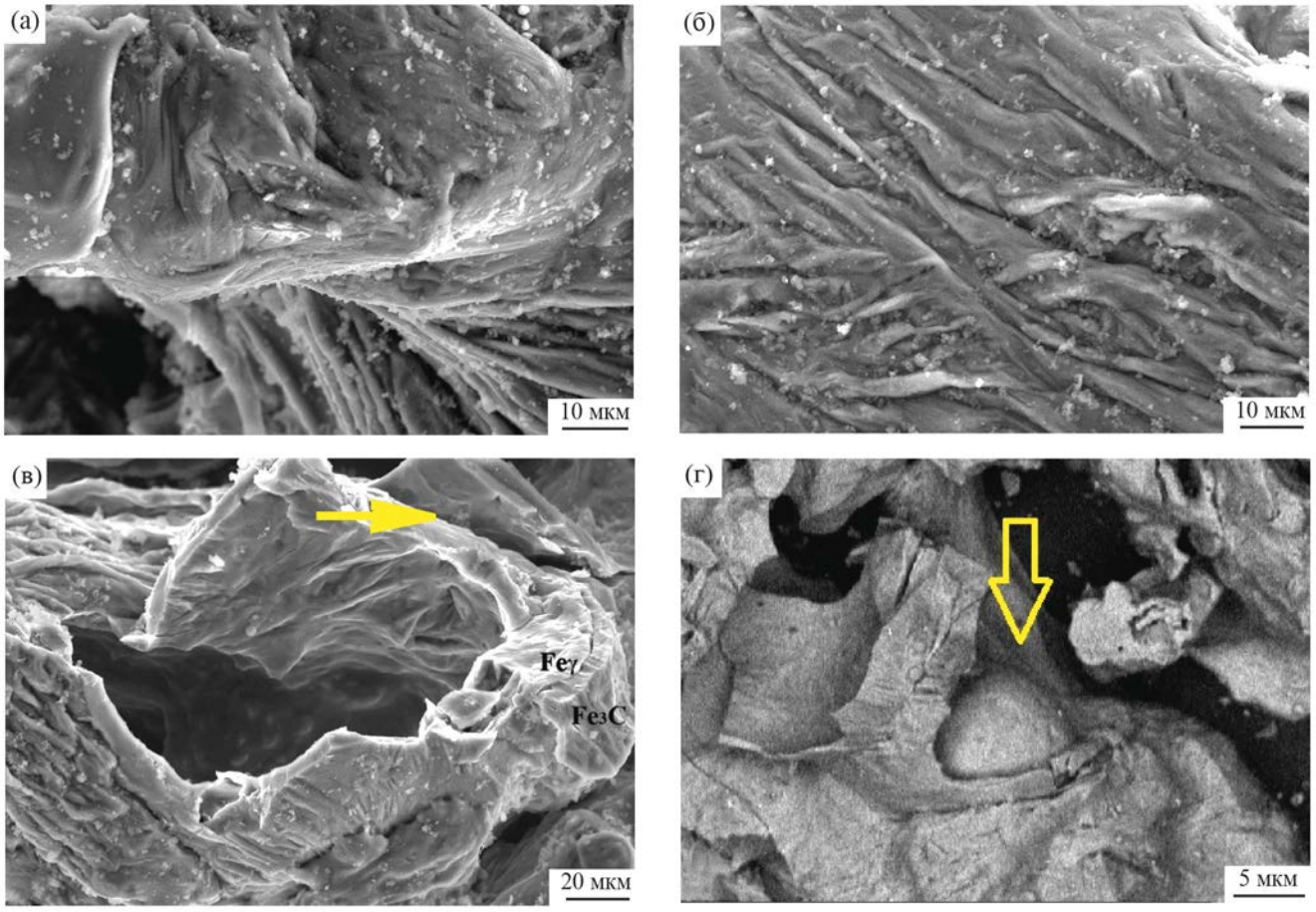


**Рис. 5.** Морфология поверхности частицы расплава СЧ 20, затвердевшей в условиях углового сдвигового деформирования (а); рельеф частицы с линейными деформационно-сдвиговыми полосами волокнообразного типа (б); растрескавшаяся частица с газовым пустотным ядром и с расслоившейся оболочкой из цементита $Fe_3C$ (в); растрескавшаяся частица с отслоившимся от внешней оболочки плотным сфероидным ядром (г).

Опираясь на теорию физической мезомеханики [28] и структурно-сдвиговой механоактивации металлического порошка [29–31], именно у частиц с угловой сдвиговой деформацией из-за объемного накопления кристаллических дефектов: винтовых дислокаций, атомов внедрения, вакансий, и неравновесных структурных напряжений выявляется наиболее высокая степень механоактивации.

Исследованиями с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-7800F также было обнаружено, что в порошке, полученном в вышеописанных условиях, нередко встречаются частицы с эффектом “внутриядерной пустоты” рис. 5в. Систематическим анализом данного явления, было установлено, что основной причиной его является сильная изначальная загазованность переплавленного материала, подаваемого на диспергирование. Из-за высоких скоростей гидровакуумного диспергирования в случае низких температур перегрева диспергируемого сплава (50–70°C) некоторые внутренние кавитационные микропузырьки, насыщенные высвободившимися из металла газами, не успевали схлопываться и оставались запечатанными внутри оболочки затвердевшей тонкостенной частицы. Они высвобождались лишь вследствие механического растрескивания отмеченных тонкостенных оболочек в результате соударения со стенками гидроциклонной осадочной камеры и при дальнейшей транспортировке до участка сушки и фасовки (на схеме рис. 1 и 2 не показано). Именно этот эффект зарегистрирован на рис. 5в. На отмеченном изображении также видно явление сегрегационного отслоения внешней оболочки от внутреннего, сравнительно толстого слоя исследуемой частицы.

Микрорентгеноструктурный анализ (рис. 6) порошка, состоявшего из частиц такого типа, зафиксировал наличие двух отдельных фаз. Это γ-модификация железа и соединение железа с углеродом – цементит $Fe_3C$. Путем EDS-спектроскопии поверхности разломов исследуемых частиц было уточнено, что обогащенная углеро-

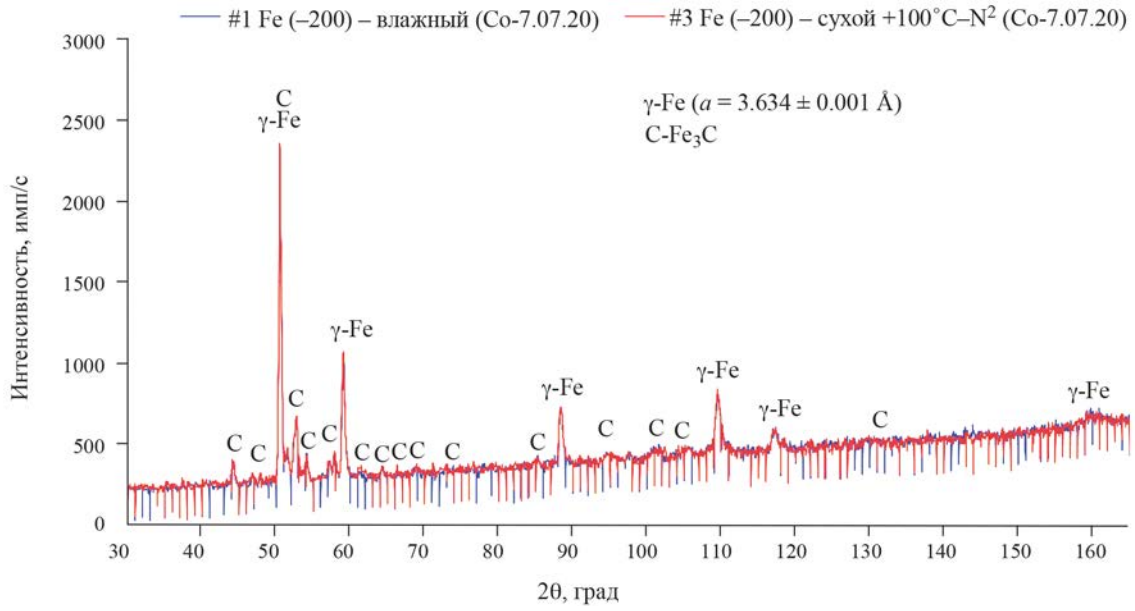


**Рис. 6.** Рентгеновская дифрактограмма порошка чугуна, полученного методом ГВД.

дом карбидная фаза "C" ($Fe_3C$) в основном доминировала в периферийном, отслоившемся слое толщиной 5–7 мкм, а фаза "γ" (γ-Fe) в основном была представлена во внутренних, сравнительно толстых (20–25 мкм) слоях частиц. Т. е. частицы такого типа представляли собой смесь γ-железа и механически отслоившегося от него цементита ($Fe_3C$), что предположительно можно объяснить эффектом пульсирующего звукокапилярного воздействия на жидкофазную систему Feγ-$Fe_3C$ и выталкивания на поверхность сравнительно легкого $Fe_3C$. Сравнительным анализом морфологии исследуемых проб до и после их подготовки для EDS-спектроскопии было обнаружено, что обогащенная углеродом оболочка по сравнению с сердцевиной имела повышенную хрупкость, что можно объяснить ее малой толщиной и наличием множества усадочных микротрещин (на рис. 5в указана стрелкой). Наличие отмеченных микротрещин также привело к повышению площади поверхности и, следовательно, химической активности получаемых частиц.

В некоторых случаях, причиной растрескивания оболочек также становился эффект высокого предусадочного расширения [32, 33]. В отмеченных случаях трещины зарождались вследствие сильного растягивающего напряжения, воздействующего от раскаленного изнутри ядра на сужающуюся извне оболочку частицы. Типичный пример отмеченного эффекта зафиксирован на рис. 5г.

Микроструктурный анализ исследуемых частиц показал, что между ними встречаются такие, у которых отмечается наличие множества закрытых микропор, образованных вследствие замораживания внутренних очагов (каверн) кавитационного псевдокипения. Поверхность таких частиц характеризуется наличием множества конусообразных микровыступов с внутренними пустотами, расположенными хаотично (рис. 7а). Отмеченные пустоты наглядно выявлялись лишь после специальной, тонкой шлифовки. В некоторых случаях, совокупная площадь раскрытых микропор составляла 60–70% от общей площади исследуемого микрошлифа, как это показано на рис. 7б. Можно считать, что наличие в порошке частиц с отмеченным эффектом перфорации также являлось положительным фактором, как с точки зрения повышения их удельной поверхности и степени активации, так и способности к смачиванию и повышения скорости протекания целевых реакций с жидкофазными реагентами.

С точки зрения гидромеханических особенностей процессов ускорения, углового закручивания и сдвигового деформирования отделяющихся от поверхности диспергируемой струи отдельных капель, необходимо подчеркнуть, что, исходя из закономерностей гидродинамики и особенностей свойств ньютоновских жидкостей, в процессе гидромеханического захвата и ускорения металлической струи из-за разности скоростей смещения по ее сечению (центральная зона всегда отстает от периферии, $\upsilon_{min}<\upsilon_{max}$), первоначальная условно прямоугольная частица расплава всегда будет деформироваться линейно и превращаться в параллелограмм. На схеме (рис. 2, сечение 1) эта деформация обозначена сдвигом *dl*. Отрезок *dl* характеризует величину

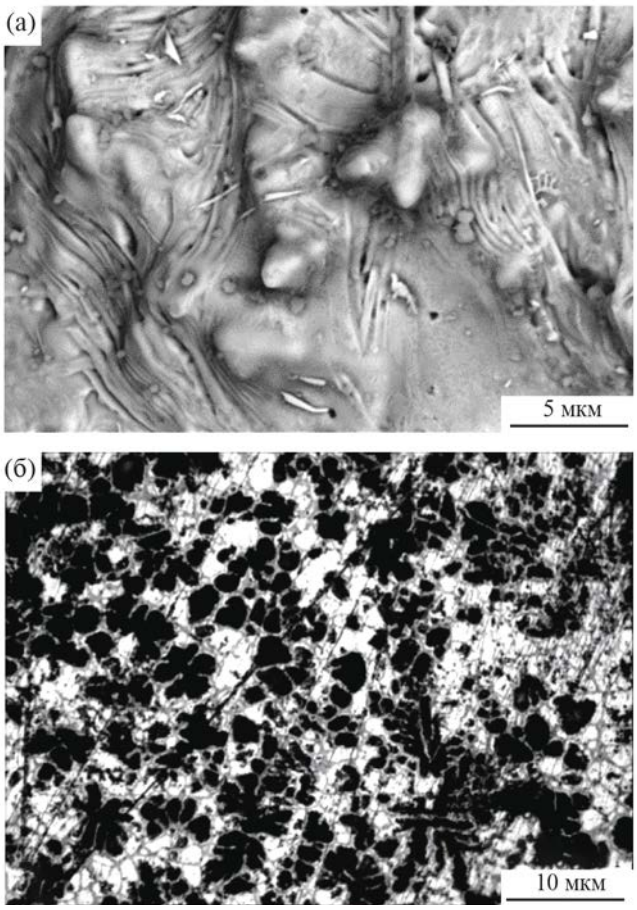


**Рис. 7.** Перфорированные отпечатки кавитационного псевдокипения до (а) и после их раскрытия в процессе изготовления микрошлифа (б).

деформации за время $dt$, т.е. $dl=dv\cdot dt$, тогда градиент скорости $dv/dx=dl/(dt\cdot dx)$, но $dl/dx=\mathrm{tg}\gamma$, тогда $dv/dx=\mathrm{tg}\gamma/dt$. Следовательно, поперечный градиент скорости представляет собой скорость относительной деформации сдвига/смещения. Таким образом, касательные напряжения, важные с точки зрения фрагментации всосанной струи расплава, линейно зависят от скорости относительной деформации. Это означает, что в отличие от деформации твердых тел касательные напряжения и степень сопутствующих линейных и угловых сдвигов, в данном случае, в основном зависят от мощности гидродинамической инжекции, угла атаки $\alpha$, глубины образующегося разрежения и контактной площади обжатия (т.е. диаметра всасываемой струи), а не просто от линейной скорости водяного потока $v$. Следовательно, образование управляемой по мощности и геометрическим параметрам гидроструктуры конусообразного динамического завихрения с вакуумированной воронкой, обеспечивающей вертикальный забор и диспергирование расплава посредством силового воздействия ударными волнами разрежения с сопутствующими фронтами кавитационного псевдокипения, можно считать главнейшей отличительной технологической чертой процесса получения металлических порошков методом ГВД. Именно эта операционная особенность обеспечивает непрерывное объемное вытягивание, вертикальное смещение и сравнительно однородное диспергирование расплава при наличии сложной трехмерной деформации, степень которой постепенно растет от центра струи к периферии. Деформация воздействует как на основную, вертикально перемещающуюся струю расплава, так и на отрываемые от нее капли. Следовательно, затвердевание отделенных капель диспергированного металла происходит в сложнодеформированном, винтообразно закрученном состоянии. Это кроме увеличения удельной поверхности частиц приводит к формированию таких уникальных состояний, как неравновесная, сильно измельченная, объемно напряженная структура, с послойно уплотненными мезополосами деформационного сдвига и межполосными кавитационными микропорами, насыщенными свободным углеродом. На рис. 8а, б приведена микроструктура частицы размером 500 мкм, в которой показаны образованные вследствие закручивания и углового деформирования частицы активационные мезополосы сдвига. Мезополосы распространяются от сохранившего свою первоначальную плотность ядра, условно обозначенного сплошной линией, к перифери частицы.

В среднем ширина отмеченных мезополос составляет 60 мкм. В свою очередь, ширина межполосных, разуплотненных и разупрочненных выделениями свободного графита и газовыми порами зон увеличивается по мере удаления от ядра и колеблется в пределах 5–40 мкм (рис. 8б). Сравнительный анализ микротвердости активационных мезополос сдвига и участков между ними показал 2.5–3-кратную разницу: 2850±40 МПа и 8900±50 МПа соответственно.

Совокупность вышеприведенных факторов обеспечивает гарантированное и стабильное получение металлического порошка с повышенной удельной поверхностью, высокой степенью механоактивации и улучшенной реакционной способностью.

Примечательно, что полученные методом ГВД порошковые частицы из-за отсутствия окисления не нуждаются в восстановительном обжиге в среде водорода. Это значит, что в них не будут протекать процессы рекристаллизации, и они сохранят отмеченное особо ценное структурно-напряженное состояние до начала эксплуатации.

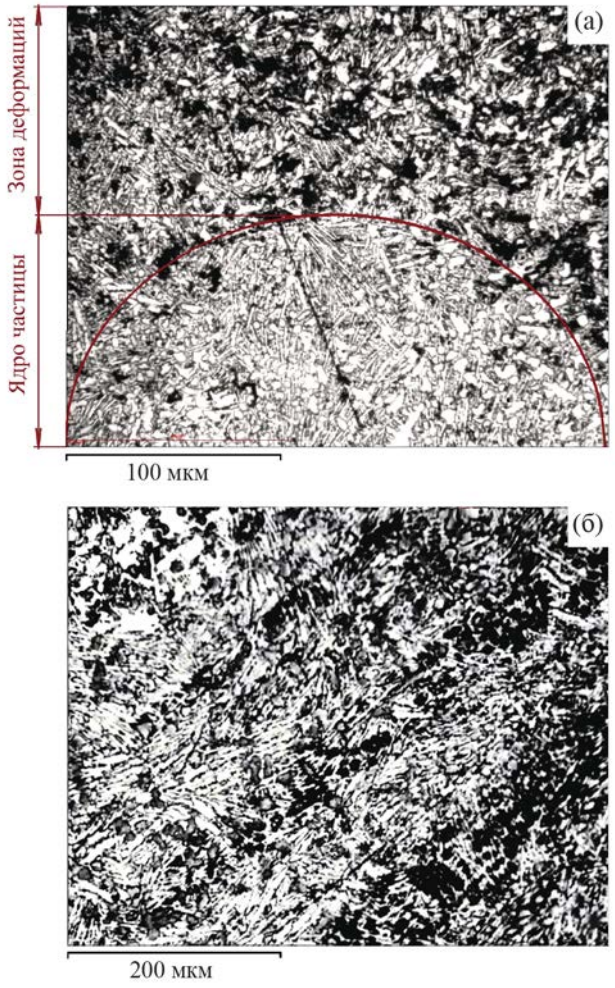


**Рис. 8.** Микроструктура переходной зоны частицы размером 500 мкм с участком плотного ядра и примыкающими мезополосами углового деформационного сдвига (а) и динамика их распространения (б).

Для сравнительного анализа отметим, что согласно исследования [34], удельная поверхность железного порошка самой востребованной дисперсности 63–250 мкм, полученного способом прямого электротермического восстановления молотой прокатной окалины в среде водорода, с начальной удельной поверхностью 1640 см$^2$/г, составила – 230–250 см$^2$/г, т. е. процесс восстановления характеризуется укрупнением частиц. В свою очередь, удельная поверхность железного порошка, получаемого традиционными способами жидкофазного распыления или методом измельчения стружки в механических мельницах разного типа, в среднем составляет 525–650 см$^2$/г [35]. Удельная поверхность порошка, полученного в нашей установке ГВД, в зависимости от дисперсности частиц находится в диапазоне 750–950 см$^2$/г. В частности, для фракции 100–300 мкм удельная поверхность составляет 950–900 см$^2$/г. С укрупнением частиц этот показатель снижается. Тенденция снижения имеет экспоненциальный характер. Например, при дисперсности 300–600 мкм удельная поверхность уменьшается до 870–840 см$^2$/г, а для фракции 600–1000 мкм – до 750–870 см$^2$/г. Отсюда видно, что в любом случае, порошки, полученные методом ГВД, по отмеченному показателю существенно превосходят своих ближайших конкурентов.

Исходя из вышеприведенного, можно уверенно утверждать, что физико-технологические особенности сдвигового и ударно-волнового воздействия на гидровакуумно диспергируемый чугунный расплав могут обеспечить получение порошка, минимум в 1.5–1.8 раза превосходящего по удельной поверхности и степени механоактивности порошки, полученные традиционными технологиями.

В ходе экспериментов установили, что в процессе ГВД для осуществления режима тонкого измельчения (0–100 мкм) необходимо повысить мощность диспергирования расплава путем увеличения давления инжектируемой в камере диспергации воды от 12 до 16–20 бар. Это приводит к уменьшению номинального весового соотношения расхода расплава с расходом воды от уровня 1:45÷1:50 до 1:60÷1:70. Данных параметров можно достичь как увеличением производительности гидронасоса, так и уменьшением диаметра керамической насадки *6* (рис. 1), предназначенной для вакуумного вертикального забора расплава. Также было установлено, что на интенсивность и характер диспергирования существенное влияние оказывает начальная температура диспергируемого расплава. Влияние температуры и диаметра всасываемой в диспергатор струи СЧ20 на дисперсность получаемых частиц при разных давлениях нагнетания воды изображено в виде представленных на рис. 9 трехмерных диаграмм. Видно, что чем выше температура и меньше диаметр всасывающей насадки, тем мелкодисперснее получаемый порошок.

Аналогичный эффект получали при повышении давления подаваемой в диспергатор воды. В частности, при давлении нагнетания воды 12 бар, температуре сплава 1370°С и диаметре всасывающей насадки 5 мм, получали порошок с дисперсностью (0–50)±5 мкм. При повышении давления воды до 20 бар, среднестатистическая дисперсность уменьшалась до (0–25)±5 мкм. Увеличение диаметра всасываемой струи до 25–26 мм, при давлении нагнетания 12 бар и снижении температуры до 1250°С, обусловливало получение порошка с наиболее крупными частицами 1500–1600 мкм. При повышении давле-

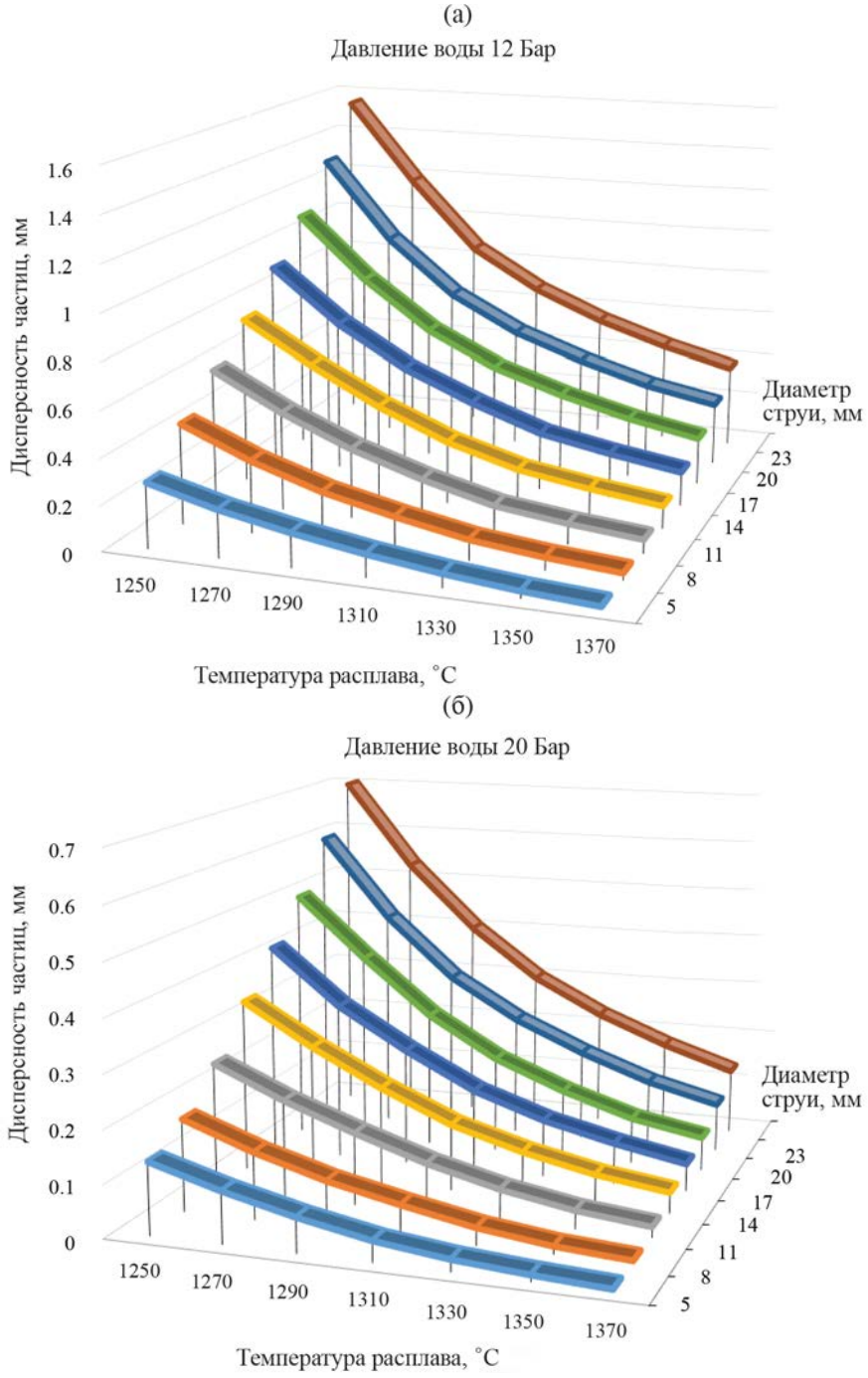


**Рис. 9.** Влияние начальной температуры расплава и диаметра всасывающей насадки на дисперсность получаемого порошка при давлениях нагнетания воды 12 (а) и 20 (б) бар.

ния воды до 20 бар, этот показатель снижался в 2.3–2.5 раза и составлял 640–700 мкм.

Примечательно, что при повышении давления нагнетания инжектируемой воды до 20 бар и выше, в связи с усилением воздействующего на вертикально всасываемую металлическую струю силового поля с сопровождающими ударными волнами разрежения, мощность диспергирования и линейная скорость смещения отрываемых от струи капельных частиц возрастали до такой степени, что почти полностью исключался эффект углового деформирования. Это приводило к резкому повышению степени измельчения и степени переохлаждения частиц, что существенно повышало скорость их затвердевания и выноса в зоне образования пульпы. Термографиче-

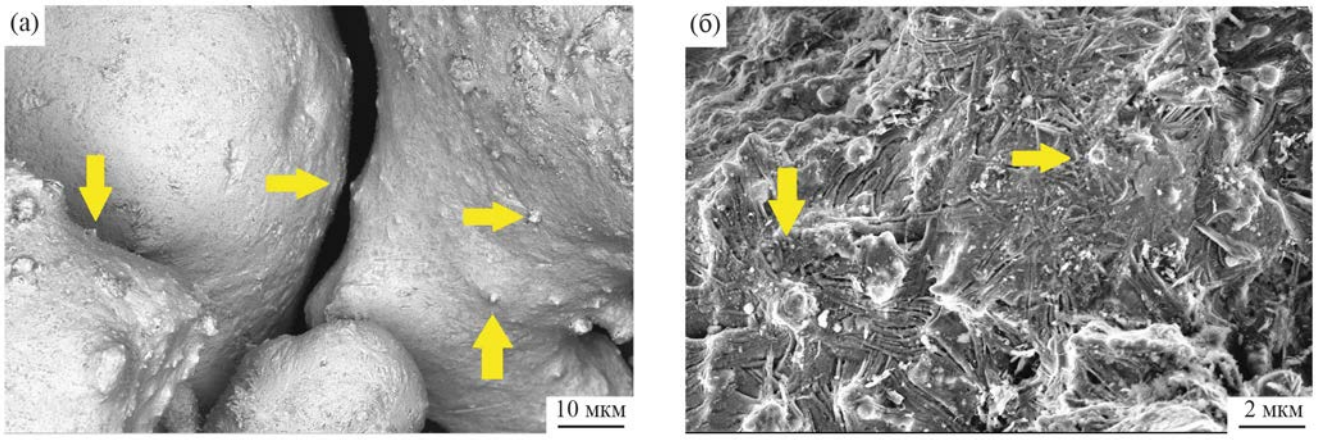


**Рис. 10.** Форма, микрорельеф (а) и морфология (б) частиц порошка серого чугуна СЧ20, полученного в режиме тонкого диспергирования и аморфизации.

ские измерения температуры пульпы показали, что скорость остывания мелкодисперсных частиц металла достигала порядка $10^6$ °С/с. Следовательно, затвердевание частиц осуществлялось в особом, аморфном, многоосно-напряженном состоянии, при этом на поверхности наблюдаются еле заметные следы неразвитых замороженных микрозавихрений. Сформированные в отмеченных условиях частицы имели сфероидальную форму с конусообразными микровыступамы и отличались наличием многоосных, неупорядоченных неравновесных линейных дефектов смещения. Характерные формы отмеченных частиц фракций 0–100 мкм, показаны на рис. 10.

Необходимо отметить, что наличие множества неравновесных, многоосных дефектов затвердевания, образование которых, согласно исследованию [36], характерно для сверхбыстрозакаленных в подобных условиях силового воздействия металлов, полностью способно компенсировать отсутствие трехмерного объемного сдвигового деформирования и не оказывает негативное влияние на активность получаемых порошков.

*Оценка эффекта механоактивации*

Главным критерием оценки степени активации получаемых методом ГВД-порошков, согласно их эксплуатационному назначению, является показатель реакционной способности. Следовательно, в качестве наглядного примера можем привести сравнительный анализ эффективности порошка, полученного в установке ГВД, с обычными порошками при их применении в идентичных условиях.

Преимущество получаемого методом ГВД-порошка чугуна СЧ20 по химической активности отчетливо показал сравнительный анализ результатов цементации меди из сульфат-растворов и сточных карьерных вод от добычи и обогащения медных руд Казретского месторождения (Грузия). В отличие от обычного порошкового железа (напр. марки CMS Magnetics, 200 мкм, Fe 99.95%), с помощью которого медь извлекают в виде двухвалентного гидроксида $Cu(OH)_2$, нуждающегося в последующем энергоемком восстановительном обжиге в среде водорода, наш порошок напрямую обеспечивал получение частиц чистой элементарной меди. Результаты рентгеноструктурного анализа полученного в процессе ГВД порошкового чугуна до цементационного ионообменного извлечения меди приведены на рис. 11а. В свою очередь, результаты рентгеноструктурного анализа извлеченной меди представлены на рис. 11б.

Рис. 11б показывает, что активированный при получении методом ГВД порошок чугуна с содержанием свободного цементита, представленный на рис. 11а, полностью обеспечил извлечение меди в чистой металлической форме. Этот результат можно считать главным, особо важным преимуществом и аргументом обоснования целесообразности производства порошкового чугуна методом ГВД. Также нужно отметить, что применение предлагаемого порошка на 20–25% сокращает продолжительность процесса цементации и на 10–15% снижает удельный расход используемого элементарного железа.

Все вышеописанное хорошо обосновывается приведенными ниже химическими реакциями:

(а) процесс цементации меди порошком чугуна в кислой среде с последующим джоулевым нагревом ($Q_{кдж}$) и восстановлением получаемого гидроксида меди в атмосфере водорода:

$$Fe_\alpha + CuSO_4 + 2H_2O \rightarrow FeSO_4 + Cu(OH)_2 + H_2; \quad (1)$$

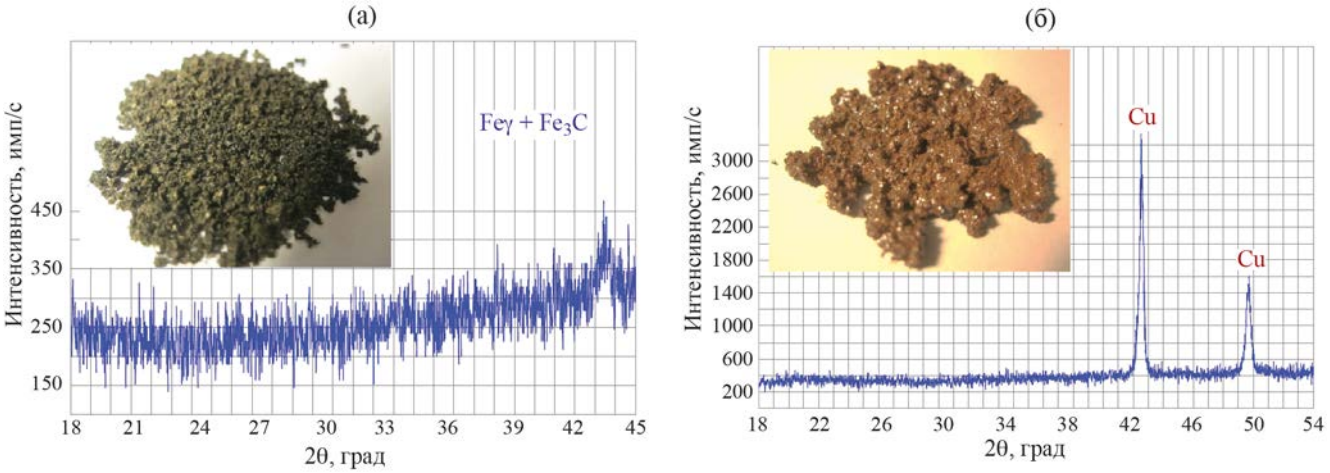


**Рис. 11.** Рентгеновская дифрактограмма ГВД-порошка чугуна (а) и извлеченной с его помощью меди (б).

$$Fe_{\alpha} + 2H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + 2H_2O + SO_2; \quad (2)$$

$$H_2 + Cu(OH)_2 + Q_{кдж} \rightarrow Cu + 2H_2O. \quad (3)$$

Характерной для этого процесса является необходимость наличия избытка серной кислоты для создания активной кислой среды pH1.0. Это увеличивает расход железа (2) и сокращает срок службы, как реактора для цементации, так и гидросистемы для циркуляционной подачи цементируемого медного раствора;

(б) цементация меди в кислой среде нами полученным порошковым чугуном с расслоенными фазами $Fe_{\gamma}$ и $Fe_3C$:

$$Fe_{\gamma} + Fe_3C + 4CuSO_4 + 4H_2O \rightarrow \rightarrow 4FeSO_4 + 2Cu + 2Cu(OH)_2 + 2H_2 + C; \quad (4)$$

$$Fe_{\gamma} + Fe_3C + 6H_2SO_4 \rightarrow 2Fe_2(SO_4)_3 + C + 6H_2; \quad (5)$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3Cu(OH)_2 \rightarrow 3CuSO_4 + 2Fe(OH)_3; \quad (6)$$

$$CuSO_4 + Fe_{\gamma} \rightarrow FeSO_4 + Cu. \quad (7)$$

В отличие от традиционного процесса цементации, здесь расход железа сокращается за счет образования активных для экстракции меди трехвалентных ионов железа $Fe^{3+}$ ($Fe_2(SO_4)_3$). Потребность в серной кислоте также уменьшается, так как в отличие от процесса (2), здесь не происходит образование свободных молекул воды, снижающих необходимую кислотность. В результате, возможно поддерживать кислотность на менее агрессивном уровне (pH 2.0–2.5 вместо pH1.0). Это позволяет снизить молярное соотношение медь – железо $M$(Cu):$M$(Fe) до 1.0:1.1, что приводит к снижению расхода порошка чугуна на 30–35% до 2.5–3 кг/м$^3$.

Примечательно, что выделяемый при этом аморфный углерод, в случае его сепарации из отработанного раствора, тоже представляет собою ценный продукт.

Преимущественная эффективность порошков, получаемых способом ГВД, также очевидна при их использовании в технологиях термитной сварки или СВС. В частности, было установлено, что получаемый в установке ГВД-порошок алюминия, с содержанием активных порошковых частиц 99.9%, после сушки в среде углекислого газа сохраняет свою химическую активность в два-три раза дольше чем порошок, полученный традиционными способами.

В качестве примера отметим, что полезное (целевое) освоение полученного нами порошка в среднем составило 95%, что на 10–15% больше, чем у обычных порошков алюминия (напр., марки FLPA500-2500), используемых при аналогичных условиях термитной сварки железнодорожных рельсов [37]. Это можно объяснить как низким абсорбционным содержанием газов (результат гидровакуумирования), высокой степенью аморфизации и механоактивации, так и способностью порошка противостоять повторному поглощению атмосферных газов. В результате низкого газосодержания и высокой активности алюмотермический процесс плавки и сваривания протекает в сравнительно спокойном, слабо кипящем режиме. Следовательно, снижаются выплески и связанные с этим потери ценного реакционного алюминия. Аналогичный положительный эффект получаем при СВ-синтезе металлических или металлокерамических заготовок и изделий. Порошки, получаемые методом ГВД, значительно упрощали сложную последовательность операций предварительно-подготовительной обработки реакционных твердофазных смесей. В частности, из операций раздельной обжиговой сушки порошков-реагентов,

их вакуумирования, десорбции газов, силового смешивания, механоактивирования и уплотнения путем холодного брикетирования или прессования исключались этапы обжиговой сушки и десорбции в вакууме с последующим силовым активированием и уплотнением. Следовательно, процесс синтеза заготовок из ГВД-порошков отличался пониженной энергоемкостью и себестоимостью, а качество полученных изделий – повышенной плотностью, прочностью и износостойкостью [19, 38–39]. Анализ процесса показал, что это в первую очередь связано с высокоразвитой удельной поверхностью применяемых ГВД-порошков со способностью активного многоточечного и многостороннего адгезионного контакта и высокоэнергетического физико-химического взаимореагирования между смежными частицами из других компонентов, что впоследствии приводит к образованию упрочненной структуры с ячейками самоармирования.

Анализ результатов исследований по апробации полученных порошков в технологии СВС показал, что между удельной поверхностью частиц и степенью их активности (в данном случае это скорость автоволнового распространения фронта горения реагирующих компонентов) имеется корреляционная взаимосвязь, которая имеет вид положительной экспоненциальной зависимости с коэффициентом корреляции $R \approx 0.9$. Следовательно, чем больше развита поверхность частиц, тем выше была степень их структурной неравновесной многоуровневой сдвиговой деформации и масштабность накопления избыточной конфигурационной (т.е. активирующей) энтропии.

*Особенности управления*

Исходя из вышеприведенных результатов, первостепенным параметром, имеющим потенциал силового влияния на степень механоактивирования получаемого порошка чугуна средней дисперсности 300–600 мкм, является мощность и частота возбужденного ударно-волнового поля, которое, в свою очередь определяется весовым соотношением подаваемых в диспергатор “жидкого металла”: “диспергирующей воды”. В ходе экспериментов было установлено, что в случае диспергирования чугуна СЧ20, при установленной мощности вакуумирования $-0.88 \pm 0.03$ бар и величины перегрева металла 100–150°С, рациональной величиной отмеченного соотношения является 1:50–1:55. Для алюминия и сплавов на его основе – это соотношение равняется 1:15–1:20, что обусловлено их малой плотностью и легкоплавкостью. Минимально допустимым давлением нагнетания воды при диспергировании алюминия и его сплавов является 12 бар. При диспергировании чугуна или стали, это давление необходимо удерживать на уровне 16–20 бар.

Управление соотношением “металл : вода” возможно путем регулирования давления и расхода воды, подаваемой из гидронасоса, а также изменением диаметра заборной насадки, и позволяет предварительно настраивать возбуждаемую в диффузоре мощность и частоту ударно-волнового поля.

Математическая формула для определения мощности ударно-волнового воздействия на всасываемую струю расплава, выведенная по аналогии с методикой расчета струйных насосов гидровакуумного типа [40], имеет следующий вид:

$$M = 0.5\, \upsilon^2 P\, (\varkappa H \rho / (S_2 - S_1)), \qquad (8)$$

где $\upsilon$ – линейная скорость подаваемой в кольцевом канале (рис. 1 (*4*)) воды, м/с; $P$ – давление нагнетания инжектируемой воды, кг/м$^2$; $H$ – высота диспергационной камеры (рис. 1, (*8*–*8′*)), м; $\rho$ – плотность образуемой пульпы, кг/м$^3$; $\varkappa$ – коэффициент трения; $S_2$ – площадь сечения диспергационной камеры (*8*–*8′*), м$^2$; $S_1$ – площадь сечения кольцевого водонагнетающего коллектора (рис. 1 (*4*)), м$^2$.

В свою очередь, полученное нами эмпирическое выражение определения частоты ($W$, кГц) возбужденного волнового поля имеет вид:

$$W = \upsilon \rho\, h\, H^{-1}\, d_2 d_1^{-1} \cos\alpha\, \Delta T\, T^{-1}, \qquad (9)$$

где $h$ – высота инжекционной щели (рис. 1 (*5*)), м.; $\alpha$ – уголь атаки инжектируемой воды, град.; $d_2$ – диаметр диспергационной камеры (*8*–*8′*), м; $d_1$ – внутренний диаметр насадки, всасывающей расплав (рис. 1, (*6*)), м; $T$ – начальная температура расплава, °С; $\Delta T$ – температурный интервал кристаллизации, °С.

Исходя из выражений (8) и (9), очевидно, что регулированием технологических режимов работы установки ГВД и параметров ударно-волнового воздействия можно достичь желаемых результатов диспергирования практически для любого промышленного металлического расплава, подаваемого вертикально при гидровакуумном разрежении глубиной $-0.85 \div -0.88$ бар. Экспериментальные работы показали, что для этого жидкотекучесть исходного расплава не должна быть ниже показателя 100 мм по каналу сечением 56 мм$^2$ (ГОСТ 16438). Следовательно, предлагаемый подход к диспергированию металлических расплавов может быть не эффекитвным для некоторых марок ферросплавов и жаропрочных сталей специального назначения, содержащих такие тугоплавкие металлы, как вольфрам, ниобий, молибден, тантал и рений.

В случае экспериментального определения оптимальных значений мощности ($M$) и частоты ($W$) ударных волн разрежения, формулы (8) и (9) можно будет применять и в обратную сторону, – для определения рациональных конструктивных параметров и оптимальной настройки технологических режимов работы установки ГВД.

*Перспективы развития*

Системный анализ технического потенциала и перспектив развития нами разработанного и исследуемого процесса гидровакуумного диспергирования жидких металлических сплавов и устройства для его осуществления показывает, что предлагаемый технологический подход также можно успешно применять для сравнительно крупнофракционной (1.5–2 мм) фрагментации и получения быстро закалённых гранул высокожаропрочных никелевых сплавов нового поколения [41]. Эти гранулы предназначены для их последующей консолидации (горячего прессования) с достижением плотной, беспористой структуры изделий, работающих в особо ответственных, критических эксплуатационных условиях, в том числе при циклических знакопеременных нагрузках. Опираясь на обсуждаемые выше результаты исследования, также можно подчеркнуть, что экстремальные условия управляемого формирования металлических частиц в процессе ГВД, придающие им уникальные свойства, как по структуре и морфологии, так и по чистоте от вредных примесей и физико-химической активности, могут удовлетворить требованиям вышеотмеченной технологии крупнофрикционной фрагментации по аналогии с результатами, приведенными в исследованиях [42–44].

В рамках данного исследования также было обнаружено, что техническая вода, применённая в процессе гидровакуумного диспергирования металлических расплавов в качестве энергетической субстанции, могла обогощаться как вредными для расплава примесями (оксиды, гидриды, нитриды, фосфиды, сульфиды, карбиды), так и образованными вследствие кавитационных абляций коллоидными наночастицами диспергируемого металла. Это обстоятельство также является чрезвычайно важным и заслуживает отдельного внимания, так как отработанная в процессе ГВД вода при наличии активной коллоидной составляющей, может найти свое применение в сельском хозяйстве в качестве сырья для изготовления разных фитопрепаратов, предназначенных для стимуляции роста растительных культур [45].

Как положительную сторону исследуемого процесса также можно отметить, что в одинаковых условиях эксплуатации использование металлических порошков, полученных и активированных методом гидровакуумного диспергирования, по сравнению с порошками традиционного производства, обеспечивает требуемую технико-экономическую эффективность порошка при снижении его расхода.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из вышеприведенных результатов исследования процесса ГВД, можно заключить, что главным обусловливающим фактором механоактивации образуемых частиц является их затвердение в волокнистом, быстро закаленном, неравновесно напряженном структурном состоянии, где параллельно инициированы сегрегационные процессы расслоения и очищения от вредных примесей.

Это достигается путем управляемого высокоскоростного (250–400 м/с) гидромеханического сплющивания и несимметричного закручивания охлаждающихся капель металла в поле воздействия ударными волнами разрежения ультрачастотного диапазона 45–70 кГц.

Формирование волокнистого, неравновесно напряженного структурного состояния – следствие образования многоуровневых мезополос асимметричного сдвигового смещения.

Степень отмеченных асимметричных смещений экспоненциально зависит (коэффициент корреляции $\approx 0.9$) от дисперсности и удельной поверхности образуемых порошковых частиц.

Выявлено, что именно эти показатели являются главными индикаторами величины накопления в структуре металла подводимой к нему физической энергии и, следовательно, механоактивации.

Установлено, что дисперсность и удельная поверхность образуемых частиц в основном зависят от таких физико-технологических факторов процесса гидровакуумного диспергирования, как: а) весовое соотношение “металл : вода”, зависящее от удельного расхода и давления воды, применяемой для формирования конусообразного вакуум образующего завихрения; б) угол тангенциальной атаки оболочки образованной водяной воронки на внешнюю поверхность вертикально всасываемой жидкометаллической струи; в) сечение этой струи и г) температура перегрева металла струи.

При диспергировании жидкого чугуна СЧ20 с температурой перегрева 100–150°C, рациональным весовым соотношением “жидкий металл : вода” является 1:50–1:55; оптимальная глубина вакуума $-0.85 \div -0.91$ бар, достигаемая при давлении нагнетаемой воды 12–16 бар; при

этом диапазон варьирования сечения всасываемой в диспергатор металлической струи, при входном диаметре пульпообразующей трубы Вентури 80 мм, находится в пределах 5–8 мм, а угол тангенциальной атаки – 15°–18° от вертикальной оси.

Плавное варьирование этих параметров, основанное на результатах оперативного контроля дисперсности и удельной поверхности получаемого порошка, дает возможность высокоэффективного гибкого управления процессом ударно-волнового воздействия на затвердеваемые частицы диспергируемого расплава и приводит к максимизации выхода порошковых материалов с высокой степенью активности.

В среднем, активность и эксплуатационная эффективность металлических порошков, получаемых способом гидровакумного диспергирования, может достигнуть 99.5–99.9%.

Исследовательская работа выполнена при финансовой поддержке Национального научного фонда Грузии им. Шота Руставели, Грант № AR-22-1495.

За техническую поддержку в осуществлении экспериментальных работ авторский коллектив приносит свои благодарности директору института механики машин, академику НАН Грузии, Тамазу Натриашвили, директору компании “GeoEnterptaise Ltd”, г-ну Зурабу Маградзе и соучредителю компании “G3D Ltd”, г-ну Анзору Купарадзе.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Unnikrishnan R., Gardy J., Spencer B.F., Kurinjimala R., Dey A., Nekouie V., Irukuvarghula S., Hassanpour A., Eisenmenger-Sittner Cr., Francis J.A., Preuss M.* Functionalization of metallic powder for performance enhancement // Mater. & Design. 2022. V. 221. P. 110900. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110900
2. *Saprykina N.A., Saprykin A.A., Arkhipova D.A.* Influence of Shielding Gas and Mechanical Activation of Metal Powders on the Quality of Surface Sintered Layers // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. 2016. V. 125. P. 012016. https://doi.org/10.1088/1757-899X/125/1/012016
3. *Korotkikh A.G., Glotov O.G., Arkhipov V.A., Zarko V.E., Kiskin A.B.* Effect of Iron and Boron Ultrafine Powders on Combustion of Aluminized Solid Propellants // Combust. and Flame. 2017. V. 178. P. 195–204. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.01.004
4. *Korotkikh A.G. and Sorokin I.V.* Study of the Chemical Activity of Metal Powders Based on Aluminum, Boron, and Titanium // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2212. № 1. P. 020029. https://doi.org/10.1063/5.0000838
5. *Shaun Zhang Soong, Wing Lam Lai, Andrew Ng Kay Lup.* Atomization of metal and alloy powders: Processes, parameters, and properties // **AIChE** Journal. 2023. https://doi.org/10.1002/aic.18217
6. *Севостьянов М.В., Полуэктова В.А., Севостьянов В.С., Шаталов А.В., Сирота В.В.* Теория и практика механоактивации материалов при объемно-сдвиговом деформировании частиц // Вестник ТГТУ. 2018. Т. 24. № 4. Р. 652–662. https://doi.org/10.17277/vestnik.2018.04.pp.652–662
7. *Еремина М.А., Ломаева С.Ф., Паранин С.Н., Тарасова В.В.* Влияние условий механоактивации и пав на фазовый состав и свойства композитов на основе карбогидрида титана и меди // ФММ. 2020. Т. 121. № 2. С. 207–215.
8. *Baras F., Bizot Q., Fourmont A., Le Gallet S., Politano O.* Mechanical activation of metallic powders and reactivity of activated nanocomposites: a molecular dynamics approach // Appl. Phys. A, Mater. Sci. Proces. 2021. V. 127. № 7. P. 555. https://doi.org/10.1007/s00339-021-04700-9
9. *Калошкин С.Д., Принсипи Д.Ж., Томилин И.А., Чердынцев В.В.* Закономерности и движущие силы формирования квазикристаллической фазы в Al–Cu–Fe порошках после механоактивации // ФММ. 2008. Т. 105. № 6. С. 647–658.
10. *Chanadee T., Singsarothai S.* Mechanoactivated SHS of Si–SiC Powders from Natural Sand: Influence of Milling Time // Int. J Self-Propag. High-Temp. Synth. 2018. V. 27. P. 85–88. https://doi.org/10.3103/S1061386218020061
11. *Козырев Н.А., Усольцев А.А., Михно А.Р., Шевченко Р.А.,Ознобихина Н.В.* Разработка состава титанотермитной смеси для сварки // Черная Металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2022. Т. 78. № 7. С. 625–630. https://doi.org/10.32339/0135-5910-2022-7-625-630
12. *Григорьева Т.Ф.*, *Киселева Т.Ю., Петрова С.А., Талако Т.Л., Восмериков С.В., Удалова Т.А., Девяткина Е.Т.*, *Новакова А.А.*, *Ляхов Н.З.* Механохимически стимулированные реакции восстановления оксида железа алюминием // ФММ. 2021. Т. 122. № 6. С. 614–620
13. *Григорьева Т.Ф.*, Талако *Т.Л.*, *Девяткина Е.Т.*, *Восмериков С.В.*, *Анчаров А.И.*, *Цыбуля С.В.*, *Витязь П.А.*, *Ляхов Н.З.* Модифицирование меди оксидом алюминия в ходе механически стимулированной реакции // ФММ. 2023. Т. 124. № 1. С. 78–83.
14. *Миронов В.А., Шишкин А.Ю., Поляков А.В., Трейс Ю.К.* Извлечение меди из водных растворов с использованием железных порошковых материалов // Журнал Белорус. гос. ун-та. Экология. 2018. № 1. С. 97–102.
15. *Alymov M.I., Seplyarskii B.S. and Gordopolova I.S.* Ignition of pyrophoric powders: An entry-level model // Journal of Physics: Conference Series 2015. V. 653. P. 012052. doi:10.1088/1742-6596/653/1/012052

16. *Rouquerol J., Rouquerol F., Llewellyn P., Maurin G., and Sing K.* Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications. 2014. 2nd ed. Oxford: Academic Press. 611 p.
17. *Sakhvadze D., Jandieri G., Tsirekidze T., Gorbenko I.* Device for producing metallic powder from melt // Pat. GE P20156384 (B), B22F9/08, 2015.
18. *Sakhvadze D., Jandieri G., Sakhvadze G.* Method for metallic powder preparation and device for implementation thereof // Patent GE 2020 7078 B. B 22 F 9/08. Official Bulletin of the Industrial Property of Georgia, № 5, 2020.03.10.
19. *Sakhvadze D., Jandieri G., Bolqvadze I., Shteinberg A., Tsirekidze T.* Morphological and metallographic analysis of metallic powders produced by the method of hydro-vacuum dispersion of melts // XIV International Symposium SHS-2017, Tbilisi. 2017. P. 218–221.
20. *Джандиери Г.В., Горбенко И.Ф., Сахвадзе Д.В., Цирекидзе Т.И.* Инновационная гидровакуумная технология грануляции металлических расплавов // Современная электрометаллургия. 2018. № 4 (132). С. 70–74. https://doi.org/10.15407/sem2018.04.06
21. *Sakhvadze D., Jandieri G., Bolkvadze J.* Novel technology of metal powders production by hydrovacuum dispersion of melts // Machines Technol Mater. 2018. V. 12. № 6. P. 236–239. https://stumejournals.com/journals/mtm/2018/6/236
22. *Sakhvadze D., Jandieri G., Jangveladze G., Sakhvadze G.* A new technological approach to the granulation of slag melts of ferrous metallurgy: obtaining glassy fine-grained granules of improved quality // J. Eng. Appl. Sci. 2021. V. 68. P. 22. https://doi.org/10.1186/s44147-021-00019-7
23. *Ternovoj Ju.F., Bagljuk G.A., Kudievskij S.S.* Theoretical basics of processes of atomization of metal melts: Monografija. Zaporozh'e: Izdatel'stvo ZGIA, 2008. 298 p.
24. *Xakalashe Buhle Sinaye.* Removal of Phosphorus from Silicon Melts by Vacuum Refining // Thesis. Norwegian University of Science and Technology. 2011. 49 p.
25. *Kharlashin P.S., Bendich A.V.* Some kinetic features of evaporation of arsenic, sulfur and phosphorus from cast iron during its vacuumization // Bulletin of the Pryazovskyi State Technical University. 2011. V. 22. P. 55–59.
26. *Dobrzański L.A., Dobrzański L.B., Dobrzańska-Danikiewicz A.D., Kraszewska M.* Manufacturing powders of metals, their alloys and ceramics and the importance of conventional and additive technologies for products manufacturing in Industry 4.0 stage // Archives of Mater. Sci. Eng. 2020. V. 102. № 1. P. 13–41. https://doi.org/10.5604/01.3001.0014.1452
27. *Yefimov N.A.* Chapter 10 – Powders with Quasicrystalline Structure // Handbook of Non-Ferrous Metal Powders (Second Edition). Editor(s): O.D. Neikov, S.S. Naboychenko, N.A. Yefimov. Elsevier, 2019. P. 313–321. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100543-9.00010-5
28. *Панин В.Е.* Основы физической мезомеханики // Физич. мезомеханика. 1998. № 1. С. 5–22.
29. *Yoshida S.* Comprehensive description of deformation and fracture of solids as wave dynamics // Mathematics and Mechanics of Solids. 2017. V. 22. № 5. P. 1094–1115. https://doi.org/10.1177/1081286515616859
30. *Bernard F., Paris S., Gaffet E.* Mechanical Activation as a New Method for SHS // Advances Sci. Technology. 2006. V. 45. P. 979–988. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ast.45.979
31. *Bolgaru K.A., Akulinkin A.A. and Kryukova O.G.* Effect of mechanical pre-activation on the nitriding of aluminum ferrosilicon in the combustion mode // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1459. P. 012009. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1459/1/012009
32. *Бевза В.Ф., Марукович Е.И., Груша В.П.* Формирование полых заготовок из чугуна с шаровидным графитом в условиях пристеночной кристаллизации // Литье и металлургия. 2009. Т. 3. С. 178–181.
33. *Свичкарь А.С., Шибеев Е.А., Гарибян Г.С., Еремин Е.Н.* Влияние предусадочного расширения на размерную точность отливок из высокопрочного чугуна // Вопр. материаловедения. 2019. Т. 3(99). С. 23–28. https://doi.org/10.22349/1994-6716-2019-99-3-23-28
34. *Walter A., Witt G., Platt S., Kleszczynski S.* Manufacturing and Properties of Spherical Iron Particles from a by-Product of the Steel Industry // Powders. 2023. Т. 2. P. 216–231. https://doi.org/10.3390/powders2020015
35. *Sydney Luk.* Surface Area, Density, and Porosity of Powders. Powder Metallurgy // ASM HANDBOOK. 2015. V. 7. https://doi.org/10.31399/asm.hb.v07.a0006107
36. *Homer E.R.* Modeling the Mechanical Behavior of Amorphous Metals by Shear Transformation Zone Dynamics // Thesis PhD, Massachusetts Institute of Technology. 2010. 110 p. https://core.ac.uk/download/pdf/4423294.pdf
37. *Choi S., Park S. and Baek E.R.* Development of Thermite Powder for Rail Joining with Recycled Iron Oxide and Aluminium Powder // J. Welding Joining. 2012. V. 30. № 5. P. 40–45. https://doi.org/10.5781/KWJS.2012.30.5.434
38. *Sakhvadze D., Gorbenko I., Jandieri G., Tsirekidze T., Shteinberg A.* Device of molten granulation for obtaining the powder materials for SHS // International Symposium SHS-XIII, 2015. Turkey. Antalya, 2015. P. 140–141.
39. *Джандиери Г.В., Сахвадзе Д.В., Гордезиани Г.А., Штейнберг А.С.* Повышение эффективности СВС-компактирования функционально-градиентных материалов системы Ti–B // Металлургия машиностроения. 2016. Т. 5. С. 20–26.
40. *Мырзахметов Б.А., Крупник Л.А., Султабаев А.Е., Токтамисова С.М.* Математическая модель работы струйного насоса в составе скважинной тандемной установки // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2019. № 8. С. 123–135. https://10.25018/0236-1493-2019-08-0-123-135

41. *Vostrikov A.V., Volkov A.M., Bakradze M.M.* Development and research of a new granular disk alloy VZh178P for advanced aviation GTE // Tsvetnye Metally. 2018. № 8. https://doi.org/10.17580/tsm.2018.08.11

42. *Панин В.Е., Панин А.В., Моисеенко Д.Д., Шляпин А.Д., Авраамов Ю.С., Кошкин В.И.* Физическая мезомеханика деформируемого твердого тела как многоуровневой системы. II. Явление взаимного проникания частиц разнородных твердых тел без нарушения сплошности под воздействием концентрированных потоков энергии // Физическая мезомеханика. 2006. Т. 9. № 4. С. 5–13.

43. *Джандиери Г.В., Сахвадзе Д.В., Захаров Г.В., Харати Р.Г.* Разработка и исследование СВС-технологии получения специальных поликомпонентных лигатур из отходов ферросплавного производства // Металлургия машиностроения. 2019. Т. 3. С. 40–43. URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=37651398

44. *Ключников Г.М., Ключников И.Г.* Устойчивая сверхпластическая деформация и теплообмен // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2015. Т. 8(3). С. 458–465. URL: https://appliedresearch.ru/ru/article/view?id=7127

45. *Nikishina M., Ivanova E., Tretyakova A., Mukhtorov L., and Atroshchenko Y.* Study of biological activity colloidal solutions of iron synthesized on the basis of aqueous cuff extract // Siberian Journal of Life Sciences and Agriculture. 2022. V. 14. № 6. P. 388–403. https://doi.org/10.12731/2658-6649-2022-14-6-388-403

# PHYSICAL AND TECHNOLOGICAL FEATURES OF MECHANOACTIVATION OF POWDER PARTICLES FORMED DURING HYDRO-VACUUM DISPERSION OF METALLIC MELTS

**G. V. Jandieri[1, 2, *], D. V. Sakhvadze[2], B. G. Saralidze[3], G. D. Sakhvadze[4]**

*[1]LEPL R. Dvali Institute of Machine Mechanics, Tbilisi, 0186 Georgia*

*[2]Metallurgical Engineering and Consulting Ltd, Tbilisi, 0109 Georgia*

*[3]LEPL Tavadze Institute of Materials Sciences and Metallurgy, Tbilisi, 0186 Georgia*

*[4]Metal Powder Ltd., Tbilisi, 0186 Georgia*

**e-mail: gigo.jandieri@gmail.com*

A study has been conducted on the hydro-vacuum dispersion process of metal melts using gray cast iron SCh20 (in Russian nomencluture; 3.3–3.5C, 1.4–2.4Si, 0.7–1Mn, <0.15S, <0.2P in wt %)—an analogue of GG20. It has been revealed that the main factor conditioning the mechanoactivation of formed particles is their solidification in a fibrous non-equilibrium structural-tensioned state. This state is achieved by flattening and asymmetric twistedness of droplets that are detached from the liquid metal in the disperser under volumetric impact of shock-pulsating waves of hydraulic discharge. The degree of particle activation was found to depend exponentially on their dispersion and specific surface area. These parameters determine the degree of asymmetry of shear deformations and the amount of accumulated energy. In turn, the size dispersion and specific surface are significantly influenced by physical and technological factors such as the specific flow rate and pressure of injected water, the thickness and the elevation angle of the hydro shell of the vacuum diffusion funnel, the diameter of the dispersed melt jet passed through it, and its superheating temperature. The control of these parameters makes it possible to smoothly adjust the key ratio “liquid metal: water” and set up the dispersion process with the highest possible degree of size dispersion and activation of the resulting powder.

*Keywords*: rarefaction shock waves, cavitation, shear mesobands, specific surface area, mechanoactivation

*ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2024, том 125, № 5, с. 556–564*

## СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

*УДК 539.25, 539.26, 620.22*

# СОСТАВ, МОРФОЛОГИЯ И СТРУКТУРА УЛЬТАДИСПЕРСНОЙ КОМПОЗИЦИИ ZnS–ZnO С ОКСИДАМИ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

**© 2024 г. Р. В. С. С. Н. Равикумар[a], Б. Р. Немаллапуди[b], С. Гундала[b], В. Ф. Марков[b, c], Л. Н. Маскаева[b, c], А. В. Ищенко[b], Л. Г. Скорняков[b, *], А. В. Чукин[b], И. С. Ковалев[b], Г. В. Зырянов[b, d]**

[a]*Факультет физики, Университет Ачарья Нагарджуна, Нагарджуна Нагар, 522510 Индия*

[b]*Уральский Федеральный Университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия*

[c]*Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России, ул. Мира, 22, Екатеринбург, 620062 Россия*

[d]*Институт органического синтеза УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской, 22/20, Екатеринбург, 620137 Россия*

**e-mail: sko111lev@gmail.com*

Поступила в редакцию 12.09.2023 г.
После доработки 28.12.2023 г.
Принята к публикации 10.01.2024 г.

Исследованы ультрадисперсные порошки ZnO–ZnS с добавками оксидов *d*-металлов: $V_2O_5$, MnO, $Fe_2O_3$, CoO, NiO, CuO. Легирование системы ZnO–ZnS *d*-металлами изменяет морфологию синтезированных порошков. Распределение частиц по размерам подчиняется логнормальному закону. Добавка оксидов *d*-металлов при синтезе композитов ZnO–ZnS смещает центр распределения частиц по размерам в сторону больших размеров. Наиболее вероятный размер частиц в образцах, легированных железом и кобальтом (530 нм), превышает размер частиц нелегированного образца (320 нм) более чем в 1.6 раза. Во всех синтезированных порошках обнаружен избыток кислорода. Содержание цинка, серы и кислорода в нелегированных ZnO–ZnS составляет 48.0, 12.8 и 39.2 ат.% соответственно. Синтез композиции ZnO–ZnS совместно с оксидами переходных металлов не изменяет гексагональную и кубическую симметрию сульфида и гексагональную симметрию оксида цинка. Присутствие железа приводит к увеличению областей когерентного рассеяния кубической фазы ZnS.

*Ключевые слова*: состав, морфология, структура, композиция, ZnS, ZnO, переходные металлы

**DOI:** 10.31857/S0015323024050088, **EDN:** XWUUBO

## ВВЕДЕНИЕ

Сульфид и оксид цинка относятся к классу полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$. У сульфида цинка наиболее распространены две кристаллические модификации: кубическая – сфалерит и гексагональная – вюрцит. Постоянные решётки сфалерита $a = 5.410$ Å, вюрцита $a = 3.822$ Å; $c = 6.26$ Å [1]. В обеих кристаллических решетках ближайшие соседи располагаются в вершинах тетраэдра. Однако ширина запрещённой зоны для прямых разрешенных переходов при комнатной температуре для кубической фазы составляет около 3.66 эВ, а для гексагональной – 3.78 эВ. [1]. Основные применения сульфида цинка относятся к оптике, люминесценции и катализу [2–4]. Расчеты [2] показали, что атомы переходных металлов могут быть внедрены в кристалл ZnS с небольшой деформацией решетки. При этом примеси Cu и Ni формируют пустые состояния в запрещенной зоне, что создает предпосылки расширения области фоточувствительности ZnS в длинноволновую область спектра, а также усиление фотокаталитической активности в видимом свете при получении водорода. [5, 6]. Эти расчеты хорошо согласуются с результатами легирования ZnS медью, приведенными в [7].

Оксид цинка кристаллизуется в двух основных формах: гексагональной – вюрците и кубической – цинковой обманке. Структура вюрцита наиболее стабильна в условиях окружающей среды и, следовательно, наиболее распространена. Постоянные решетки гексагональной фазы равны $a$ = 3.25 Å и $c$ = 5.2 Å, их отношение $c/a$=1.60 близко к идеальному значению для гексагональной ячейки, $c/a$ = 1.633 [8]. Структура цинковой обманки метастабильна и может быть реализована только в случае гетероэпитаксии на подложке с кубической структурой [9]. Ширина запрещённой зоны кристаллов ZnO гексагональной сингонии при комнатной температуре составляет 3.35 эВ [1].

Для образцов пленок оксида цинка, отожженных в течение суток при температурах 300 и 1200°C, получены значения ширины запрещенной зоны 3.33 и 3.19 эВ соответственно [10]. Эти значения меньше приведенных в [1], но также достаточно велики и лежат на краю видимой области спектра.

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Среди полупроводников оксид и сульфид цинка обычно считаются одними из наиболее перспективных фотокатализаторов из-за их нетоксичности и физической стабильности. Однако основным препятствием для широкого использования ZnO и ZnS в качестве фотокатализаторов является то, что из-за-свойственной им большой ширины запрещенной зоны они активны только в ультрафиолетовой области спектра. Легирование обсуждаемых соединений переходными металлами (V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu), создающими энергетические уровни в запрещенной зоне, позволяет расширить спектр фоточувствительности и, соответственно, фотокаталитической активности ZnO и ZnS. Область спектральной чувствительности в таком случае, естественно, зависит от легирующего металла. [11].

В последние годы возникло новое направление исследований вышеуказанных материалов. В попытке объединить превосходные свойства ZnO и ZnS предложены различные типы нанокомпозитных и гетероструктурных материалов ZnO–ZnS [12–17]. Использование нанокомпозиций является одним из решений основной проблемы – увеличения коэффициента использования падающего на фотокатализатор ZnO–ZnS-излучения. В данной работе исследуется возможность низкотемпературного легирования порошковых композиций ZnO и ZnS ионами переходных металлов (V, Mn, Fe, Co, Ni и Cu). В цитированных выше работах по синтезу нанокомпозиций использовались технологии с применением агрессивных сложных химических соединений. В настоящей работе для восстановления переходных металлов из порошка используется водно-этанольный раствор. Согласно литературным данным, эффект восстановления металлов этанолом наблюдался только на следующих оксидах: ZnO [18], NiO [19], $Fe_2O_3$, $Fe_3O_4$ [20], CuO [21], $Co_3O_4$,CoO [22]. Мы дополнили этот список оксидом ванадия $V_2O_5$. Кроме того, использование композиции сульфида и оксида цинка в соотношении 1:1 позволяет как расширить область спектральной чувствительности, так и увеличить (за счет ZnO) вероятность вхождения в композицию кислорода. Учитывая вышеизложенное, целью настоящей работы являлось установление возможности низкотемпературного легирования ультрадисперсных композиций ZnS–ZnO переходными металлами через исследование состава, морфологии и структуры композиций.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

**Процедура синтеза.** Все химические реактивы, использовавшиеся для синтеза нанокомпозитов ZnO–ZnS, а также оксиды переходных металлов и этанол имели аналитическую чистоту не менее 99%. Как синтез нанокомпозиции, так и поверхностное легирование проводили в матричном растворе этанола в воде при соотношении их объемов 1:1. При этом сила поверхностного натяжения относительно водного раствора уменьшалась в три раза с 0.72 до 0.25 Н/м [23, 24]. Такое уменьшение способствовало лучшей смачиваемости поверхности твердой фазы, проникновению раствора в промежутки между частицами и увеличению площади контакта жидкости с твердой фазой. Смешивание компонентов проводили при температуре раствора 80°C – близкой к максимально возможной для жидкой фазы данного состава при атмосферном давлении. Имеются экспериментальные данные, указывающие на то, что при увеличении температуры от комнатной до 80°C как для чистых воды и этанола, так и для их смесей, вязкость уменьшается примерно в три раза [25]. Этот фактор, наряду с отмеченным выше уменьшением сил поверхностного натяжения, также способствовал легированию поверхностных слоев твердой фазы.

Непрореагировавшие компоненты раствора удаляли фильтрованием и промывкой деионизированной водой (3 раза) и этанолом (3 раза). После этого осадок центрифугировали при 10 000 об/мин в течение 30 мин. Осевший порошок собирали и сушили при температуре 120°C в течение 2 ч.

В итоге были синтезированы семь образцов, которые обозначены как ZnO–ZnS, ZnO–ZnS@$V_2O_5$, ZnO–ZnS@MnO, ZnO–ZnS@$Fe_2O_3$, ZnO–ZnS@CoO, ZnO–ZnS@NiO и ZnO–ZnS@CuO.

**Установки и методы определения характеристик.** Структура, морфология и элементный химический состав полученных порошков изучали на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMU при ускоряющем напряжении 10 кВ. Принимая во внимание, что определение методом энергодисперсионной спектрометрии (ЭДС) легких элементов, в частности кислорода, может быть связано со значительной погрешностью, данные по ним следует считать ориентировочными.

Рентгеновские дифрактограммы (РД) регистрировали на дифрактометре X'Expert PROMPD с излучением Cu$K_\alpha$ в геометрии Брэгга–Брентано и β-фильтром (Ni) во вторичном пучке. Для регистрации рентгеновских спектров прибор оснащен твердотельным детектором с активной областью 3.347°. Измерения проводили при комнатной температуре. Угол 2θ изменяли от 10° до 90° с шагом 0.053°. Время на один шаг составляло 200 с. Определение фазового состава, размера кристаллитов и параметров решеток проводили с использованием метода полнопрофильного анализа Ритвельда и кристаллографических баз данных PDF-2 ICDD. Рентгенограммы были обработаны с использованием программного обеспечения Panalytical X'Expert High Score Plus.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1. приведены микрофотографии чистых и легированных композиций ZnO–ZnS, полученные на сканирующем электронном микроскопе.

Видно, что синтезированные композиции представляют собой скопления крупных агрегатов, образованных из более мелких частиц нерегулярной формы. При этом можно отметить тенденцию к преобладанию конгломератов большего размера для легированных композиций. Композиты, имеющие более плотную структуру, синтезировались с использованием добавок оксидов меди, железа и никеля. Для них средние размеры конгломератов достигали 2.1 мкм в диаметре.

Исследование функций плотности вероятности образования кристаллов разного размера показало, что функции распределения для большинства легирующих элементов являются одновершинными. Во всех случаях функции распределения имеют вид близкий к логнормальному [26, 27] (рис. 2).

Наибольшее отклонение от логнормального распределения было обнаружено для образца ZnO–ZnS@CuO. В этом случае удовлетворитель-

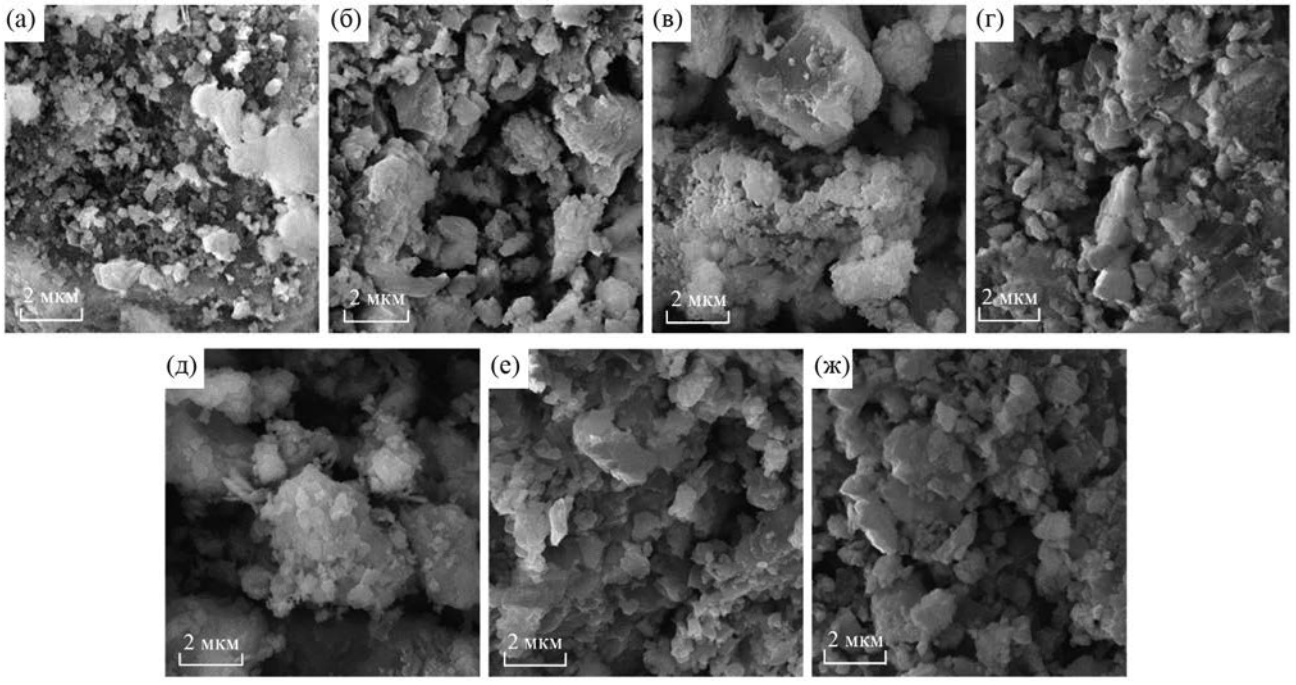


**Рис. 1.** Микрофотографии чистых ультрадисперсных порошков ZnO–ZnS (а) и порошков, синтезированных с добавками оксидов $V_2O_5$ (б), MnO (в), $Fe_2O_3$ (г), CoO (д), NiO (е) и CuO (ж).

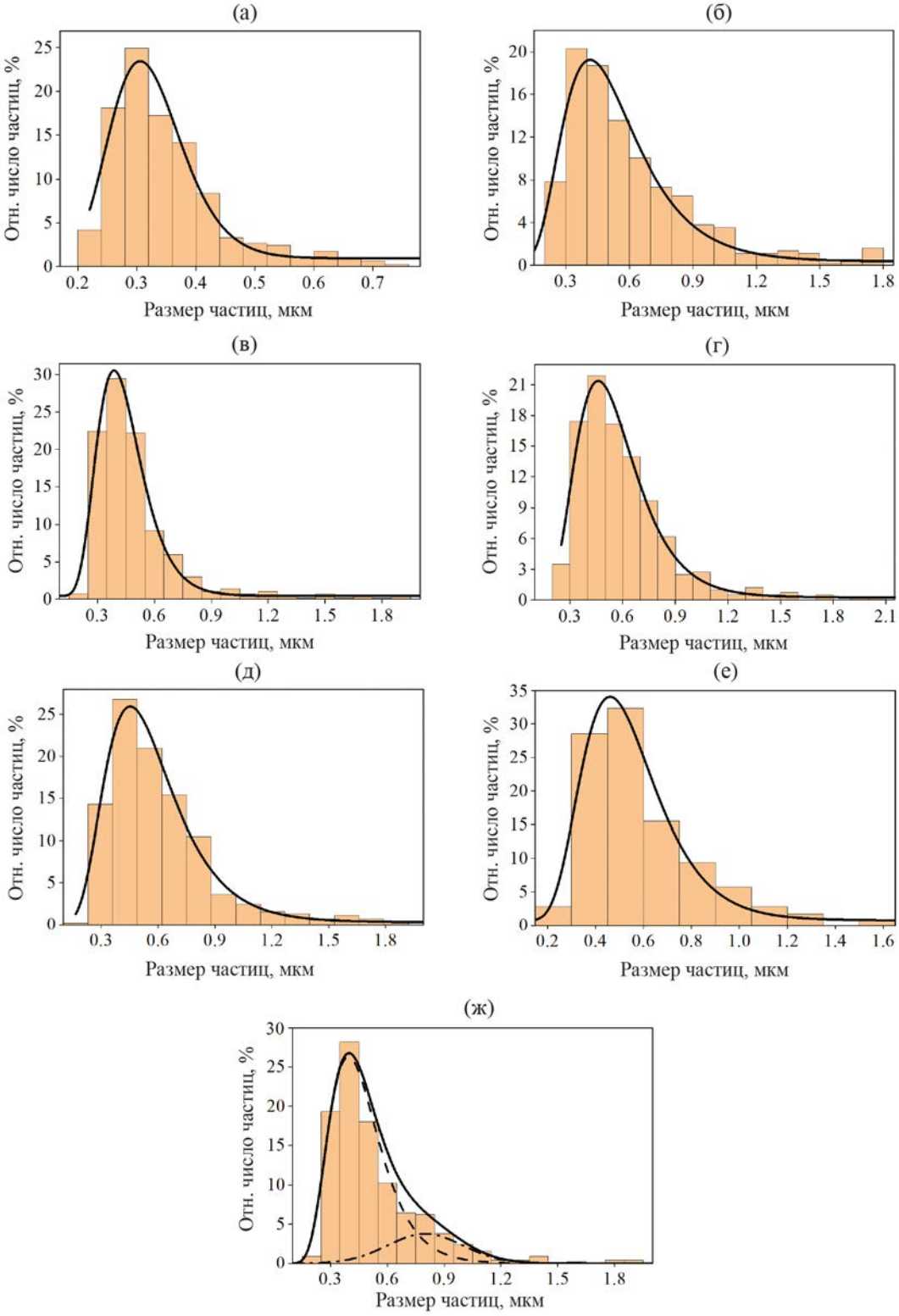


**Рис. 2.** Распределение частиц по размерам в порошках ZnO–ZnS, синтезированных без примеси (а) и с оксидами $V_2O_5$ (б), MnO (в), $Fe_2O_3$(г), CoO (д), NiO (е) и CuO (ж). Столбчатые диаграммы – экспериментальные гистограммы, сплошная линия – аппроксимирующая кривая в виде логнормального распределения. Для CuO (ж) штриховая линия – логнормальная зависимость; штрихпунктирная – гауссово распределение; сплошная линия – суммарная кривая.

ное согласие с экспериментом было достигнуто только в предположении, что полученные экспериментальные данные могут быть описаны суммой двух функций. Основной максимум подчиняется логнормальной зависимости (штриховая линия), а второй соответствует гауссовому распределению (штрихпунктирная линия).

Учитывая, что максимум гауссова распределения приходится на размер частиц, в два раза превышающий размер частиц, соответствующий максимуму логнормального распределения, весьма вероятно, что функция Гаусса описывает распределение по размерам агрегатов, состоящих из двух частиц. Незначительные отклонения от логнормального распределения также наблюдаются для размеров, близких к трем средним размерам моночастиц.

Известно [26, 27], что логнормальное распределение возникает, когда имеет место мультипликативный эффект, и результат предыдущего действия изменяет систему (в нашем случае кристалл) и отличается от последующего действия. В то же время появление дополнительной “нормальной” области, наблюдаемое в образце, синтезированном с оксидом меди, вероятно, указывает на то, что наряду с ростом кристаллитов происходит также их агрегация. Более того, основываясь на результатах, показанных на рис. 2, можно с уверенностью утверждать, что в случае оксида меди наиболее вероятным представляется срастание (слипание) двух кристаллитов. Результаты анализа распределений представлены во второй колонке табл. 1.

Содержание основных элементов (Zn, S, O) и металла (V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) в свежеосажденных композициях определяли с помощью локальной энергодисперсионной спектрометрии. Результаты представлены в 3–6 колонках табл. 1. Элементный анализ показывает, что среднее содержание цинка, серы и кислорода в частицах ZnO–ZnS составляет 48.9, 12.3 и 38.7 ат.% соответственно. Эти результаты позволяют предположить возможность определенной нестехиометрии синтезированных соединений.

Содержание переходных элементов в соединениях колеблется от величин, близких к пределу обнаружения для Ni, до 0.3 ат.% для железа и 0.6 ат.% для меди. Для остальных переходных элементов содержание не превышают 0.1 ат.%. В столбце 7 приведены справочные значения ионных радиусов, выраженные в пикометрах. Данные приведены для валентностей переходных элементов в исследованных оксидах. В строке ZnO–ZnS табл. 1 указан ионный радиус $Zn^{2+}$. Для ванадия и никеля в столбце 7 указаны интервалы значений ионных радиусов при различных координационных числах.

Даже самые высокие концентрации легирующих элементов, полученные в настоящей работе, значительно меньше данных, приводимых в литературе для высокотемпературного легирования ZnS и ZnO. Так, для железа в сульфиде цинка наблюдались концентрации до 8 ат.% [28], в оксиде – 10 ат.% [29]. Приведенные в литературе значения содержания меди в сульфиде цинка доходили до 3 ат.% [30], а в оксиде – до 6 ат.% [31]. Таким образом, максимальное влияние на содержание примесей переходных металлов наблюдалось для меди и железа, которые однозначно имеют малые ионные радиусы. Однако содержание ванадия, имеющего наименьший ионный радиус из исследованного ряда переходных элементов (табл. 1), оказалось значительно меньше, чем для Cu и Fe, что отмечалось и ранее другими исследователями [32, 33] при легировании им как ZnS, так и ZnO.

Как видно из таблицы, составы композиций достаточно близки между собой, что говорит о слабом влиянии на содержание основных элементов введенных добавок.

Полученные низкие значения содержания легирующих элементов отвечают вполне обосно-

**Таблица 1.** Средний размер частиц, результаты ЭДС, ат.%, и ионные радиусы металлов

| Образец | Средний размерчастиц, мкм | Zn, ат.% | S, ат.% | O, ат.% | Me, ат.% | $R_{ион}$, пм |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| ZnO–ZnS | 0.32 | 48.0 | 12.8 | 39.2 | 0.0 | 83 |
| ZnO–ZnS@$V_2O_5$ | 0.49 | 48.3 | 11.0 | 40.6 | 0.1 | 50–68 |
| ZnO–ZnS@MnO | 0.42 | 48.6 | 12.1 | 39.2 | 0.1 | 81 |
| ZnO–ZnS@$Fe_2O_3$ | 0.53 | 49.4 | 15.1 | 35.2 | 0.3 | 67 |
| ZnO–ZnS@CoO | 0.53 | 49.2 | 11.5 | 39.2 | 0.1 | 82 |
| ZnO–ZnS@NiO | 0.51 | 49.2 | 11.1 | 39.7 | <0.1 | 69–83 |
| ZnO–ZnS@CuO | 0.43 | 49.7 | 12.2 | 37.5 | 0.6 | 71 |

ванному предположению, что в использованном относительно низкотемпературном процессе возможно легирование только приповерхностных слоев частиц. Однако не исключено и влияние недостаточно высокого ускоряющего напряжения в 10 кВ, применявшегося при измерениях.

**Анализ кристаллической структуры.** Рентгеновские дифрактограммы (РД) образцов представлены на рис. 3, а результаты обработки РД – в табл. 2.

Основную массу всех исследованных образцов составляет кубическая фаза ZnS (сфалерит). Ее содержание в исходном образце ZnO–ZnS составляет 66 мас.%. Минимальные изменения (на один процент) наблюдались при легировании никелем (67 мас.%) и медью (65 мас.%). При легировании кобальтом массовая доля сфалерита уменьшалась уже на 3 мас.%, т.е. до 63 мас.%. Марганец и железо максимально снижали долю кубической фазы до 55 и 50 мас.% соответственно. Присутствие же ванадия в виде $V_2O_5$ резко повышало ее до 76 мас.%.

Гексагональная фаза ZnO (цинкит) по массовому содержанию занимает второе место, достигая 45 мас.%, в образце ZnS–ZnO@$Fe_2O_3$. Минимальное же ее содержание составляет 22 мас.% (при соосаждении с $V_2O_5$). Содержание цинкита в нелегированном ZnO–ZnS составляет 28 мас.%. Отметим, что, несмотря на введение в систему оксидов переходных металлов, во всех образцах за исключением легированного CuO (см. табл. 1) какой-либо кристаллической фазы

**Таблица 2.** Параметры решетки, область когерентного рассеяния (ОКР) и содержание основных фаз в массовых процентах ($x$) в образцах ZnO–ZnS, синтезированных с оксидами $d$-элементов

| Образцы и фазы | $a$, Å | $c$, Å | $V$, Å$^3$ | ОКР, нм | $x$, мас.% |
|---|---|---|---|---|---|
| ZnS–ZnO | | | | | |
| Вюрцит (гекс. $P6_3mc$) | 3.81(8) | 6.24(9) | 78.2 | <2 | 6 |
| Цинкит (гекс. $P6_3mc$) | 3.251(5) | 5.210(6) | 47.7 | 18 | 28 |
| Сфалерит (куб. $F\bar{4}3m$) | 5.35(2) | | 153.5 | 3 | 66 |
| ZnS–ZnO@$V_2O_5$ | | | | | |
| Вюрцит (гекс. $P6_3mc$) | 3.83(8) | 6.25(9) | 79.4 | <2 | 2 |
| Цинкит (гекс. $P6_3mc$) | 3.250(5) | 5.212(6) | 47.7 | 16 | 22 |
| Сфалерит (куб. $F\bar{4}3m$) | 5.34(2) | | 152.4 | 2.5 | 76 |
| ZnS–ZnO@MnO | | | | | |
| Вюрцит (гекс. $P6_3mc$) | 3.83(6) | 6.25(8) | 79.4 | <2 | 4 |
| Цинкит (гекс. $P6_3mc$) | 3.251(3) | 5.208(4) | 47.7 | 28 | 41 |
| Сфалерит (куб. $F\bar{4}3m$) | 5.36(2) | | 154.0 | 3 | 55 |
| ZnS–ZnO@$Fe_2O_3$ | | | | | |
| Вюрцит (гекс. $P6_3mc$) | 3.81(9) | 6.23(8) | 78.4 | <2 | 5 |
| Цинкит (гекс. $P6_3mc$) | 3.252(4) | 5.210(4) | 47.7 | 45 | 45 |
| Сфалерит (куб. $F\bar{4}3m$) | 5.36(2) | | 154.4 | 3.2 | 50 |
| ZnS–ZnO@CoO | | | | | |
| Вюрцит (гекс. $P6_3mc$) | 3.84(5) | 6.25(5) | 80.0 | <2 | 3 |
| Цинкит (гекс. $P6_3mc$) | 3.252(3) | 5.209(3) | 47.7 | 25 | 34 |
| Сфалерит (куб. $F\bar{4}3m$) | 5.36(2) | | 153.6 | 2.5 | 63 |
| ZnS–ZnO@NiO | | | | | |
| Вюрцит (гекс. $P6_3mc$) | 3.83(7) | 6.26(7) | 79.6 | <2 | 6 |
| Цинкит (гекс. $P6_3mc$) | 3.253(3) | 5.211(3) | 47.7 | 24 | 26 |
| Сфалерит (куб. $F\bar{4}3m$ | 5.34(3) | | 152.5 | 2.4 | 67 |
| ZnS–ZnO@CuO | | | | | |
| Вюрцит (гекс. $P6_3mc$) | 3.81(6) | 6.26(5) | 78.6 | <2 | 6 |
| Цинкит (гекс. $P6_3mc$) | 3.250(2) | 5.208(3) | 47.6 | 24 | 29 |
| Сфалерит (куб. $F\bar{4}3m$) | 5.35(3) | | 152.7 | 2.7 | 65 |

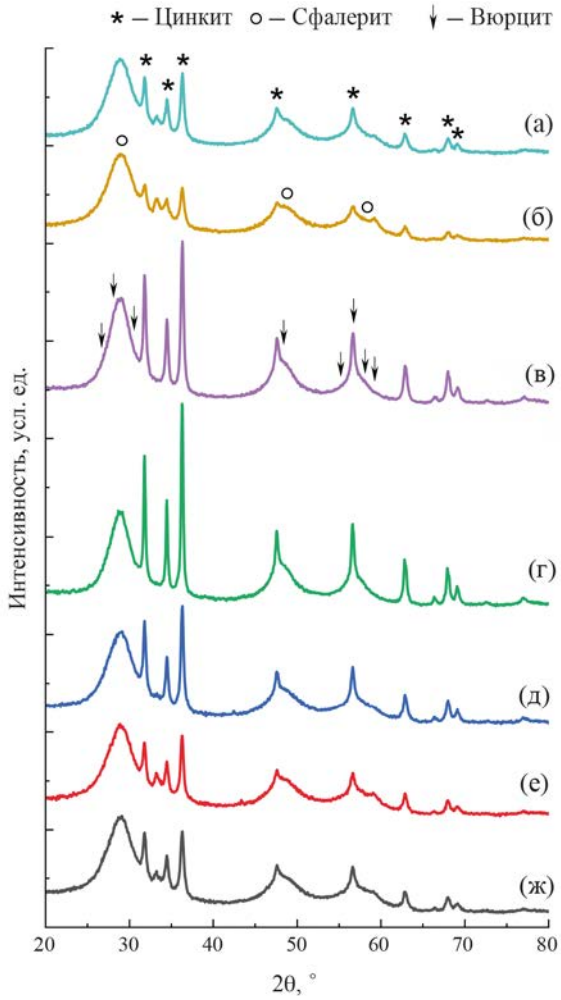


**Рис. 3.** Дифрактограммы порошков ZnO–ZnS (а), синтезированных с оксидами $V_2O_5$ (б), MnO (в), $Fe_2O_3$ (г), CoO (д), NiO (е) и CuO (ж).

легирующих компонентов в исследованных образцах не обнаружено.

Минимальную массовую долю составляет гексагональная фаза ZnS. Ее максимальное содержание (6 мас.%) наблюдалось в нелегированном ZnO–ZnS, а также в ZnS–ZnO@NiO и ZnS–ZnO@CuO. При легировании $V_2O_5$ ее содержание достигает абсолютного минимума в 2 мас.%. Доля вюрцита в остальных образцах лежит в пределах 3–5 мас.%.

Полученные результаты показывают, что поверхностные процессы могут приводить к перестройке внутренней структуры малых областей кристаллической фазы (кристаллитов) даже при низких (до 120°C) температурах.

Фазовый состав всех композиций и параметры кристаллической решетки всех фаз представлены в табл. 2. Там же представлены средние значения размеров кристаллитов, определенные методом Уильямсона–Холла. Среднее значение ОКР исходного образца ZnO–ZnS составляло 18 нм, оно уменьшалось до 16 нм при легировании $V_2O_5$, увеличивалось до 24–25 нм при легировании CuO, NiO и CoO и резко возрастало до 45 нм при соосаждении с $Fe_2O_3$.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что совместное осаждение композиции ZnO–ZnS с оксидами переходных металлов в водно-этанольном матричном растворе позволяет измененить состояния поверхности микрокристаллов исходной композиции ZnO–ZnS. Изменения по всей вероятности вызваны осаждением металлов, входящих в “легирующие” оксиды, на поверхности кристаллитов. Такой процесс становится возможным в растворе, содержащем этанол, который действует на оксиды металлов как восстановитель.

2. Средние размеры частиц осадков во всех системах с добавками суспензий оксидов металлов значительно больше, чем для ZnO–ZnS.

3. Распределения частиц по размерам во всех исследованных порошках не подчиняются нормальному закону, а носят вид логнормальной функции. Это может свидетельствовать о том, что имеет место мультипликативный эффект, что подтверждает изменение состояния поверхности в результате осаждения переходных элементов.

4. Процедура получения ZnO и введение в раствор суспензии оксидов металлов не изменяет тип симметрии кристаллической решетки ZnO (гекс., $P6_3mc$). В случае ZnS также сохраняется симметрия решетки. Однако все примеси за исключением железа приводят к уменьшению области когерентного рассеяния рентгеновского излучения. Присутствие железа увеличивает область когерентного рассеяния кубической фазы ZnS на 6.7%. Сохранение симметрии решеток указывает на приповерхностное расположение легирующих металлов в кристаллах, что также подтверждается незначительной долей атомов легирующих металлов в сравнении с имеющимися в литературе соответствующими данными по высокотемпературному легированию.

5. Полученные результаты позволяют надеяться на то, что исследованный метод поверхностного легирования может составить достойную конкуренцию методу ионной имплантации ZnO и ZnS переходными металлами.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ: проект FEUZ-2023-0014.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Sze S.M., Ng K.K.* Physics of semiconductor devices, third edition. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2007. 815 p.
2. *Kurnia F., Hart J.N.* Band-gap control of zinc sulfide: Towards an efficient visible-light-sensitive photocatalyst // Chem.Phys. Chem. 2015. V. 16. P. 2397–2402.
3. *Воронкова Е.М., Гречушников Б.Н., Дистлер Г.Н., Петров Н.П.* Оптические материалы для инфракрасной техники. М.: Наука, 1965. 336 с.
4. *Shionoya S., Yen W.M., Yamamoto H.* Phosphor handbook. 2nd ed. CRC Press, 2007. 1055 p.
5. *Kudo A., Sekizawa M.* Photocatalytic $H_2$ evolution under visible light irradiationon $Zn_{1-x}Cu_xS$ solid solution // Catal. Lett. 1999. V. 58. P. 241–243.
6. *Kudo A., Sekizawa M.* Photocatalytic $H_2$ evolution under visible light irradiation on Ni-doped ZnS photocatalyst //Chem. Commun. 2000. V. 15. P. 1371–1372.
7. *Yan H., Li Y., Guo Y., Song Q., Chen Y.Y.* Ferromagnetic properties of Cu-doped ZnS: A density functional theory study // Physica B. 2011. V. 406. P. 545–547.
8. *Fierro J.L.* Metal oxides: chemistry & applications. CRC Press, 2006. 182 p.
9. *Morkoç H., Özgur Ü.* Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology // WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, 2009. 485 p.
10. *Kamarulzaman N., Kasim M.F., Rusdi R.* Band gap narrowing and widening of ZnO nanostructures and doped materials // Nanoscale Res. Lett. 2015. V. 10. P. 346–350.
11. *Kezhen Q., Xiaohan X.X., Amir Z.A., Li M., Wang Q., Liu Shu-yuan, Lin H., Wang G.* Transition metal doped ZnO nanoparticles with enhanced photocatalytic and antibacterial performances: Experimental and DFT studies //Ceram. Int. 2020. V. 46. № 2. P. 1494–1502.
12. *Sundararajan M., Sakthivel P., Fernandez A.C.* Structural, optical and electrical properties of ZnO–ZnS nanocomposites prepared by simple hydrothermal method // J. Alloys Compd. 2018. V. 768. P. 553–562.
13. *Verma P., Pandey A.C., Bhargava R.N.* Synthesis and characterization: zinc oxide-sulfide nanocomposites // Phys. B Condens. Matter. 2009. V. 404. P. 3894–3897.
14. *Wu D., Jiang Y., Yuan Y., Wu J., Jiang K.* ZnO-ZnS heterostructures with enhanced optical and photocatalytic properties // J. Nanoparticle Res. 2011. V. 13. P. 2875–2886.
15. *Li F., Jiang Y., Hu L., Liu L., Li Z., Huang X.* Structural and luminescent properties of ZnO nanorods and ZnO/ZnS nanocomposites // J. Alloys Compd. 2009. V. 474. P. 531–535.
16. *Zahiri M., Shafiee M.S., Arabi A.M.* Combustion synthesis of ZnO/ZnS nanocomposite phosphors // J. Fluoresc. 2019. V. 29. P. 1227–1239.
17. *Hitkari G., Singh S., Pandey G.* Photoluminescence behavior and visible light photocatalytic activity of ZnO, ZnO/ZnS and ZnO/ZnS/$\alpha$-$Fe_2O_3$ nanocomposites // Trans. Nonferrous Met. Soc. China English Ed. 2018. V. 28. P. 1386–1396.
18. *Amaliyah N., Mukasa Sh., Nomura Sh., Toyota H., Kitamae T.* Plasma in-liquid method for reduction of zinc oxide in zinc nanoparticle synthesis // Mater. Res. Express. 2015. V. 2. P. 025004.
19. *Coskun F., Cetinkaya S., Eroglu S.* Reduction of nickel oxide with ethanol // JOM. 2017. V. 69. P. 987–992.
20. *Rosmaninho M.G., Moura F.C.C., Souza L.R., Nogueir R.K., Gomes G.M, Nascimento J.S., Pereira M.C., Fabris J.D., Ardisson J.D., Nazzarro M.S., Sapag K., Araújo M.H., Lago R.M.* Investigation of iron oxide reduction by ethanol as a potential route to produce hydrogen // Applied Catalysis B: Environmental. 2012. V. 115–116. P. 45–52.
21. *Satta A., Shamiryan D., Baklanov M., Whelan C., Toan L.Q., Beyer G.P., Vantomme A., Maex K.* The removal of copper oxides by ethyl alcohol monitored in situ by spectroscopic ellipsometry // J. Electrochem. Soc. 2003. V. 150. P. G300.
22. *Cetinkaya S., Eroglu S.* Synthesis of cobalt powder by reduction of cobalt oxide with ethanol // JOM. 2018. V. 70. P. 2237–2242.
23. *Khattab I.S., Bandarkar F., Fakhree M.A.A., Jouyban A.* Density, viscosity, and surface tension of water+ethanol mixtures from 293 to 323 K // Korean J. Chem. Eng. 2012. V. 29. P. 812–817.
24. *Vazquez G., Alvarez E., Navaza J.M.* Surface tension of alcohol + water from 20 to 50°C // J. Chem. Eng. Data. 1995. V. 40. P. 611–614.
25. *Григорьев И.С., Мейлихов Е.З.* Физические величины: справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
26. *Limpert E., Stahel W.A., Abbt M.* Log-normal distributions across the sciences: keys and clues // Bioscience. 2001. V. 51. P. 341–352.
27. *Holgate P.* The lognormal characteristic function // Commun. Stat.– Theory Methods. 1989. V. 18. P. 4539–4548.
28. *Anthony J.W., Bideaux R.A., Bladh K.W., Nichol M.C.,* Handbook of Mineralogy // Mineralogical Society of America, Chantilly, VA 20151–1110, USA. Режим доступа: http://www.handbookofmineralogy.org/.
29. *Rosowska J., Kaszewski J., Witkowski B.S., Wachnicki Ł., Wolska A., Klepka M.T., Grabias A., Kuryliszyn-Kudelska I., Godlewski M.* ZnO: Fe nanoparticles with Fe fraction up to 10% mol – growth and characterization // J. Lumin. 2023. V. 263. A.N. 119944.
30. *Kalirajan K., Harikengaram S., Velusubhash S., Murugesan R.* Fabrication and characterization studies of capped $Cu^{2+}$ion doped ZnS nanoparticles // Int. J. Appl. Res. 2015. V. 1. P. 647–649.
31. *Joshi B.C., Chaudhri A.K.* Sol-gel-derived Cu-doped ZnO thin films for optoelectronic applications // ACS Omega. 2022. V. 7. P. 21877–21881.

32. *Mrabet S., Ihzaz N., Alshammari M., Khlifi N., Ba M., Bessadok M.N., Mejri I.H., El Mir L.* Structural, optical, and magnetic properties of V-doped ZnO nanoparticles and the onset of ferromagnetic order // J. Alloys Compd. 2022. V. 920. A.N. 165920.

33. *Poornaprakash B., Puneetha P., Sangaraju S., Young J.Y., Bandar A.A., Dong-Yeon L., Ramu S., Kim Y.L.* Hydrogen evolution properties: Cr doping and V co-doping effect of ZnS nanoparticles // Mater. Lett. 2023. V. 340. A.N. 134186.

# COMPOSITION, MORPHOLOGY, AND STRUCTURE OF ULTRAFINE ZnS-ZnO POWDERS ALLOYES WITH TRANSITION METAL OXIDES

**R. V. S. S. N. Ravikumar[1], B. R. Nemallapudi[2], S. Gundala[2], V. F. Markov[2, 3], L. N. Maskaeva[2, 3], A. V. Ishchenko[2], L. G. Skornyakov[2, *], A. V. Chukin[2], I. S. Kovalev[2], G. V. Zyryanov[2, 4]**

*[1]Department of Physics, Acharya Nagarjuna University, Nagarjuna Nagar, 522510 India*

*[2]Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620002 Russia*

*[3]Ural Institute of the State Fire Service of the Ministry of Emergency Situations of Russia, Ekaterinburg, 620062 Russia*

*[4]Institute of Organic Synthesis, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia*

**e-mail: sko111lev@gmail.com*

Ultrafine ZnO–ZnS powders with additions of *d*-metal oxides additions, namely, $V_2O_5$, MnO, $Fe_2O_3$, CoO, NiO, CuO are studied. The alloying the ZnO–ZnS system with *d*-metals changes the morphology of the synthesized powders. The particle size distribution obeys the lognormal law. The addition of *d*-metal oxide upon the synthesis of ZnO–ZnS composites shifts the maximum of the particle-size distribution to the larger sizes. The most probable particle size for samples alloyed with iron and cobalt (530 nm) exceeds that of unalloyed sample (320 nm) by more than 1.6 times. All the synthesized samples are found to be characterized by excess oxygen. The zinc, sulfur and oxygen contents in the unalloyed ZnO–ZnS compositions is 48.0, 12.8 and 39.2 at%, respectively. The synthesis of the ZnO–ZnS composition together with transition metal oxides does not change the hexagonal and cubic symmetry of the sulfide and hexagonal symmetry of zinc oxide. The presence of iron leads to an increase in the coherent domain size of the cubic ZnS phase.

*Keywords*: composition, morphology, structure, compound, ZnS, ZnO, transition metals

*ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2024, том 125, № 5, с. 565–578*

## СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

*УДК 539.219.3*

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА СО СТАЛЬЮ 316L, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ПОСЛОЙНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ

**© 2024 г. И. Е. Бойцов[a], А. В. Бучирин[a], И. П. Максимкин[a], И. Л. Малков[a], Р. К. Мусяев[a], Е. В. Шевнин[a], А. А. Юхимчук[a, *], А. В. Ялышева[a], С. В. Шотин[b], А. В. Пискунов[b], А. В. Семенычева[b, **], М. Ю. Грязнов[b], В. Н. Чувильдеев[b]**

[a]*Российский Федеральный Ядерный Центр – Всероссийский Научно-Исследовательский Институт Экспериментальной Физики, пр. Мира, 37, Саров, Нижегородская область, 607188 Россия*

[b]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия*

**e-mail: arkad@triton.vniief.ru*

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

Поступила в редакцию 31.10.2023 г.
После доработки 20.12.2023 г.
Принята к публикации 22.12.2023 г.

Исследовано влияние водорода на структуру и физико-механические свойства аустенитной нержавеющей стали 316L (в мас.% 67.5Fe, 17.7Cr, 10.6Ni, 2.6Mo, 1.2Mn, 0.4Si), изготовленной с помощью метода послойного лазерного сплавления (ПЛС). Определены кинетические параметры взаимодействия водорода со сталью 316L-ПЛС при температурах в диапазоне от 300°C до 700°C. Показано, что в температурном диапазоне от 20°C до 600 °C наиболее чувствительными к влиянию водорода являются характеристики пластичности. Их максимальное снижение, вызванное воздействием водорода при 600°C, не превысило 30%, при этом такие характеристики, как относительное удлинение после разрыва, и относительное сужение после разрыва остаются на достаточно высоком уровне. Снижение прочностных характеристик наблюдается только при температуре 600°C и не превышает 10%. Длительное термическое воздействие и происходящие при этом структурные изменения на кинетические параметры взаимодействия водорода со сталью 316L-ПЛС влияния не оказывают. Растворимость водорода в сталях 316L-ПЛС и 12Х18Н10Т, изготовленных по “традиционной” технологии, практически одинакова.

*Ключевые слова*: аддитивные технологии, послойное лазерное сплавление, сталь 316L, механические свойства, водородопроницаемость, растворимость водорода, структура

**DOI:** 10.31857/S0015323024050091, **EDN:** XWNXOV

## 1. ВВЕДЕНИЕ

При взаимодействии конструкционных материалов (КМ) с водородом их механические свойства могут ухудшаться вследствие водородного охрупчивания [1].

Интерес к проблеме влияния водорода на механические свойства КМ связан с возрастающими требованиями к надежности эксплуатации оборудования, работающего с водородосодержащими средами в различных отраслях промышленности [2–6]. Несмотря на многолетние исследования водородного охрупчивания (ВО) КМ, механизмы влияния водорода на механические свойства КМ до конца не выяснены [1, 7–10]. Таким образом, для выбора КМ, работающих в водородосодержащих средах, как правило, требуется проведение испытаний этих КМ в условиях, максимально приближенных к эксплуатационным.

В результате многолетних исследований влияния водорода на свойства КМ было установлено, что относительно устойчивыми к ВО являются нержавеющие стали типа 316L со стабильной аустенитной структурой (см. например, [11–17]). Низкую чувствительность к ВО сталей этого класса обычно связывают с отсутствием или небольшой степенью мартенситного превращения при их деформации и сравнительно низкой диффузионной подвижностью водорода [10, 18, 19]. Это свойство сталей типа 316L позволяет обе-

спечить их широкое применение для работы в водородосодержащих средах (сосуды высокого давления, вентили, трубопроводы), а также в нефтехимической промышленности [6, 11].

Однако нержавеющие аустенитные стали при высокой пластичности по сравнению с конструкционными сталями имеют более низкие прочностные характеристики, особенно в отожженном состоянии [20], что ограничивает их использование в качестве КМ.

В последнее время во всем мире активно развиваются аддитивные технологии (АТ), представляющие собой совокупность методов создания трехмерных изделий в едином технологическом процессе по данным компьютерных моделей [21–23]. Одной из наиболее востребованных и перспективных технологий для использования в промышленности является аддитивная технология послойного лазерного сплавления (ПЛС) металлических порошков. Характерными особенностями нержавеющих аустенитных сталей, получаемых с помощью ПЛС, являются их высокие прочностные и пластические свойства, что указывает на потенциальную возможность применения этих сталей в водородосодержащей среде. Отметим, что систематические исследования взаимодействия водорода с КМ, изготовленными методами АТ, только начинаются [24–28].

Так, в работе [24] изучалась водородопроницаемость в диапазоне температур от 623 до 773 K при давлении $1.013 \cdot 10^5$ Па мембранных образцов диаметром 20 мм и толщиной 0.2 мм из стали 316L, изготовленных по технологии ПЛС (далее по тексту – сталь 316L-ПЛС). Было показано, что коэффициент диффузии водорода в этой стали примерно в 4 раза выше коэффициента диффузии водорода в стали 316L, изготовленной по “традиционной” технологии. Разница в коэффициентах диффузии объясняется наличием в стали 316L-ПЛС разветвлённой сети субзеренных границ.

Исследования ВО стали 316L-ПЛС в работах [25, 26] проводились путем испытания при комнатной температуре на растяжение образцов, наводороженных как электролитическим способом [25], так и в автоклаве при давлении 120 МПа и температуре 280°C в течение 400 часов, содержание водорода в КМ составляло примерно 100 массовых ppm [26]. Результаты исследований показали, что водород не вызывает значительного охрупчивания стали 316L-ПЛС. Характер изломов образцов при воздействии водорода не изменился.

Настоящая работа является продолжением работы [29], в которой изучалось влияние водорода на механические свойства стали 316-ПЛС при комнатной температуре и определялись параметры водородопроницаемости мембранных образцов из этой стали в диапазоне температур 300–600°C. Было показано, что водородостойкость и параметры водородопроницаемости стали 316L-ПЛС находятся на одном уровне с аналогичными характеристиками для стали 316L, изготовленной по “традиционным” технологиям.

Цель работы – исследование влияния водорода при давлении 80 МПа в диапазоне температур от комнатной до 600°C на механические свойства и структуру стали 316L-ПЛС, определение кинетических параметров взаимодействия водорода со сталью 316L-ПЛС в диапазоне температур 300–700°C, а также растворимости водорода в стали 316L-ПЛС.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### *2.1. Материалы и образцы*

Объектом исследований являются образцы, полученные методом послойного лазерного сплавления из порошка нержавеющей стали 316L компании "SLM Solutions". Химический состав поверхностных слоев частиц порошка, определенный с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM 6490 с приставкой для рентгеновского энергодисперсионного микроанализа INCA350, представлен в табл. 1 (предел обнаружения химических элементов составляет 0.1 мас.%).

Гранулометрический состав порошка исследован на лазерном анализаторе размера частиц SALD-2300 Shimadzu. Изображения частиц порошка приведены на рис. 1а, а гистограмма распределения частиц по размерам – на рис. 1б. Показано, что средний размер частиц составляет ≈ 30 мкм, величина $d_{75}$ не превышает 40 мкм.

Испытания на растяжение были проведены на цилиндрических образцах типа IV согласно ГОСТ 1497–84 с диаметром рабочей части 3 мм. Образцы типа “a-1” изготовлены по ПЛС-технологии “в размер” (поверхность рабочей цилиндрической части образцов после изготовления не подвергалась дополнительной механической обработке). Образцы типа “a-2” изготовлены путем токарной обработки из цилиндрических заготовок диаметром 7 мм и длиной 40 мм, полученных по ПЛС-технологии. Образцы в обоих

**Таблица 1.** Химический состав стали 316L (массовая доля элементов, %)

| Cr | Ni | Mo | Mn | Si | Fe |
|---|---|---|---|---|---|
| 17.7 | 10.6 | 2.6 | 1.2 | 0.4 | 67.5 |

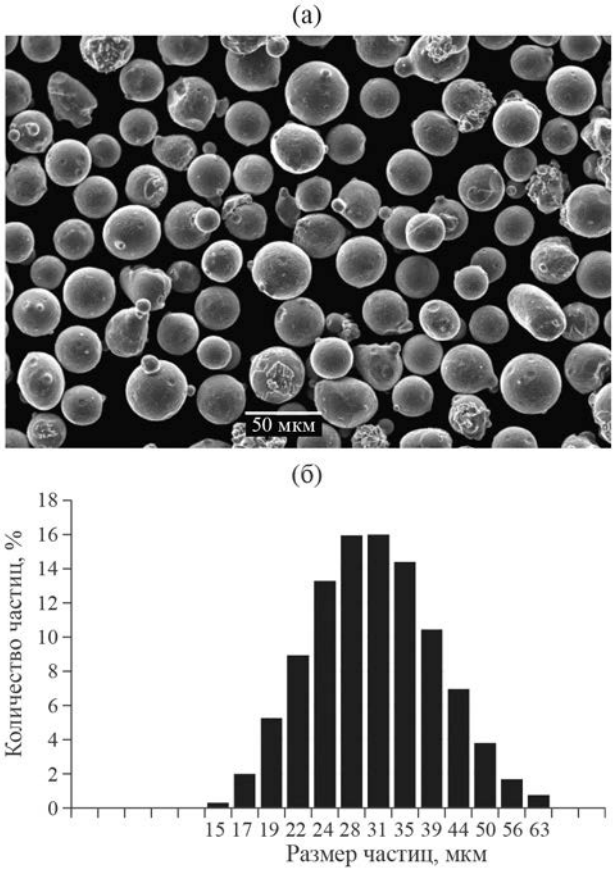


**Рис. 1.** Изображение частиц порошка (а) и гистограмма распределения по размерам частиц (б) порошка нержавеющей стали 316L.

случаях построены в вертикальной ориентации (продольная ось образцов располагается параллельно оси лазерного луча − *Z*-направление).

Для исследования водородопроницаемости использованы мембранные образцы диаметром 20 мм и толщиной 1 мм. Образцы “1-1”, “1-2” и “2” изготовлены по ПЛС-технологии в виде дисков методом ПЛС в “горизонтальной” ориентации (плоскость основания диска перпендикулярна оси лазерного луча и совпадает с плоскостью *XY*). Обе торцевые поверхности образцов “1-1” и “1-2” обработаны шлифовальной бумагой Р400. Выходная поверхность образца “2” также обработана шлифовальной бумагой Р400, входная поверхность обработке не подвергалась (в состоянии после ПЛС). Образцы “3” изготовлены по ПЛС-технологии в виде дисков методом ПЛС в “вертикальной” ориентации (плоскость основания диска параллельна оси лазерного луча и совпадает с плоскостью *XZ*). Торцевые поверхности дополнительно не обрабатывались.

Для исследования растворимости водорода в материале, полученном методом ПЛС, были изготовлены призматические образцы с размерами 3×3×6 мм в вертикальной ориентации (продольная ось образца параллельна оси лазерного луча – *Z*-направление).

Все образцы изготовлены на установке Realizer SLM 100 по технологии послойного лазерного сплавления при следующих параметрах: толщина слоя 30 мкм, мощность лазерного излучения 100 Вт, скорость сканирования 230–270 мм/с, диаметр пятна 75–80 мкм, расстояние между дорожками сканирования 120 мкм, угол поворота штриховки при переходе к следующему слою 90°, температура платформы 200°С, защитная среда – высокочистый аргон (99.998% по массе). Обоснование режимов ПЛС приведено в работе [30].

### *2.2. Испытания образцов на растяжение*

Механические свойства стали 316L-ПЛС и влияние на них водорода определены по результатам испытаний цилиндрических образцов на растяжение в среде водорода и гелия при давлении 80 МПа в диапазоне температур от 20°С до 600°С. Скорость деформации образцов при испытаниях составляла $2\cdot10^{-3}$ с$^{-1}$. Описание установки и методики проведения испытаний образцов на растяжение в газовых средах при давлении 80 МПа приведены в работах [31, 32].

Влияние водорода на механические характеристики (предел прочности $\sigma_в$, предел текучести $\sigma_{0.2}$, относительное удлинение после разрыва $\delta$, относительное сужение после разрыва $\psi$) для каждой температуры испытаний $t$ оценено при помощи показателя $\Delta(X)$, величина которого вычислялась по формуле (1):

$$\Delta(X) = \frac{\overline{X^{He}}(t) - \overline{X^{H_2}}(t)}{\overline{X^{He}}(t)} \cdot 100\%, \qquad (1)$$

где $\overline{X^{He}}(t)$ – среднее арифметическое значение соответствующей характеристики, полученное при испытаниях в гелии; $\overline{X^{H_2}}(t)$ – то же самое при испытаниях в водороде.

### *2.3. Исследование водородопроницаемости*

Исследование различных параметров водородопроницаемости (ВП) мембранных образцов (коэффициентов диффузии, проницаемости и растворимости водорода) проведено на специализированном стенде в диапазоне температур 300–700°С [29].

Коэффициент проницаемости $P_н$ рассчитан по формуле (2):

$$P_н = \frac{F_н \cdot L}{A \cdot \sqrt{p}}, \qquad (2)$$

где $F_н$ – стационарное значение выходного потока водорода, $p$ – входное давление водорода,

$L$ – толщина мембранного образца, $A$ – площадь входной поверхности образца.

Значение коэффициента диффузии $D_{\text{Н}}$ определено по результатам анализа кривой изменения во времени выходного потока $F_{\text{Н}}(\tau)$ по характерным временным точкам, связанным с диффузией водорода: по времени перегиба $\tau_i$ – времени, при котором первая производная кривой выходного потока (давления) имеет максимум значения; по времени полуволны $\tau_{0.5}$ – времени, за которое значение потока достигает половины величины стационарного потока; по времени запаздывания $\tau_{0.63}$ – времени, которое определяется как точка пересечения касательной к прямой интеграла стационарного потока с осью времени (обычно, соответствует времени, при котором значении потока равно ≈ 63% от величины стационарного потока). Для классической диффузии коэффициент диффузии $D_{\text{Н}}$ и данные характеристические времена связаны соотношением (3):

$$D_{\text{Н}} = \frac{L^2}{10.9 \cdot \tau_i} = \frac{L^2}{7.2 \cdot \tau_{0.5}} = \frac{L^2}{6 \cdot \tau_{0.63}}. \qquad (3)$$

Заметное отличие значений коэффициента диффузии, рассчитанных по разным характеристическим временам, при неизменности краевых условий является критерием неоднородности диффузионной среды (наличие “ловушек” водорода в виде пор и дефектов структуры).

Значение константы Сивертса $S_{\text{Н}}$ рассчитано как отношение коэффициента проницаемости к коэффициенту диффузии:

$$S_{\text{Н}} = \frac{P_{\text{Н}}}{D_{\text{Н}}}. \qquad (4)$$

### *2.4. Определение растворимости водорода*

Растворимость водорода в стали 316L-ПЛС определялась путем измерения количества водорода, десорбированного из наводороженных призматических образцов [33]. Образцы наводороживали на установке высокого давления [31] при давлении 40 МПа и температурах 400, 500 и 600°С в течение 48, 16 и 4 ч соответственно. Параметры наводороживания выбраны из условия достижения равновесной концентрации водорода в образцах. После наводороживания контейнер с образцами охлаждался в воде, содержание водорода в стали 316L измерено с помощью газоанализатора ОН 900 фирмы “ELTRA” методом плавления образцов в потоке инертного газа-носителя. Время между окончанием наводороживания образцов и измерением в них концентрации водорода не превышает 15 мин. Для сравнения в аналогичных условиях определена также растворимость водорода в цилиндрических образцах диаметром 4 мм и длиной до 8 мм из стали 12Х18Н10Т.

### *2.5. Металлографические исследования*

Макроструктура стали 316L-ПЛС изучена с применением оптического микроскопа Axiovert 25 в исходном состоянии и после воздействия водорода при наводороживании и исследованиях водородопроницаемости. Исследование микроструктуры проводилось на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6490. Подготовка образцов проведена на шлифовально-полировальном станке путем последовательной обработки на шлифовальных бумагах Р120 и Р240, полированием алмазными пастами зернистостью 9 и 3 мкм и водной суспензией оксида кремния с размером частиц 0.04 мкм. После приготовления проведено травление образцов в горячем реактиве Круппа (5 мл азотной кислоты, 50 мл соляной кислоты, 50 мл воды). Микротвердость образцов измерена на твердомере Micromet 5114 при нагрузке 1.96 Н и выдержке 15 с.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *3.1. Результаты испытаний на растяжение*

Средние по испытаниям трех образцов значения характеристик механических свойств стали 316L-ПЛС, полученные для каждой температуры испытания в гелии и водороде при давлении 80 МПа и округленные в соответствие с ГОСТ 1497–84, представлены в табл. 2. В табл. 3 приведены значения относительного снижения характеристик механических свойств стали, вызванного воздействием водорода.

Как видно из полученных результатов, образцы из стали 316L-ПЛС при комнатной температуре в инертной среде обладают высоким уровнем механических свойств: $\sigma_{\text{в}} \geqslant 700$ МПа, $\sigma_{0.2} \geqslant 550$ МПа, $\delta \geqslant 44$ % и $\psi \geqslant 48$ %. Обращает на себя внимание тот факт, что у ПЛС-образцов оказались более высокие значения прочностных свойств (особенно условного предела текучести) и более низкие характеристики пластичности, чем у образцов, полученных по “традиционным” технологиям (см. табл. 4).

Как видно из табл. 2 и 3, водород не оказал влияния на предел прочности обоих типов образцов (“а-1” и “а-2”) из стали 316L при температурах от комнатной до 500°С – величина $\Delta\sigma_{\text{в}}$ не превышает 2%, что меньше погрешности определения характеристики $\sigma_{\text{в}}$ (± 4.7%). Лишь при температуре 600°С воздействие водорода

**Таблица 2.** Механические свойства стали 316L-ПЛС в гелии и водороде

| Тип образцов | Среда | Температура, °C | Средние значения характеристик механических свойств | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $\sigma_в$, МПа | $\sigma_{0.2}$, МПа | δ, % | ψ, % |
| Тип “a-1” | Гелий | 20 | 700 | 550 | 48 | 53 |
| | | 100 | 570 | 495 | 32 | 53 |
| | | 200 | 520 | 460 | 27 | 52 |
| | | 300 | 500 | 415 | 24 | 52 |
| | | 400 | 480 | 385 | 24 | 56 |
| | | 500 | 460 | 370 | 25 | 51 |
| | | 600 | 390 | 335 | 24 | 53 |
| | Водород | 20 | 705 | 560 | 47 | 51 |
| | | 100 | 560 | 490 | 33 | 55 |
| | | 200 | 510 | 440 | 24 | 55 |
| | | 300 | 500 | 435 | 21.5 | 50 |
| | | 400 | 480 | 390 | 24 | 49 |
| | | 500 | 450 | 365 | 23.5 | 48 |
| | | 600 | 365 | 310 | 28 | 40 |
| Тип “a-2” | Гелий | 20 | 700 | 570 | 44 | 48 |
| | | 100 | 570 | 550 | 23.5 | 47 |
| | | 200 | 520 | 460 | 22 | 50 |
| | | 300 | 500 | 430 | 20 | 47 |
| | | 400 | 480 | 400 | 21.5 | 46 |
| | | 500 | 460 | 385 | 24.5 | 44 |
| | | 600 | 400 | 325 | 22.5 | 42 |
| | Водород | 20 | 700 | 570 | 34 | 40 |
| | | 100 | 570 | 500 | 27 | 45 |
| | | 200 | 530 | 465 | 21 | 45 |
| | | 300 | 500 | 425 | 20.5 | 44 |
| | | 400 | 480 | 400 | 19 | 44 |
| | | 500 | 460 | 360 | 27 | 45 |
| | | 600 | 360 | 320 | 20 | 30 |

привело к незначительному снижению предела прочности: на 6.4% для образцов типа “a-1” и на 10% для образцов типа “a-2”.

В отличие от прочностных характеристик влияние водорода на пластические свойства стали 316L-ПЛС не столь однозначно. Так, характеристики пластичности образцов типа “a-1” оказались малочувствительными к воздействию водорода в интервале температур от комнатной до 500°C. Только при температуре 600°C относительное сужение после разрыва в водороде заметно уменьшилось – на 25%. Аналогичный характер влияния водорода на механические свойства наблюдался в работе [32] у аустенитной нержавеющей стали 12Х18Н10Т. В то же время водородное охрупчивание образцов типа “a-2” проявилось не только при температуре 600°C (снижение $\Delta\delta \approx 11\%$ и $\Delta\psi \approx 29\%$), но и при комнатной температуре – вызванное воздействием водорода снижение относительного удлинения δ составило 23%, а снижение относительного сужения ψ – 17%. Аналогичное снижение пластичности образцов из стали 316L-ПЛС при комнатной температуре наблюдалось ранее в работах [29, 34].

Однако, несмотря на заметное снижение пластичности при температуре 600°C образцов из стали 316L-ПЛС в водороде, ее характеристики пластичности по величине остаются на достаточно высоком уровне: $\delta \geqslant 20\ \%$ и $\psi \geqslant 30\ \%$.

Заметим, что количественное сравнение величин вызванного водородом снижения характеристик пластичности ($\Delta\psi$ и $\Delta\delta$) в разных работах, приведенных в табл. 4, не совсем корректно.

**Таблица 3.** Относительное снижение характеристик механических свойств стали 316L-ПЛС, вызванное воздействием водорода

| Тип образцов | Температура, °C | Относительное снижение характеристик механических свойств, % | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $\Delta\sigma_в$ | $\Delta\sigma_{0.2}$ | $\Delta\delta$ | $\Delta\psi$ |
| Тип “a-1” | 20 | – 0.7* | – 1.8 | 2.1 | 3.8 |
| | 100 | 1.8 | 1.0 | – 3.1 | – 3.8 |
| | 200 | 1.9 | 4.3 | 11.1 | – 5.8 |
| | 300 | 0 | – 4.8 | 10.4 | 3.8 |
| | 400 | 0 | 1.3 | 0 | 12.5 |
| | 500 | 2.2 | 1.4 | 6 | 5.9 |
| | 600 | 6.4 | 7.5 | – 16.7 | 24.5 |
| Тип “a-2” | 20 | 0 | 0 | 23 | 17 |
| | 100 | 0 | 9 | – 14.9 | 4.2 |
| | 200 | – 1.9 | – 1.1 | 4.5 | 10 |
| | 300 | 0 | 1.1 | – 2.5 | 6.4 |
| | 400 | 0 | 0 | 11.6 | 4.3 |
| | 500 | 0 | 6.5 | – 10.2 | – 2.3 |
| | 600 | 10 | 1.5 | 11 | 29 |

* Знак “–” означает не снижение, а увеличение характеристики в среде водорода.

**Таблица 4.** Сравнение характеристик механических свойств аустенитных нержавеющих сталей в водороде и гелии при комнатной температуре

| Материал и тип образцов | Среда ($p$, МПа) | $\sigma_в$, МПа | $\sigma_{0.2}$, МПа | $\delta$, % | $\psi$, % | Литература |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Сталь 316L-ПЛС, тип “a-1” | He (80 МПа) | 700 | 550 | 48 | 53 | Данная работа |
| | $H_2$ (80 МПа) | 705 | 560 | 47 | 51 | |
| | Параметр $\Delta$, % | – 0.7 | – 1.8 | 2.1 | 3.8 | |
| Сталь 316L-ПЛС, тип “a-2” | He (80 МПа) | 700 | 570 | 44 | 48 | |
| | $H_2$ (80 МПа) | 570 | 500 | 27 | 45 | |
| | Параметр $\Delta$, % | 0 | 0 | 23 | 17 | |
| Сталь 316L-ПЛС | He (80 МПа) | 730 | 600 | 41 | 59 | [29, 32] |
| | $H_2$ (80 МПа) | 690 | 570 | 37 | 46 | |
| | Параметр $\Delta$, % | 5.5 | 5 | 10 | 22 | |
| Результаты испытаний образцов из аналогичных сталей, полученных по “традиционным” технологиям | | | | | | |
| Сталь 1.4404 (пруток Ø12 мм) | He (70 МПа) | 590 | 265 | 63 | 85 | [34] |
| | $H_2$ (70 МПа) | 570 | 260 | 45 | 43 | |
| | Параметр $\Delta$, % | 3.4 | 1.9 | 29 | 49 | |
| Сталь 1.4404 (лист 12 мм) | He (70 МПа) | 650 | 375 | 54 | 83 | |
| | H2 (70 МПа) | 620 | 345 | 41 | 46 | |
| | Параметр $\Delta$, % | 4.6 | 8 | 24 | 45 | |
| Сталь 12Х18Н10Т | Параметр $\Delta$, %, | 0.6 | – 2.3 | 0.8 | 1.8 | [32] |

Так, в работе [35] отмечалось, что на степень водородного охрупчивания нержавеющих сталей влияет скорость деформации при растяжении образцов в водороде – чем меньше скорость деформации, тем чувствительнее пластичность стали к воздействию водорода. В работах [29, 34, 35] скорость деформации составляла $5\cdot10^{-5}$ $с^{-1}$, а в работе [32] и в данной работе $2\cdot10^{-3}$ $с^{-1}$.

Подводя итог вышесказанному, можно сделать однозначный обобщающий вывод. В интервале температур от комнатной до 600°C механические свойства и водородостойкость образцов из стали 316L-ПЛС находятся на высоком уровне, превосходя по прочностным характеристикам стали, полученные по “традиционным” технологиям, и не уступая им по характеристикам пластичности при воздействии водорода.

### *3.2. Результаты исследований параметров ВП*

По полученным данным в полулогарифмических координатах построены зависимости коэффициентов проницаемости $P_{\text{Н}}$ (рис. 2) и диффузии $D_{\text{Н}}$ (рис. 3) водорода в металле от значения обратной температуры.

Измерения параметров ВП на разных мембранных образцах из стали 316L-ПЛС специально проводили при различных температурах отжига: образец “1-1” – при температурах более 700°C (начальный отжиг проводился при 1075°C в течение 1 ч); образец “1-2” – при температурах до 650°C; образец “2” – при температуре не более 600°C; образец “3” – при температурах не более 450°C. Это позволило оценить влияние исходной структуры материала и эффекта рекристаллизации на параметры водородопроницаемости, диффузии и растворимости. В ходе опытов и последующих расчетов было выяснено, что рекристаллизация не влияет на процессы диффузии водорода через материал мембранного ПЛС-образца.

Анализ экспериментальных результатов показал, что значения коэффициента диффузии, полученные по разным характеристическим временам, практически накладываются друг на друга, то есть могут быть описаны одной аррениусовской зависимостью со средними значениями параметров:

$$D_{\text{Н}}\left[\frac{\text{м}^2}{\text{с}}\right] = 1.627 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(-\frac{57.83}{R \cdot T}\right). \qquad (5)$$

Расчет значений константы Сивертса проводится по формуле (4), где в качестве коэффициента диффузии использовалось выражение (5). Результаты расчета показаны на рис. 4.

Как видно из рис. 4, результаты расчета константы Сивертса $S_{\text{Н}}$ для разных образцов накладываются друг на друга, а совокупная зависимость коэффициента растворимости от обратной температуры имеет явный изгиб в диапазоне 400–450°C. При этом как высокотемпературную часть, так и низкотемпературную часть графика можно удовлетворительно описать аррениусовской зависимостью с отличными друг от друга параметрами. Очевидное совпадение

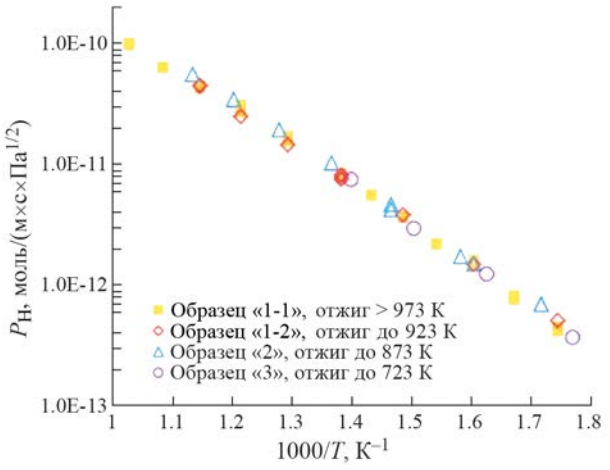


**Рис. 2.** Политерма водородопроницаемости стали 316L-ПЛС.

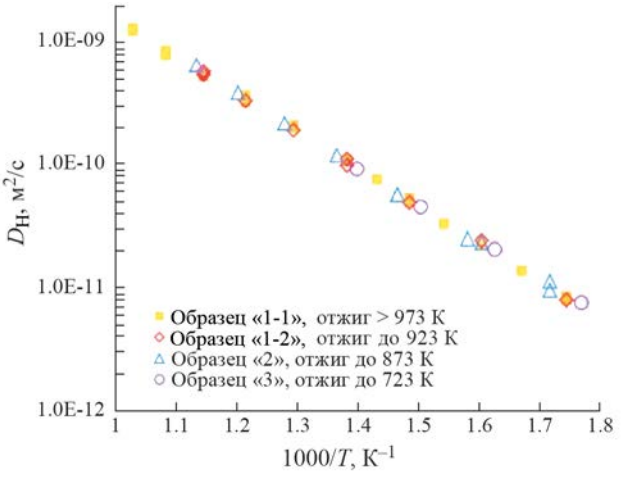


**Рис. 3.** Температурная зависимость коэффициента диффузии стали 316L-ПЛС.

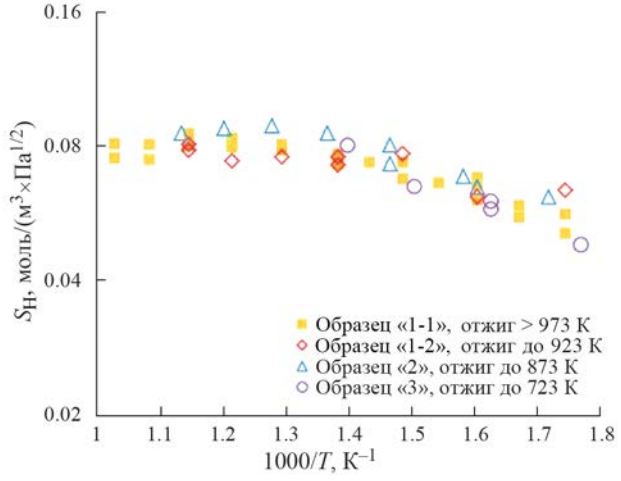


**Рис. 4.** Температурная зависимость константы растворимости стали 316L-ПЛС.

**Таблица 5.** Кинетические параметры взаимодействия водорода со сталью 316L-ПЛС

| Диапазон температур, °С | 300–450 | 450–700 |
|---|---|---|
| $D_0$, м$^2$/с | $1.627\cdot10^{-6}$ | |
| $E_D$, кДж/моль | 57.83 | |
| $P_0$, моль/(м·с·Па$^{1/2}$) | $4.36\cdot10^{-7}$ | $1.40\cdot10^{-7}$ |
| $E_P$, кДж/моль | 65.23 | 58.29 |
| $S_0$, моль/(м$^3$·Па$^{1/2}$) | 0.301 | 0.089 |
| $H_S$, кДж/моль | 8.06 | 0.707 |

значений для образцов, отожженных при разных температурах, формально говорит об отсутствии влияния рекристаллизации на параметры растворимости водорода в ПЛС-образцах.

По результатам обработки экспериментальных данных были получены значения энергии активации ВП $E_P$, диффузии $E_D$, теплоты растворения $H_S$, предэкспоненты ВП $P_0$, диффузии $D_0$, константы Сивертса $S_0$ в диапазоне температур от 300°С до 700°С (табл. 5).

Следует отметить, что полученные параметры ВП для стали 316L-ПЛС имеют значения одного порядка с параметрами ВП сталей 12Х18Н10Т и 316L, изготовленных по “традиционной” технологии [29].

### *3.3. Результаты определения растворимости водорода*

Результаты определения растворимости водорода в призматических образцах из стали 316L-ПЛС и цилиндрических образцах из стали 12Х18Н10Т, изготовленной по “традиционной” технологии, после наводороживания при высоких давлениях представлены в табл. 6.

Как видно из представленных данных, технология изготовления двух близких по составу сталей не оказывает влияния на растворимость в них водорода в диапазоне температур от 400°С до 600°С.

### *3.4. Результаты металлографического исследования*

Структура стали 316L-ПЛС в исходном состоянии и после воздействия приведена на рис. 5–10. В результате быстрых нагревов и охлаждений при послойном построении образцов сталь 316L-ПЛС имеет иерархическую структуру, которую следует анализировать на макро-, мезо- и микроуровнях [28, 32, 36–40].

Макроструктура стали 316L-ПЛС формируется из частично перекрывающихся следов от застывших ванн расплавов, вид и геометрические размеры которых определяются режимом и стратегией построения образцов: в плоскости, перпендикулярной направлению построения, она представляет собой сетку ванн расплавов, пересекающихся под углом 90° (рис. 5а, б), а в плоскости, параллельной направлению построения, имеет вид так называемой “рыбьей чешуи” [37, 41] (рис. 5в, г). В макроструктуре образцов встречаются дефекты в виде пор и несплавлений, как правило, расположенных по границам ванн расплава (рис. 5а, б). Принято считать [37–40], что образование дефектов обусловлено неоптимальными параметрами режима изготовления образцов.

Мезоструктура стали 316L-ПЛС состоит из столбчатых зерен, расположенных в одном или двух слоях (рис. 6). Зерна имеют вытянутую форму, диаметр от 5 до 10 мкм и длину до 50 мкм и ориентированы в соответствии с градиентом температуры. Так как температурное поле в процессе построения образцов является очень неоднородным, то и образовавшиеся зерна имеют разную кристаллографическую ориентацию (рис. 6, 7).

Микроструктуру стали 316L-ПЛС образуют сотовые ячеисто-столбчатые субзерна, имеющие в одном зерне близкую кристаллографическую ориентацию и вытянутые в направлении градиента температур (см. рис. 6). Диаметр ячеек составляет от 0.5 до 1 мкм с очень высоким отношением длины к диаметру (см. рис. 6, 7).

**Таблица 6.** Результаты определения содержания водорода в образцах из стали 316L-ПЛС и образцах из стали 12Х18Н10Т

| Режимы наводороживания | | | Содержание водорода, ppm | |
|---|---|---|---|---|
| $p_{нав.}$, МПа | $t_{нав.}$, °С | $\tau_{нав.}$, ч | Сталь 316L | Сталь 12Х18Н10Т |
| | | | $\overline{C}_H$ | $\overline{C}_H$ |
| 40 | 400 | 48 | 63 | 65 |
| | 500 | 16 | 67 | 68 |
| | 600 | 4 | 75 | 74 |

$\overline{C}_H$ – среднее содержание водорода.

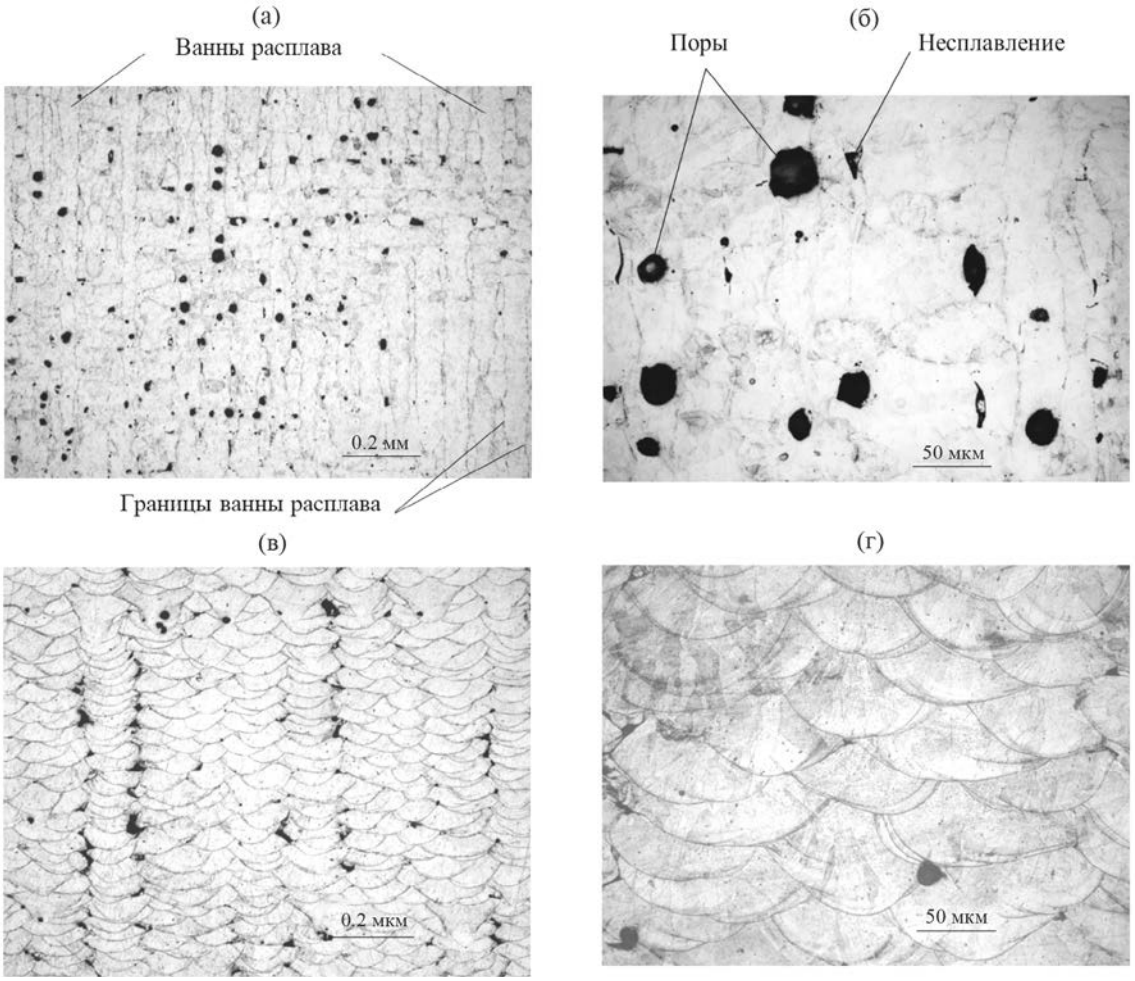


**Рис. 5.** Структура стали 316L-ПЛС в исходном состоянии в плоскости, перпендикулярной направлению построения (а, б), и в плоскости, параллельной направлению построения (в, г).

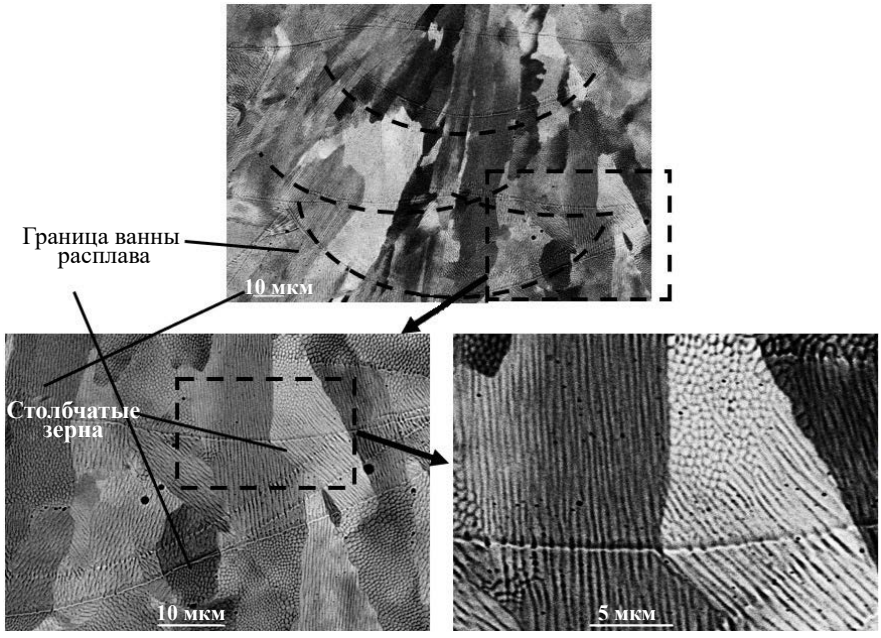


**Рис. 6.** Сотовая ячеисто-столбчатая микроструктура стали 316L-ПЛС в плоскости, параллельной направлению построения образца (растровая электронная микроскопия).

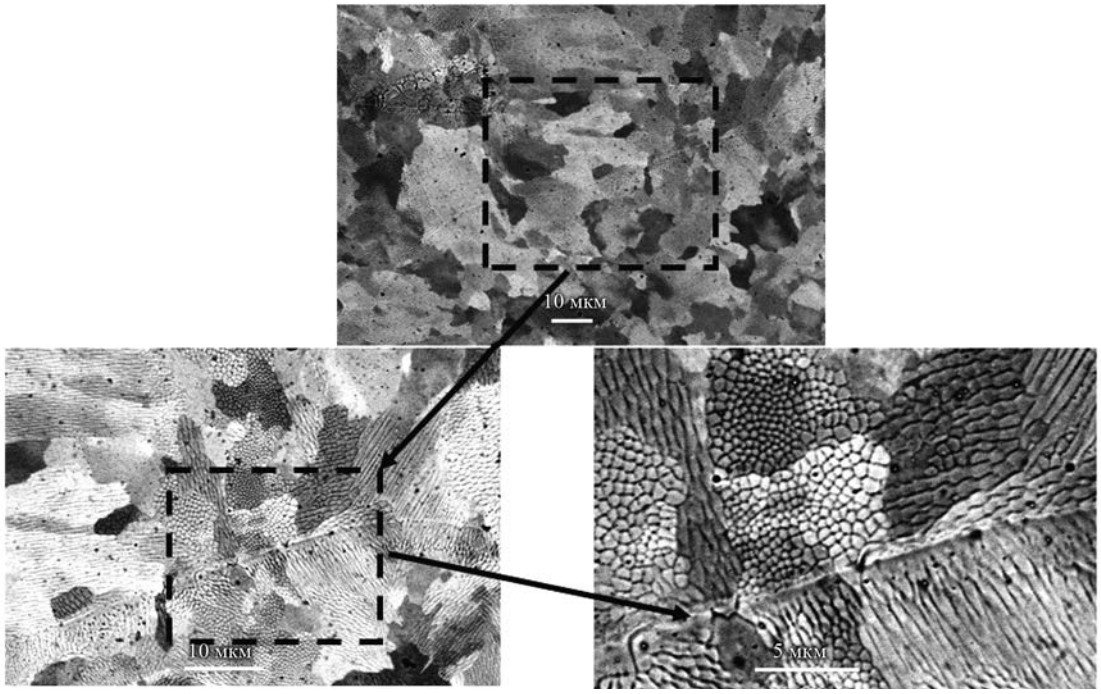


**Рис. 7.** Сотовая ячеисто-столбчатая микроструктура стали 316L-ПЛС в плоскости, перпендикулярной направлению построения образца (растровая электронная микроскопия).

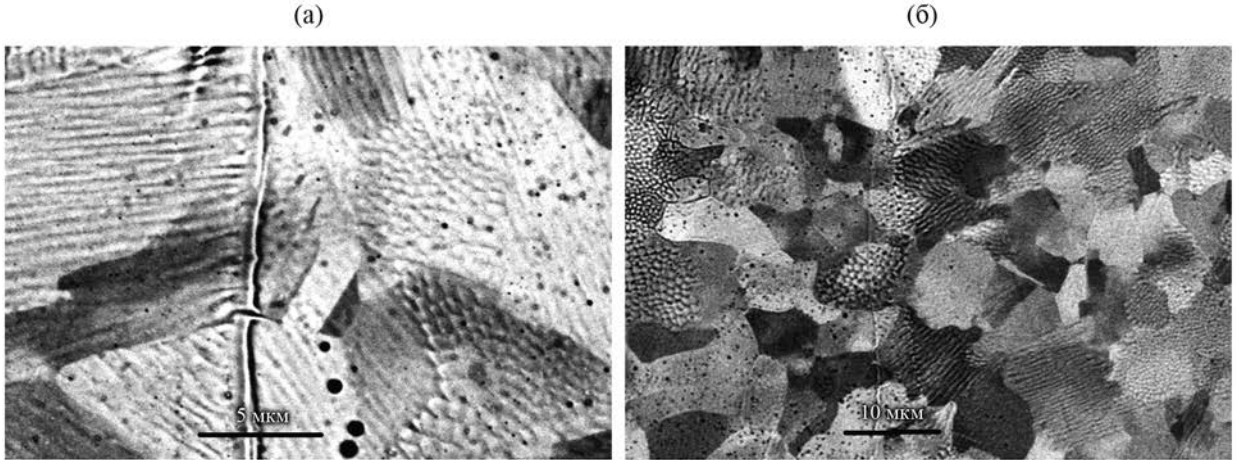


**Рис. 8.** Структура стали 316L-ПЛС после наводороживания при температурах 500° (а) и 600°С (б) в плоскости, перпендикулярной направлению построения (растровая электронная микроскопия).

После наводороживания при температуре 500°С в течение 16 ч наблюдаются изменения микроструктуры стали 316-ПЛС, связанные с появлением отдельных рекристаллизованных зерен (рис. 8а). В результате наводороживания при температуре 600°С в течение 4 ч количество рекристаллизованных зерен значительно увеличивается (рис. 8б).

Исследование влияния условий испытаний ВП на структуру стали 316L-ПЛС проводили на двух образцах “2” и “3” (табл. 7).

Структура образцов “3” и “2” после испытаний на водородопроницаемость приведена на рис. 9.

При испытании на водородопроницаемость при температурах до 450°С (образец “3”, рис. 9а, б) структура стали 316L-ПЛС по сравнению с исходной не изменилась (см. рис. 5–7).

Повышение температуры испытаний до 550–600°С (образец “2”) привело к заметному изменению структуры – границы ванн расплава стали менее выраженными, уменьшилось коли-

**Таблица 7.** Условия испытаний на водородопроницаемость образцов “2” и “3” (раздел 3.2.)

| Образец | Вакуумный отжиг | | Воздействие водорода | |
|---|---|---|---|---|
| | *t*, °C | τ, ч | *t*, °C | τ, ч |
| “3” | 450 | 100 | от 300 до 450 | 140 |
| “2” | 600 | 91 | от 300 до 550 | 120 |

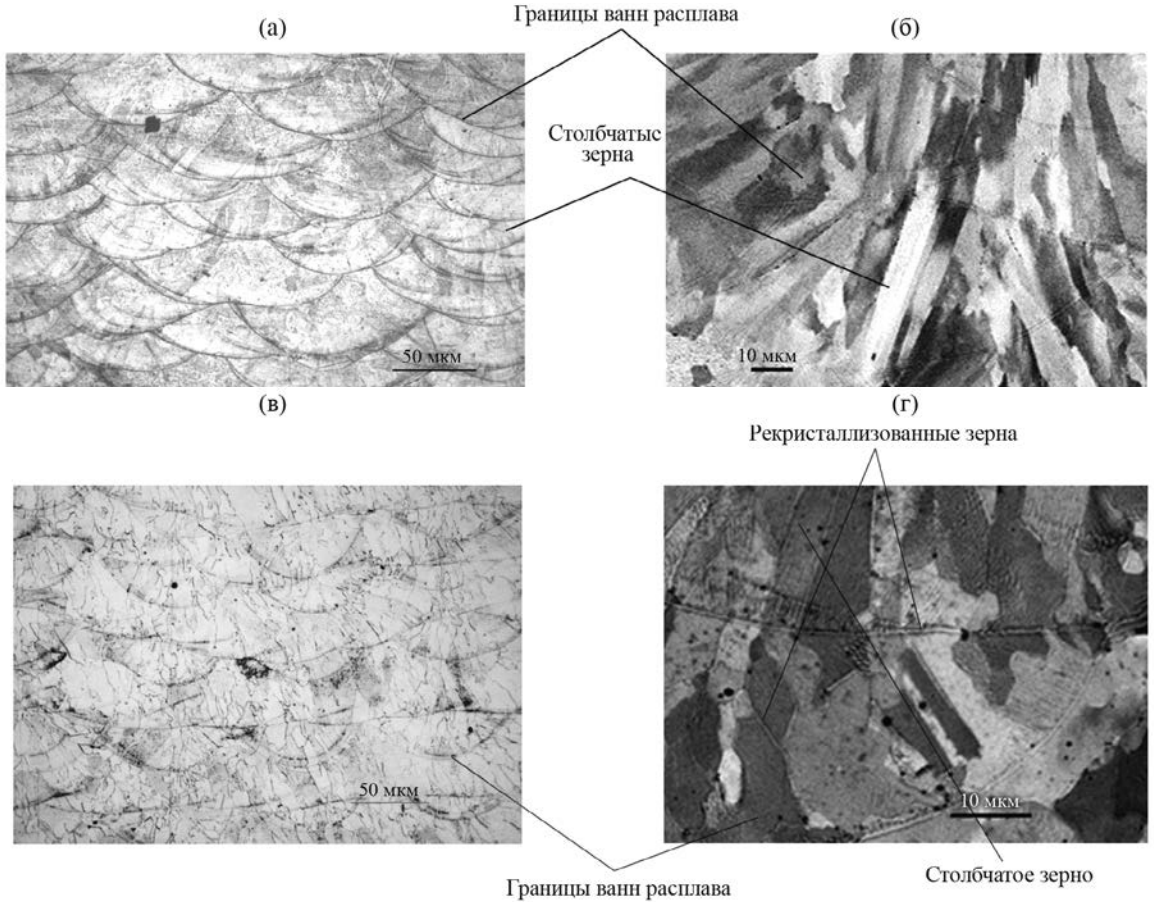


**Рис. 9.** Структура образцов “3” (а, б) и “2” (в, г) из стали 316L-ПЛС после испытаний на водородопроницаемость в плоскости, параллельной направлению построения (а, в – оптическая микроскопия; б, г – растровая электронная микроскопия).

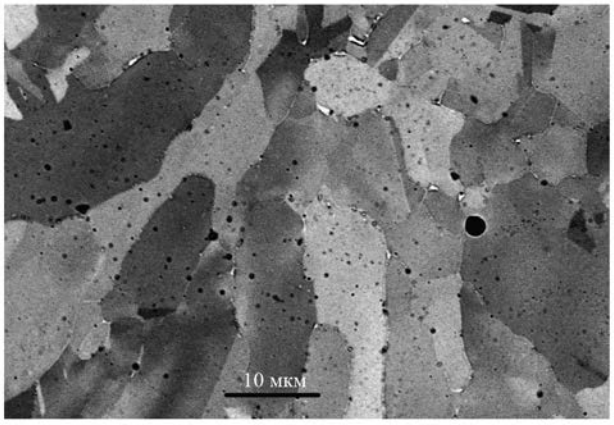


**Рис. 10.** Структура стали 316L-ПЛС в плоскости, параллельной направлению построения, после отжига при температуре 1075°C в течение часа (растровая электронная микроскопия).

чество столбчатых зерен с ячеистой структурой, появились рекристаллизованные зерна (рис. 9г).

Полностью рекристаллизованная структура в стали 316L-ПЛС без границ ванн расплава и ячеистой структуры наблюдается после отжига при температуре 1075°C в течение часа (рис. 10).

### *3.5. Результаты исследований микротвердости*

Микротвердость стали 316L-ПЛС измеряли в исходном состоянии, после наводороживания при давлении 40 МПа и температурах 400, 500 и 600°C, после испытаний на водородопроницаемость и после высокотемпературного отжига при температуре 1075°C в течение часа.

Результаты измерений микротвердости стали 316L-ПЛС приведены на рис. 11. Микротвердость материала практически не изменяется

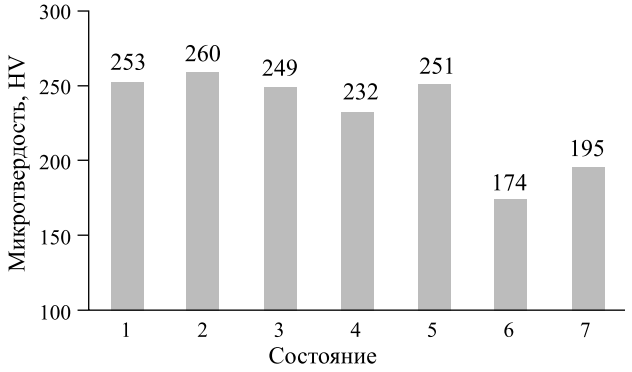


**Рис. 11.** Результаты измерения микротвердости стали 316L-ПЛС: 1 – исходное состояние; 2 – после наводороживания; 3 – после испытаний на водородопроницаемость; 4 – после отжига 1075°С, 1 ч; 5 – после отжига 1075°С, 1 ч и наводороживания при 40 МПа, 600°С, 44 ч; 6 (пруток из стали 12Х18Н10Т) – после отжига 1075°С, 1 ч; 7 (пруток из стали 12Х18Н10Т) – после отжига 1075°С, 1 час и наводороживания при 40 МПа, 600°С, 44 ч.

после наводороживания и испытаний на водородопроницаемость – ее относительное изменение не превышает ≈ 3%. Отжиг привел к снижению микротвердости на ≈ 8%, а последующее наводороживание при давлении 40 МПа и температуре 600°С, 44 ч к росту микротвердости до исходного значения.

Для сравнения на рис. 11 приведены данные по микротвердости стали 12Х18Н10Т, изготовленной по “традиционной” технологии. После отжига микротвердость стали 12Х18Н10Т заметно ниже, чем стали 316L-ПЛС – 174 и 232 HV соответственно. После наводороживания значение микротвердости отожженной стали 12Х18Н10Т повышается от 174 до 195 HV.

Более высокие значения микротвердости стали 316L-ПЛС по сравнению со сталью 316L, созданной “традиционными” методами, в работе [41] объясняется следующим образом. Экспериментально доказано, что микротвердость и предел текучести $\sigma_{0.2}$ металлов и сплавов взаимосвязаны, и в соответствие с зависимостью Холла–Петча уменьшение величины зерна или субзерна приводит к повышению микротвердости. Размер зерна/субзерна в стали 316L-ПЛС на порядок меньше размера зерна в стали 316L, изготовленной по “традиционной” технологии, что и обуславливает более высокую микротвердость стали 316L-ПЛС.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования влияния водорода при давлении 80 МПа в диапазоне температур от 20°С до 600°С на механические свойства и структуру стали 316L, изготовленной методом послойного лазерного сплавления, определены кинетические параметры взаимодействия водорода со сталью 316L-ПЛС, растворимость водорода в стали 316L-ПЛС.

В исходном состоянии сталь 316L-ПЛС обладает высоким уровнем механических свойств ($\sigma_в \geqslant 700$ МПа, $\sigma_{0.2} \geqslant 550$ МПа, $\delta \geqslant 44\%$, $\psi \geqslant 48\%$). Водород при давлении 80 МПа и температурах до 500°С практически не влияет на прочностные характеристики стали 316L-ПЛС, при 600°С снижение $\sigma_{0.2}$ и $\sigma_в$ не превысило 10%. Более чувствительными к воздействию водорода являются характеристики пластичности – максимальная степень водородного охрупчивания при 600°С составляет ≈ 30%, при этом значения $\delta$ и $\psi$ остаются на достаточно высоком уровне: $\delta \geqslant 20\%$, $\psi \geqslant 30\%$. Необходимо отметить, что состояние поверхности образцов заметно влияет на степень водородного охрупчивания – бóльшая водородостойкость стали 316L-ПЛС наблюдалась в образцах, не подвергавшихся дополнительной механической обработке.

В диапазоне температур от 300°С до 700°С получены кинетические параметры взаимодействия водорода со сталью 316L-ПЛС (см. табл. 5). Как показали результаты экспериментальных исследований изменения структуры стали 316L-ПЛС после длительного термического и водородного воздействия, а также направление построения образцов, состояние их поверхности, наличие “ловушек” водорода в виде пор и дефектов структуры не влияют на параметры взаимодействия водорода со сталью 316L-ПЛС.

В диапазоне температур от 400 до 600°С растворимость водорода в стали 316L-ПЛС близка к показателям аустенитной стали 12Х18Н10Т, изготовленной по “традиционной” технологии.

Исследование выполнено в рамках научной программы Национального центра физики и математики, направление № 8 “Физика изотопов водорода”. Этап 2023–2025 гг.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Колачев Б.А.* Водородная хрупкость металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1985. 217 с.
2. *Pillot S., Coudreuse L.* Hydrogen-induced disbonding and embrittlement of steels used in petrochemical refining. In: Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies. V. 2. Eds. R.P. Gangloff, B.P. Somerday. Woodhead Publishing. 2012. P. 51–93.
3. *Michler T., Lindner M., Eberle U., Meusinger J.* Assessing hydrogen embrittlement in automotive hydrogen tanks. In: Gaseous Hydrogen Embrittlement of Ma-

terials in Energy Technologies. V. 2. Eds. R.P. Gangloff, B.P. Somerday. Woodhead Publishing. 2012. P. 94–125.

4. *Young G.A. Jr., Richey E., Morton D.S.* Hydrogen embrittlement in nuclear power systems/ in: Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies. V. 2. Eds. R.P. Gangloff, B.P. Somerday. Woodhead Publishing. 2012. P. 149–176.
5. *Sims J.R.* Standards and codes to control hydrogen-induced cracking in pressure vessels and pipes for hydrogengas storage and transport/ in: Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies. V. 2. Eds. R.P. Gangloff, B.P. Somerday. Woodhead Publishing. 2012. P. 177–192.
6. Коррозия и защита химической аппаратуры, т. 9. Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность / Под ред. *А.М. Сухотина, А.В. Шрейдера, Ю.И. Арчакова*. Л.: Химия, 1974. 576 с.
7. *Нельсон Г.Г.* Водородное охрупчивание / В сб. “Охрупчивание конструкционных сталей и сплавов” под ред. К.Л. Брайнет, С.К. Бенерджи. М.: Металлургия, 1988. С. 256–332.
8. *Gerberich W.* Modeling hydrogen induced damage mechanisms in metals. In: Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies. V.1. Eds. R.P. Gangloff, B.P. Somerday. Woodhead Publishing, 2012. P. 209–246.
9. *Robertson I.M., Sofronis P., Nagao A., Martin M.L., Wang S., Gross D.W., Nygren K.E.* Hydrogen embrittlement understood // Metall. Mater. Trans. B. 2015. V. 46. P. 1085–1103.
10. *Martin M.L., Dadfarnia M., Nagao A., Wang S., Sofronis P.* Enumeration of hydrogen-enhanced localized plasticity mechanism for hydrogen embrittlement in structural materials // Acta Mater. 2019. V. 165. P. 734–750.
11. *San Marchi C.* Hydrogen embrittlement of austenitic stainless steels and their welds / in: Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies. V.2. Eds. R.P. Gangloff, B.P. Somerday. Woodhead Publishing. 2012. P. 592–623.
12. *Robinson S.L., Somerday B.P., Moody N.R.* Hydrogen Embrittlement of Stainless Steels // Sandia National Laboratories, Livermore, CA, USA. www.wp-content/uploads/2015/12/10762–41242–1-PB.pdf.
13. *San Marchi C., Michler T., Nibur K.A., Somerday B.P.* On the physical differences between tensile testing of type 304 and 316 austenitic stainless steels with internal hydrogen and in external hydrogen // Int. J. Hydrog. Energy. 2010. V. 35. P. 9736–9745.
14. *Michler T., Yukhimchuk A.* Hydrogen environment embrittlement testing at low temperatures and high pressures // Corros. Sci. 2008. V. 50. P. 3519–3526.
15. *San Marchi C., Somerday B.P., Tang X., Schiroky G.H.* Effects of alloy composition and strain hardening on tensile fracture of hydrogen-precharged type 316 stainless steels // Int. J. Hydrog. Energy. 2008. V. 33. P. 889–904.
16. *Boitsov I., Kanashenko S., Causey R., Denisov E., Glugla M., Grishechkin S., Hassanein A., Lebedev B. Kompaniets T., Kurdyumov A., Malkov I., Yukhimchuk A.* Effect of radiogenic helium on stainless steel 12Cr18Ni10Ti mechanical properties and hydrogen permeability // Fusion Sci. Technol. 2008. V. 54. № 2. P. 497–500.
17. *Michler T., San Marchi C., Naumann J. Weber S., Martin M.* Hydrogen environment embrittlement of stable austenitic steels // Int. J. Hydrog. Energy. 2012. V. 37. P. 16231–16246.
18. *Louthan M.R., Derrick R.G.* Hydrogen transport in austenitic stainless steel // Corros. Sci. 1975. V. 15. P. 565–577.
19. *San Marchi C., Somerday B.P., Robinson S.L.* Permeability, solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressure // Int. J. Hydrog. Energy. 2007. V. 32. P. 100–116.
20. *Масленков С.Б., Масленкова Е.А.* Стали и сплавы для высоких температур / Справочник. В 2-х книгах. Книга 1. М.: Металлургия, 1991. 382 с.
21. *Шишковский И.В.* Основы аддитивных технологий высокого разрешения. СПб.: Питер, 2016. 400 с.
22. *Дуб А.В.* Аддитивные технологии для атомной энергетики // Аддитивные технологии. 2018. № 2. С. 23–25.
23. *DebRoy T., Wei H.L., Zuback J.S., Mukherjee T., Elmer J.W., Milewski J.O., Beese A.M., Wilson-Heid A., De A., Zhang W.* Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties // Prog. Mater. Sci. 2018. V. 92. P. 112–224.
24. *Lin J., Chen F., Liu F., Xu D., Gao J, Tang X.* Hydrogen permeation behavior and hydrogen-induced defects in 316L stainless steels manufactured by additive manufacturing // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 250. P. 123038.
25. *Khaleghifar F., Razeghi K., Heidarzadeh A., Taherzadeh Mousavian R.* Effect of Hydrogen on the Tensile Behavior of Austenitic Stainless Steels 316L Produced by Laser-Powder Bed Fusion // Metals. 2021. V. 11. P. 586.
26. *Bertsch K.M., Nagao A., Rankouhi B., Kuehl B., Thoma D.J.* Hydrogen embrittlement of additively manufactured austenitic stainless steel 316L // Corros. Sci. 2021. V. 192. P. 109790.
27. *Zhu H., Pan Q., Zhang K., Zhou C., Zhang W., Yao Y., Ying D., He Y., Zheng J., Zhang L.* The difference in fatigue crack growth induced by internal and external hydrogen in selective laser melted 304L stainless steel // Int. J. Fatigue. 2022. V. 163. P. 107052.
28. *Baek S-W., Song E.J., Kim J.H., Jung M., Baek U.B., Nahm S.H.* Hydrogen embrittlement of 3*D* printing manufactured austenitic stainless steel part for hydrogen service // Scr. Mater. 2017. V. 130. P. 87–90.
29. *Maksimkin I.P., Yukhimchuk A.A., Malkov I.L., Boitsov I.E., Musyaev R.K., Buchirin A.V., Baluev V.V., Vertei A.V., Shevnin E.V., Shotin S.V., Chuvil'deev V.N., Gryaznov M. Yu.* Effect of hydrogen on the structure and mechanical properties of 316L steel and Inconel 718 alloy processed by selective laser melting // Materials. 2022. V. 15. P. 4806.

30. *Грязнов М.Ю., Шотин С.В., Чувильдеев В.Н., Семенычева А.В., Мусяев Р.К., Юхимчук А.А.* Повышение механических характеристик нержавеющий стали 316L методом послойного лазерного сплавления и исследование влияния пористости на них // Проблемы прочности и пластичности. 2023. Т. 85. № 3. С. 375–389.

31. *Basunov A.V., Boitsov I.E., Grishechkin S.K., Ismagilov V.Z., Malkov I.L., Khabarov Yu.A., Yukhimchuk A.A.* Physical and mechanical properties of structural materials in gaseous mediacontaining hydrogen isotopes // J. Moscow Phys. Society. 1999. V. 9. № 3. P. 237–243.

32. *Бойцов И.Е., Гришечкин С.К., Glugla M., Канашенко С.Л., Hassanein A., Юхимчук А.А.* Влияние радиогенного 3He и водорода на механические свойства и структуру стали 12Х18Н10Т // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2008. Вып. 2. С. 336–344.

33. *Арчаков Ю.И.* Водородная коррозия стали. М.: Металлургия, 1985. 192 с.

34. *Максимкин И.П., Царев М.В., Юхимчук А.А., Бойцов И.Е., Малков И.Л., Мокрушин В.В., Царева И.А., Забродина О.Ю., Канунов А.Е., Кашафдинов И.Ф., Мусяев Р.К., Бучирин А.В., Балуев В.В., Вертей А.В., Шевнин Е.В., Шотин С.В., Чувильдеев В.Н., Грязнов М.Ю.* Свойства поверхности частиц порошков стали 316L и сплава Inconel 718 и взаимодействие с водородом образцов, полученных методом ПЛС // Материаловедение. 2022. № 1. С. 7–17.

35. *Бойцов И.Е., Балуев В.В., Гришечкин С.К., Michler T., Малков И.Л., Туманова Н.Ю., Фильчагин С.В., Шевнин Е.В., Юхимчук А.А.* Исследование влияния водорода высокого давления на механические свойства некоторых нержавеющих сталей в диапазоне температур от минус 80 °С до комнатной. Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами (IHISM-07) / Сб. докладов Третьей международной конференции и Третьей международной школы молодых ученых и специалистов, РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2008. С. 304–309.

36. *Ткачев В.И., Холодный В.И., Левина И.Н.* Работоспособность сталей и сплавов в среде водорода. Львов: "Вертикаль", 1999. 256 с.

37. *Brytan Z.* Comparison of vacuum sintered and selective laser melted steel AISI 316L // Arch. Metall. Mater. 2017. V. 62. P. 2125–2131.

38. *Li X., Yi D., Wu X., Zhang J., Yang X., Zhao Z., Wang J., Liu B., Bai P.* Study on Mechanism of Structure Angle on Microstructure and Properties of SLM–Fabricated 316L Stainless Steel // Front. bioeng. biotechnol. 2021. V. 9. P .778332.

39. *Qiu Ch., Al Kindi M., Alawadi A.S., Al Hatmi I.* A comprehensive study on microstructure and tensile behavior of a selectively laser melted stainless steel // Sci. Rep. 2018. V. 8. P. 7785.

40. *Röttger A., Boes J., Theisen W., Thiele M., Esen C., Edelmann A., Hellmann R.* Microstructure and mechanical properties of 316L austenitic stainless steel processed by different SLM devices // Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2020. V. 108. P. 769–783.

41. *Saeidi K.* Stainless steels fabricated by laser melting. Scaled-down structural hierarchies and microstructural heterogeneitics // Doctoral Thesis, Stockholm University Sweden, Stockholm. 2016.

# HYDROGEN INTERACTION WITH 316L STEEL OBTAINED BY SELECTIVE LASER MELTING

**I. E. Boytsov[1], A. V. Buchirin[1], I. P. Maksimkin[1], I. L. Malkov[1], R. K. Musyaev[1], E. V. Shevnin[1], A. A. Yukhimchuk[1,*], A. V. Yalysheva[1], S. V. Shotin[2], A. V. Piskunov[2], A. V. Semenycheva[2,**], M. Yu. Gryaznov[2], V. N. Chuvildeev[2]**

*[1]Russian Federal Nuclear Center – All-Russian Research Institute of Experimental Physics, Sarov, Nizhny Novgorod region, 607188 Russia*

*[2]Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Nizhny Novgorod, 603022 Russia*

**e-mail: arkad@triton.vniief.ru*

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

The investigation is focused on the impact of hydrogen on the physical and mechanical properties of 316L austenitic stainless steel (67.5Fe, 17.7Cr, 10.6Ni, 2.6Mo, 1.2Mn, 0.4Si in wt %) processed by selective laser melting (SLM). The study also determined the kinetic parameters of hydrogen interaction with 316L-SLM steel at temperatures ranging from 300 to 700°C. It has been demonstrated that the plasticity characteristics are highly sensitive to the impact of hydrogen within the temperature range from 20 to 600°C. At 600°C, the maximum degree of hydrogen embrittlement is ≈30%. However, the elongation to failure and reduction of area remain at a sufficiently high level. Reduction in strength characteristics is only observed at 600°C and does not exceed 10%. Prolonged thermal impact and resulting structural changes do not affect the kinetic parameters of hydrogen interaction with 316L-SLM. The hydrogen solubility in SLM-processed 316L steel and 12Cr18Ni10T steel produced by conventional technology is nearly identical.

*Keywords*: additive technologies, selective laser melting, 316L steel, mechanical properties, hydrogen permeability, hydrogen solubility, structure

*ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2024, том 125, № 5, с. 579–590*

## СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

*УДК 669.1:538.91:539.89*

# ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ СДВИГЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ НА КИНЕТИКУ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЖЕЛЕЗА С СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

**© 2024 г. Л. М. Воронова[a, *], М. В. Дегтярев[a], Т. И. Чащухина[a]**

[a]*Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия*

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

Поступила в редакцию 05.12.2023 г.
После доработки 30.01.2024 г.
Принята к публикации 07.02.2024 г.

Исследована кинетика рекристаллизации в ходе отжига при 450°C чистого железа, деформированного сдвигом под давлением при температуре 20 и 250°C. Изменение размера зерна в ходе отжига при 450°C не подчиняется закону нормального роста как в железе с СМК-структурой, сформированной при 20°C, так и в железе с динамически рекристаллизованной при 250°C структурой. Это связано с появлением в ходе отжига новых термически активированных центров рекристаллизации. Установлено влияние температуры деформации на текстуру отжига. В ходе отжига после деформации при 20°C формируется более острая текстура с преобладанием двух компонент {110}<111> и {110}<001>, а после деформации при 250°C – с преобладанием трех компонент {110}<111>, {110}<001> и {112}<111>.

*Ключевые слова*: железо, деформация сдвиг под давлением, динамическая рекристаллизация, статическая рекристаллизация, структура, текстура

**DOI:** 10.31857/S0015323024050103, **EDN:** XWKDRS

## ВВЕДЕНИЕ

Важной характеристикой материалов с ультрадисперсной структурой деформационного происхождения является их термическая стабильность [1–3]. Из теоретических представлений следует, что чем меньше размер элементов структуры, тем больше движущая сила роста зерна [4]. Благодаря этому и большой запасенной энергии деформации в таких материалах быстрее и при меньшей температуре происходят релаксационные процессы, например, рекристаллизация [5]. С другой стороны, уменьшение размера элементов деформационной структуры ниже некоторого критического размера (десятки нанометров) может привести к повышению ее термической стабильности [2]. Подавление быстрого роста зерна в чистых металлах возможно и за счет формирования структуры “сотового” типа, образованной однородными по размеру зернами [6]. В железе подобная структура была получена в результате низкотемпературной рекристаллизации субмикрокристаллической структуры (СМК), сформированной в ходе большой пластической деформации сдвигом под давлением при комнатной температуре [7].

Одним из признаков термической стабильности структуры служит равновероятный рост большого количества зерен, что обеспечивает низкую среднюю скорость их роста и формирование размерно однородной зеренной структуры. Поэтому для оценки термической стабильности материала важно установить кинетику рекристаллизации. В большинстве СМК-материалов (Cu и ее сплавы [8, 9], Ni [10, 11], Nb [12, 13], Ti [14]) при первичной рекристаллизации наблюдается опережающий рост отдельных центров, которые еще до ее завершения имеют размеры, значительно превосходящие 1 мкм. В чистом железе и конструкционных сталях с СМК-структурой [15, 16] укрупнение зерна на стадии первичной рекристаллизации подчиняется кинетике нормального роста, что позволяет сохранить размерно однородную структуру, а при наиболее низкой температуре рекристаллизации даже наибольший размер зерна не превышает 1 мкм [17].

Осуществление кинетики нормального роста зерна при первичной рекристаллизации возможно благодаря наличию большого количества созданных при деформации центров рекристал-

лизации (микрокристаллитов) и отсутствию элементов структуры другого типа, например, с малоугловыми дислокационными границами.

Особенность материалов с СМК-структурой, полученной в результате деформации, – формирование при температуре отжига, равной температуре рекристаллизации умеренно деформированного материала, дополнительных центров по механизму термоактивированного зарождения [12, 16–19]. В этом случае кинетика нормального роста зерна нарушается, но наблюдается уменьшение среднего размера рекристаллизованного зерна либо при увеличении продолжительности [16, 18], либо при повышении температуры отжига [12, 17, 19]. Например, в железе, в котором в результате деформации сдвигом под давлением при комнатной температуре была сформирована СМК-структура, повышение температуры отжига от 350 до 450°С привело к формированию рекристаллизованного зерна меньшего размера: 1.3 и 0.5 мкм, соответственно [17]. Следует отметить, что 450°С – это температура рекристаллизации железа с ячеистой структурой, в которой после деформации нет готовых центров рекристаллизации (микрокристаллитов) [17].

Повышение температуры деформации должно понизить запасенную энергию, что может привести к повышению термической стабильности структуры. С другой стороны, деформация при повышенной температуре сопровождается динамической рекристаллизацией или динамическим возвратом. В этом случае в материале формируется структура, элементы которой различаются плотностью дефектов [8, 20–24]. В работе [24] установлено, что в чистом железе СМК-структура, сформированная при 250°С, стабильна при нагреве до 450°С, но при повышении температуры нагрева до 650°С проявляет склонность к вторичной рекристаллизации.

Цель настоящей работы – исследовать кинетику рекристаллизации в ходе отжига при 450°С железа с СМК-структурой, сформированной в результате деформации сдвигом под давлением при 250 и 20°С. Это позволит установить влияние температуры деформации на термическую стабильность железа и определить оптимальную продолжительность отжига для получения наиболее мелкозернистой однородной по размеру рекристаллизованной структуры.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве материала исследования было выбрано чистое железо (99.97%Fe), деформированное в наковальнях Бриджмена методом “сдвиг под давлением” при двух температурах 250 и 20°С. Образцы диаметром 5 и толщиной 0.3 мм деформировали под давлением 8 ГПа при скорости вращения наковальни 0.3 об/мин, угол поворота наковальни составил 2 × 360° (2 полных оборота). Рассчитывали истинную деформацию ($e$), которая зависела от угла поворота наковальни, расстояния от оси вращения (центра образца) и осадки образца на фиксированном его радиусе [17]. Расчетные значения истинной деформации при 250 и 20°С составили на расстоянии 1 мм от центра образца 5.3±0.3 и 6.2±0.2 соответственно, а на расстоянии 1.5 мм – 5.9±0.3 и 7.1±0.6 соответственно.

Для исследования кинетики рекристаллизации деформированные образцы отжигали в вакуумной печи ($10^{-5}$Па) при 450°С, продолжительность изотермической выдержки варьировали от 15 мин до 16 часов.

Твердость железа измеряли по двум взаимно перпендикулярным диаметрам с шагом 0.25 мм как после деформации, так и после отжига. Значения, полученные на одинаковом расстоянии от центра образца, усредняли. Измерения проводили на твердомере ПМТ-3 при нагрузке 0.5Н. Погрешность определения твердости не превышала 10%.

Исследования структуры в плоскости сдвига проводили методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии (РЭМ и ПЭМ соответственно). Методом ПЭМ были проанализированы микрокристаллиты и рекристаллизованные зерна размером менее 5 мкм, а методом РЭМ – рекристаллизованные зерна размером более 0.5 мкм.

Для РЭМ-исследований использовали микроскопы QUANTA_200 Philips и TESCAN MIRA LMS, оборудованные приставками для анализа дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD). Съемку проводили на расстоянии 1.0±0.3 мм от центра образца при ускоряющем напряжении 25–30 кВ. Перед EBSD исследованием поверхность образцов подвергали механической шлифовке и электролитической полировке. Шаг сканирования выбирали в зависимости от размера элементов структуры, изменяя от 0.07 до 0.7 мкм. При анализе полученных EBSD-изображений исключали точки с индексом конфиденциальности (CI) ниже 0.1 [25] и зерна, содержащие менее 4 пикселей. Анализировали следующие параметры структуры: размеры зерен, их ориентировку, спектр углов разориентировки, долю рекристаллизованной структуры. К малоугловым (МУГ) относили границы с углом разориентировки меньше 15°, а к большеугловым (БУГ) – больше 15° [26]. Средний и максимальный размер зерна оценивали по методу секущих. Для определения доли рекристаллизованной структуры использовали дан-

ные о разбросе ориентировки в пределах зерна (GOS-карты), к рекристаллизованным относили зерна с GOS<2.5° [25].

ПЭМ-исследования проводили на расстояниях 1.5+0.2 мм от центра образца с помощью микроскопа JEM200CX. Размеры элементов структуры (микрокристаллитов и мелких рекристаллизованных зерен) определяли по светлопольным изображениям, а также по темнопольным изображениям в рефлексе типа {110}. Строили гистограммы распределения элементов структуры по размерам и рассчитывали коэффициент вариации линейных размеров ($K_{вар}$), как отношение среднеквадратичного отклонения к среднему размеру элементов структуры.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена структура железа, деформированного при 250 и 20°C с одинаковым углом поворота наковальни. Видно, что в ходе деформации при 250°C в результате динамической рекристаллизации практически сформировалась зеренная структура. Средний размер зерна составляет 0.5 мкм, доля БУГ – около 90%. Распределение границ по углам разориентировки отличается от распределения, характерного для случайного ансамбля зерен [26], наличием пика в области малых углов < 5° [24].

Структура характеризуется высокой размерной однородностью (коэффициент вариации линейных размеров $K_{вар} = 0.6$), но на рис. 1а видно, что дефектность отдельных зерен различается: наблюдаются наклепанные зерна и зерна, не содержащие дислокаций. По данным EBSD-анализа доля рекристаллизованной структуры составляет примерно 50%. Темнопольное изображение структуры (рис. 1б) свидетельствует о существовании соседних зерен, которые имеют малую взаимную разориентировку. Очевидно, что чистые зерна без дислокаций, которые граничат с наклепанной структурой, будут иметь преимущество в росте при последующем нагреве.

Деформация при 20°C приводит к формированию СМК-структуры (рис. 1в, г). Размеры микрокристаллитов в несколько раз меньше размеров рекристаллизованных зерен, полученных в результате деформации при 250°C, и составляют 0.14 мкм. При этом, размерная однородность структуры такая же высокая ($K_{вар} = 0.6$). На рис. 1г видно, что микрокристаллиты разориентированы случайным образом, близкие ориентировки соседних элементов структуры отсутствуют. В работах [7, 10, 12, 16, 17] было показано, что такие микрокристаллиты могут служить готовыми к росту зародышами рекристаллизации. Таким образом, в структуре, полученной при обеих температурах деформации,

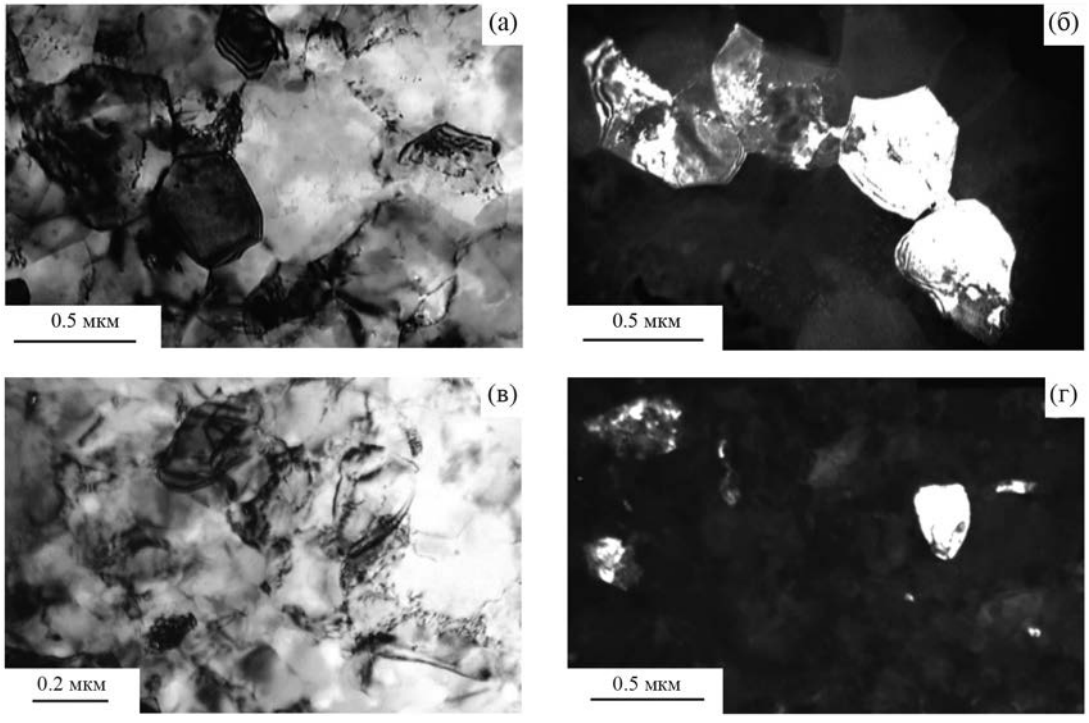


**Рис. 1.** Структура железа после деформации при 250°C (а, б) и 20°C (в, г); а, в – светлопольные изображения; б, г – темнопольные изображения в рефлексе типа {110}. ПЭМ.

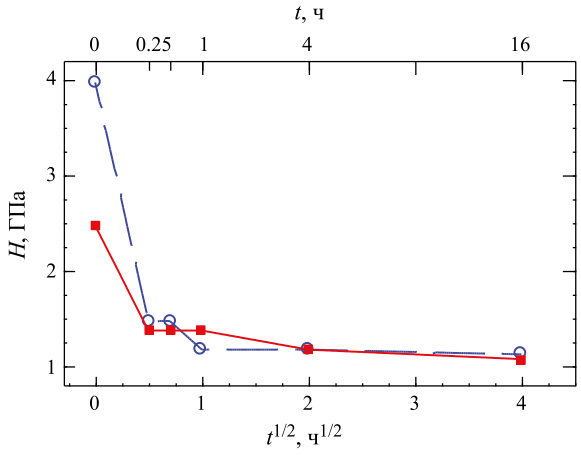


**Рис. 2.** Изменение твердости ($H$) в результате отжига при 450°C железа, деформированного при 20 (○) и 250°C (■).

уже содержатся разные по природе возникновения центры рекристаллизации.

На рис. 2 показано изменение твердости при отжиге деформированного железа. Видно, что за 15 мин твердость резко снижается, и достигнутое значение не зависит от температуры деформации. При увеличении времени выдержки до 1 ч твердость железа, деформированного при 250°C, не меняется, а деформированного при комнатной температуре – продолжает снижаться. Длительность отжига 4 ч и более обеспечивает одинаковую твердость, независимо от температуры деформации. Такое изменение твердости может свидетельствовать о существенном развитии рекристаллизации за 15 мин. отжига при 450°C как в случае исходной деформационной СМК, так и в случае динамически рекристаллизованной структуры.

Исследования методами ПЭМ и РЭМ (рис. 3) показали, что после отжига в течение 15 мин железа, деформированного при 250°C, сохраняются отдельные участки структуры, в которых еще не прошла статическая рекристаллизация (рис. 3а, б). Эти участки отчетливо видны на ПЭМ-изображении (рис. 3а). Средний размер микрокристаллитов и мелких рекристаллизованных зерен, полученный по данным ПЭМ, составляет 0.4 мкм. Ориентационные карты, построенные методом EBSD (рис. 3б), также показывают, что структура не однородна по размеру: существуют как области мелкозернистой структуры, так и крупные зерна (более 10 мкм).

На гистограмме распределения зерен по размерам, построенной по данным РЭМ, пик соот-

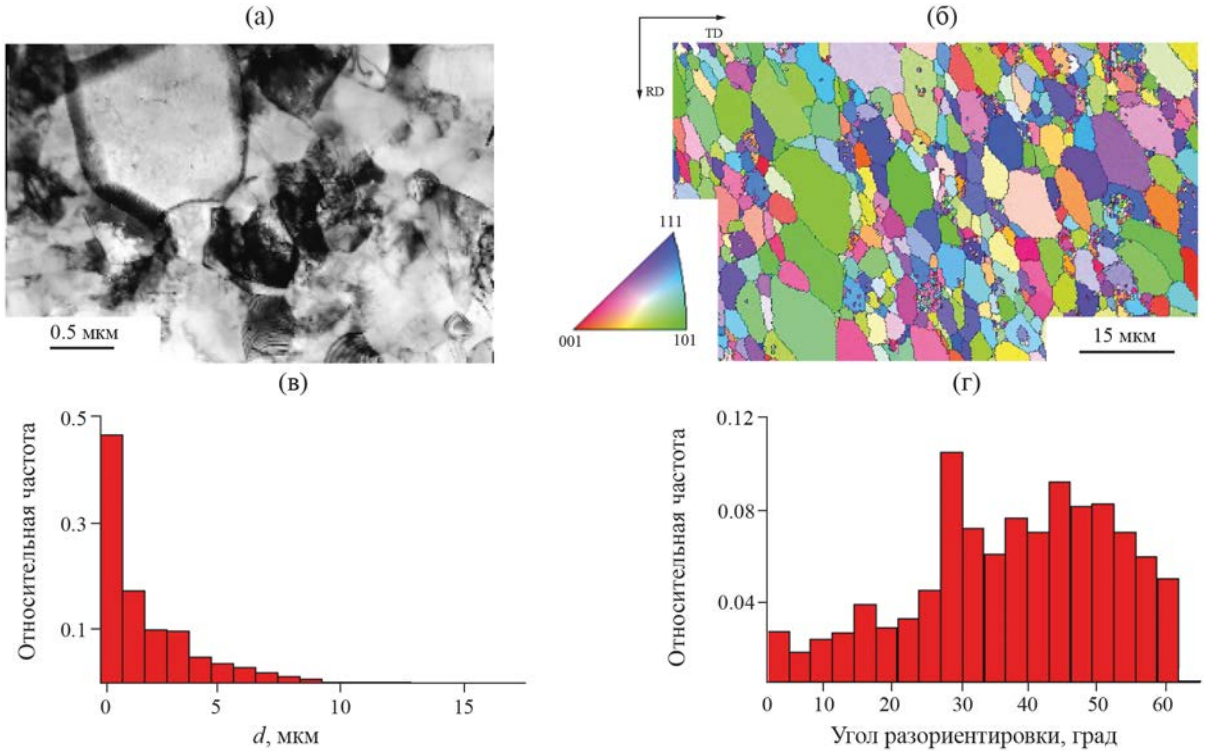


**Рис. 3.** Структура железа после деформации при 250°C и отжига при 450°C, 15 мин (а, б) и гистограммы распределения зерен по размерам (в) и границ по углам разориентировки (г); а – светлопольное изображение, ПЭМ; б – ориентационная карта в цветах ОПФ; (б–г) – РЭМ.

ветствует элементам (зернам и субзернам) субмикронного размера (рис. 3в), а средний размер зерна составляет 2 мкм. В структуре наблюдаются соседние зерна с близкой ориентировкой (рис. 3б). При этом распределение границ по углам разориентировки говорит о формировании случайного ансамбля хаотически ориентированных зерен (рис. 3г).

В железе, деформированном при 20°С, за это же время рекристаллизация СМК-структуры полностью завершилась с образованием однородной по размеру зеренной структуры (рис. 4а, б). Пик распределения зерен по размерам приходится на область значений 2–4 мкм, на гистограмме присутствуют отдельные небольшие пики в области размеров больше 10 мкм (рис. 4в). Однако распределение границ по углам разориентировки сильно отличается от распределения, характерного для ансамбля случайно ориентированных зерен (рис. 4г). Средний размер зерна по данным РЭМ и ПЭМ составляет 3.4 и 2.4 мкм соответственно.

Увеличение продолжительности отжига до 30 мин приводит к завершению рекристаллизации железа, деформированного при 250°С (рис. 5а–в). Средний размер зерна в этом случае составляет 9 мкм. Распределение зерен по размерам одномодальное (рис. 5г), хотя на рис. 5в отчетливо видны как крупные (больше 30 мкм) зерна, так и мелкие зерна, размером около 2 мкм, которые соответствуют пику распределения по размерам. Распределение границ по углам разориентировки подобно приведенному на рис. 4г, т. е. не соответствует случайному ансамблю зерен. В железе, деформированном при 20°С, после такого отжига средний размер зерна изменился мало ($d_{ср}$ = 3 мкм), таким образом, зерно оказалось в 3 раза мельче, чем после аналогичного отжига железа, деформированного при 250°С. Такое соотношение размеров сохраняется и после отжига в течение 1 ч. После более длительных отжигов средний размер зерна слабо зависит от температуры деформации. Зависимости среднего ($d_{ср}$) и максимального размера ($d_{max}$) зерна от длительности отжига железа, деформированного при 250 и 20°С, приведены на рис. 6. Зависимость максимального размера зерна от длительности отжига подобна зависимости

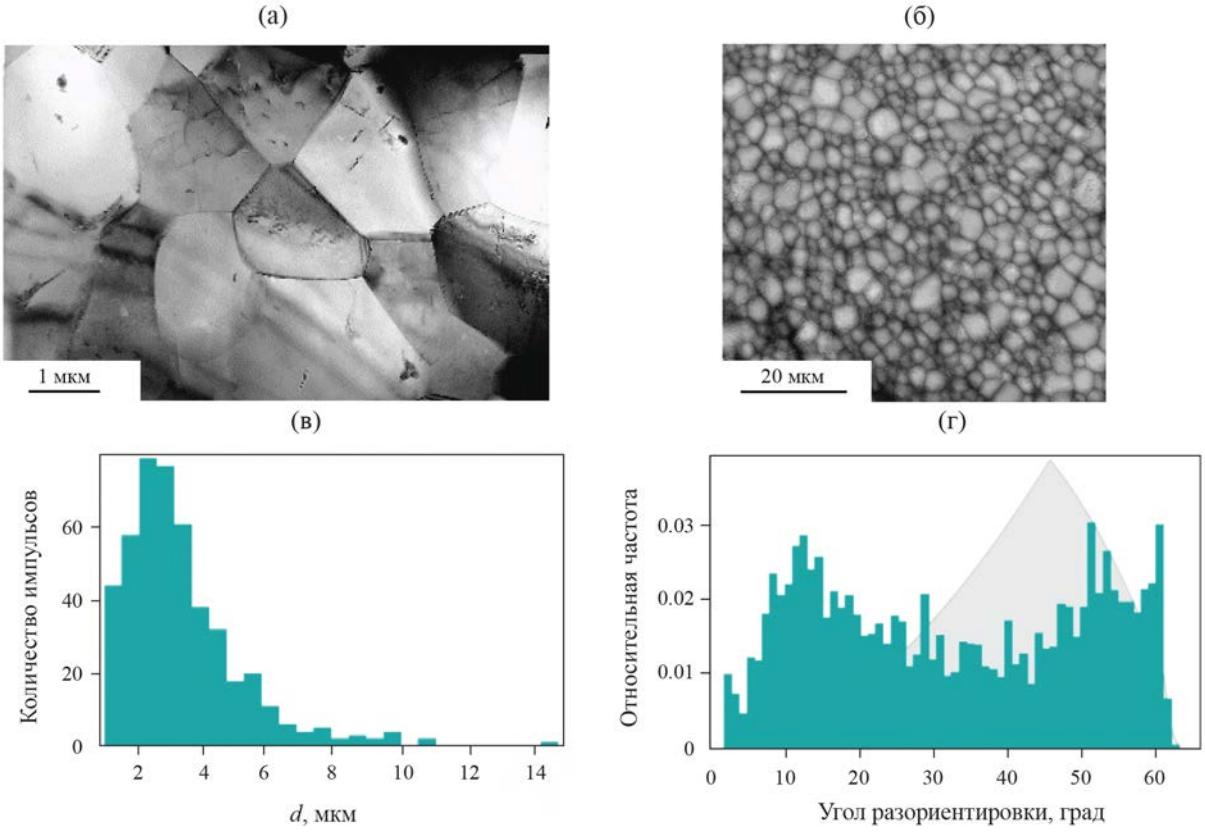


**Рис. 4.** Структура железа после деформации при 20°С и отжига при 450°С, 15 мин (а, б) и гистограммы распределения зерен по размерам (в) и границ по углам разориентировки, сплошная линия на заднем плане показывает распределение, характерное для случайного ансамбля зерен (г); а – светлопольное изображение, ПЭМ, б – карта контрастов Кикучи-картин (восстановленное изображение, полученное на основе анализа качества дифракционной картины), (б–г) – РЭМ.

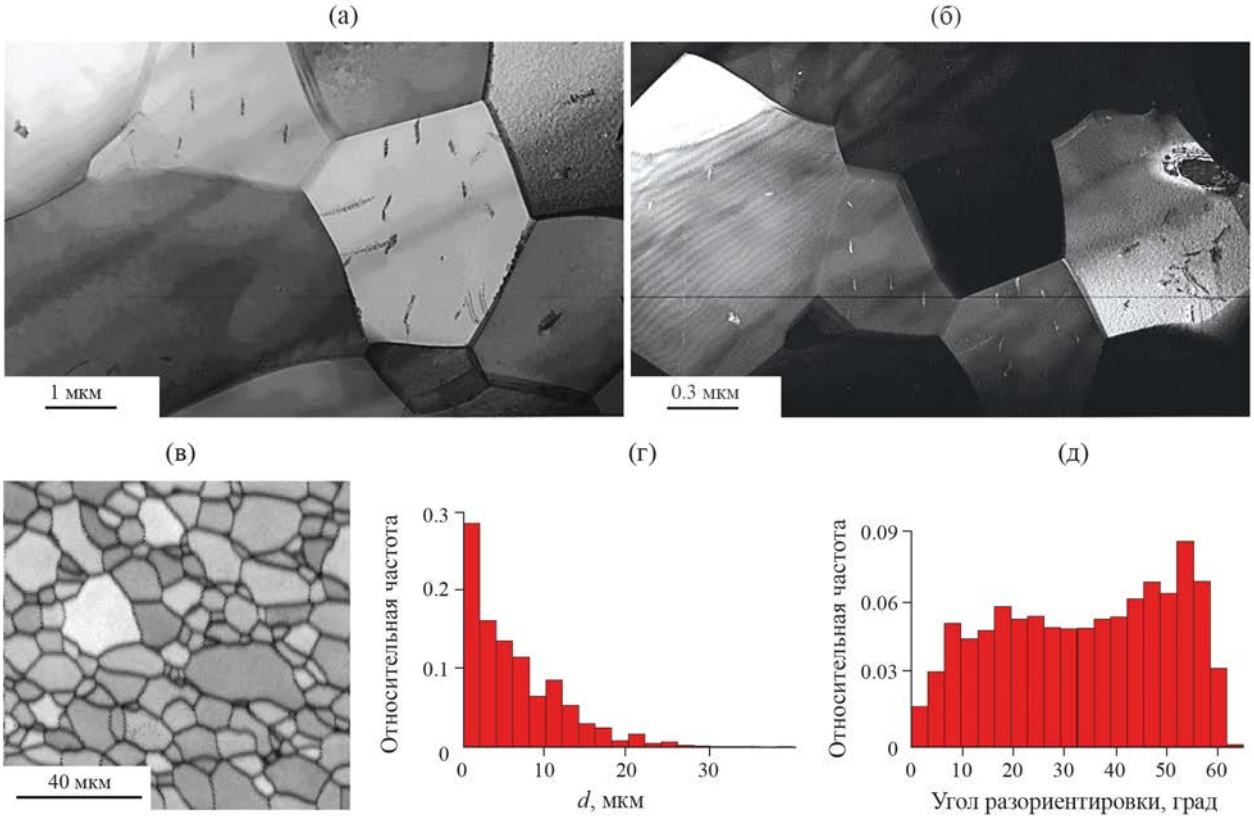


**Рис. 5.** Структура железа (а–в) и гистограммы распределения зерен по размерам (г) и границ по углам разориентировки (д) после деформации при 250°C и отжига при 450°C, 30 мин; а, б – ПЭМ, б – темнопольное изображение в рефлексе типа {110}, в – карта контрастов Кикучи-картин (восстановленное изображение); (в–д) – РЭМ.

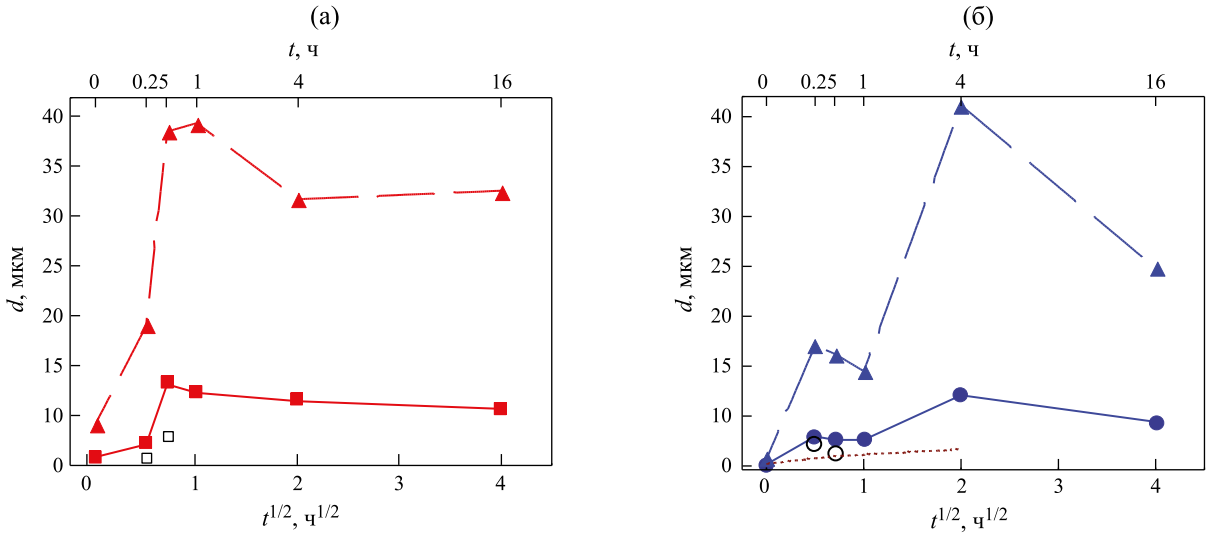


**Рис. 6.** Зависимости среднего (■, •) и максимального размера зерна (▲, ▲) от длительности отжига железа, деформированного при 250 (а) и 20°C (б). Залитые значки – РЭМ, прозрачные значки (□, ○) – размер элементов структуры, усредненный по данным ПЭМ. На рис. 6б пунктирной линией для сравнения приведена зависимость для железа, деформированного при 20°C и отожженного при 300°C [7].

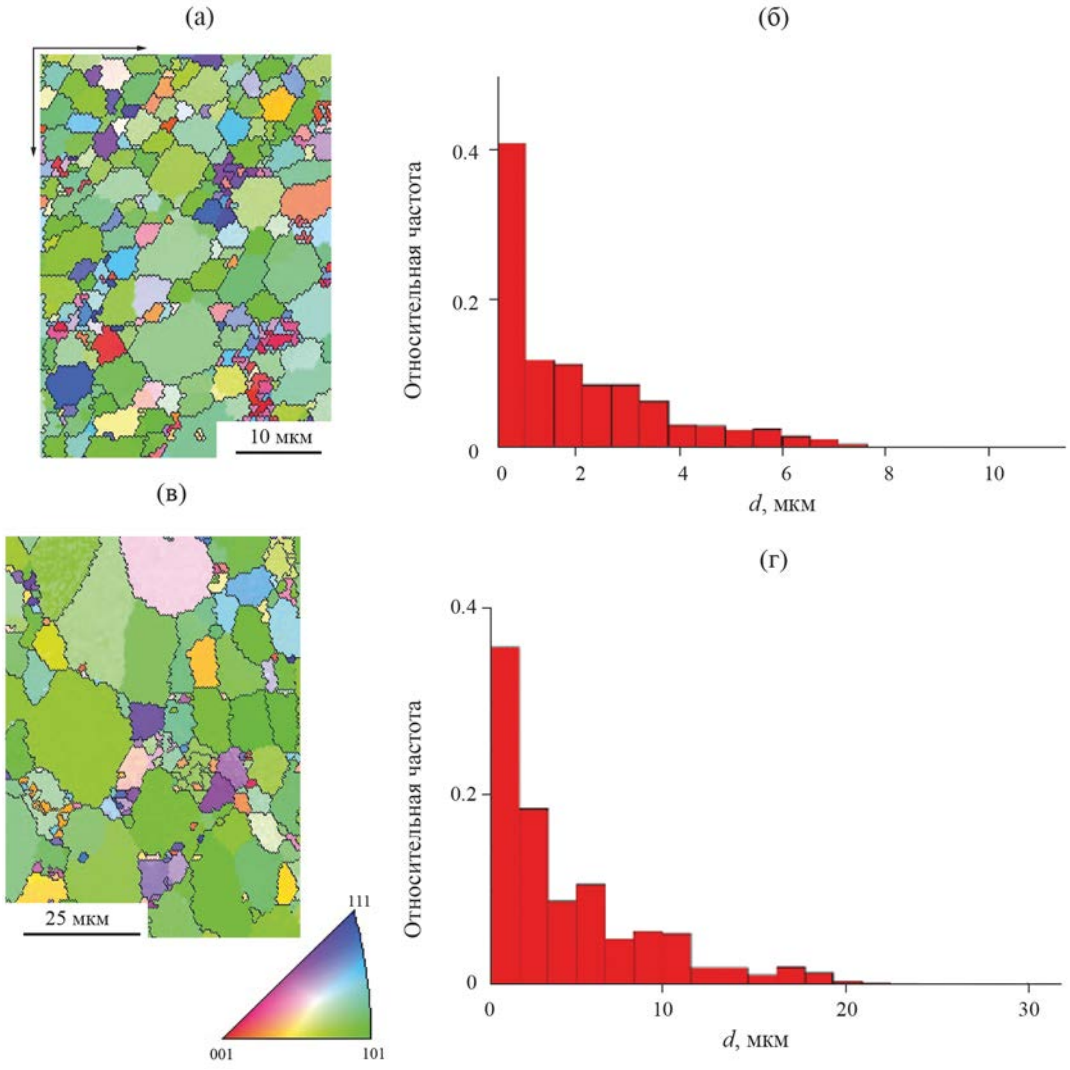


**Рис. 7.** Структура железа (а, в – ориентиционные карты в цветах ОПФ) и гистограммы распределения зерен по размерам (б, г) после деформации и отжига при 450°С; (а, б) деформация при 20°С, отжиг в течение 1 ч; (в, г) деформация при 250°С, отжиг в течение 4 ч, РЭМ.

среднего размера зерна, но экстремальные точки проявляются на ней более ярко.

Например, на зависимости, полученной для железа, деформированного при 20°С, при увеличении времени отжига от 15 мин до 1 ч средний размер зерна остается практически неизменным, а максимальный размер зерна уменьшается.

Подобное снижение максимального размера зерна наблюдается и в железе, деформированном при 250°С, при увеличении длительности отжига от 1 до 4 ч. Вероятно, такое измельчение структуры связано с появлением в ходе отжига новых центров рекристаллизации. На рис. 7 видно, что в этом случае в структуре наблюдаются мелкие зерна, расположенные преимущественно по границам крупных зерен. На распределениях зерен по размерам (рис. 7б, г) увеличивается высота пика, соответствующего зернам размером до 1–2 мкм.

Для продолжительности отжига 15 и 30 мин на рис. 6 приведены результаты, полученные методами как РЭМ, так и ПЭМ-исследований. Значения $d_{ср}$, определенные разными методами, практически совпадают за исключением точек, соответствующих кратковременному отжигу в течение 15–30 мин железа, деформированного при 250°С. В этом случае на карте контрастов Кикучи-картин наблюдаются крупные зерна (рис. 5в), которые не могут быть зафиксированы методом ПЭМ ($d_{max}$ = 40 мкм). В тоже время, мелкие рекристаллизованные зерна и микрокристаллиты в нерекристаллизованных областях не разрешаются методом РЭМ. Поскольку область образца, анализируемая методом РЭМ,

значительно превышает область, исследованную с помощью ПЭМ, первый метод дает более адекватную оценку среднего размера зерна. Рис. 7 показывает, что после горячей деформации по завершении статической рекристаллизации структура характеризуется широким распределением зерен по размерам, несмотря на его одномодальность.

Кинетические зависимости роста зерна на рис. 6 представлены в координатах $d_{ср}$–$t^{1/2}$. В этих координатах при нормальном росте зерна зависимость должна быть линейной [6]. На рис. 6б пунктиром приведена зависимость для отожженного при 300°C железа, в котором в результате деформации при 20°C была получена СМК-структура, и эта зависимость линейная. В работе [7] показано, что при 300°C в железе с СМК-структурой развивается низкотемпературная рекристаллизация, при которой происходит рост центров, сформированных во время деформации. Видно, что изменение размера зерна в ходе отжига при 450°C не подчиняется закону нормального роста ни для железа с СМК-структурой, сформированной при 20°C (рис. 6б), ни для железа с динамически рекристаллизованной структурой (рис. 6а).

Анализ обратных полюсных фигур (ОПФ), приведенных на рис. 8, показал, что в результате отжига железа, деформированного при 20°C, по завершению первичной рекристаллизации формируется аксиальная текстура {110} (рис. 8а). Такая же текстура, но более слабая и размытая была зафиксирована непосредственно после деформации железа при 250°C (рис. 8д). Текстура, полученная в результате деформации при 20°C и отжига, более острая: максимальная полюсная плотность после отжига при 450°C в течение как 30 мин, так и 16 ч в 1.5 раза выше, чем в результате деформации при 250°C и аналогичного отжига (рис. 8). Появление новых мелких зерен в результате отжига в течение 1 ч железа, деформированного при 20°C, сопровождается значительным в 1.5 раза снижением максимальной полюсной плотности (от 7 после отжига в течение 30 мин до 4 после часового отжига). Вероятно, новые зерна имеют ориентировку, отличную от {110} (рис. 8в). Увеличение длительности отжига способствует восстановлению остроты текстуры (рис. 8г) После горячей деформации подобное измельчение структуры в результате отжига в течение 4 ч не приводит к уменьшению остроты аксиальной текстуры (рис. 8ж).

Следует отметить, что методом рентгеноструктурного анализа ранее было установлено, что в железе на стадии СМК-структуры разрушается текстура {110}, созданная на предыдущей стадии холодной деформации [27]. Настоящая работа показала, что последующий отжиг приводит к восстановлению данной текстуры. Подобные результаты были получены и при рекристаллизации СМК-структуры ниобия, деформированного при комнатной температуре

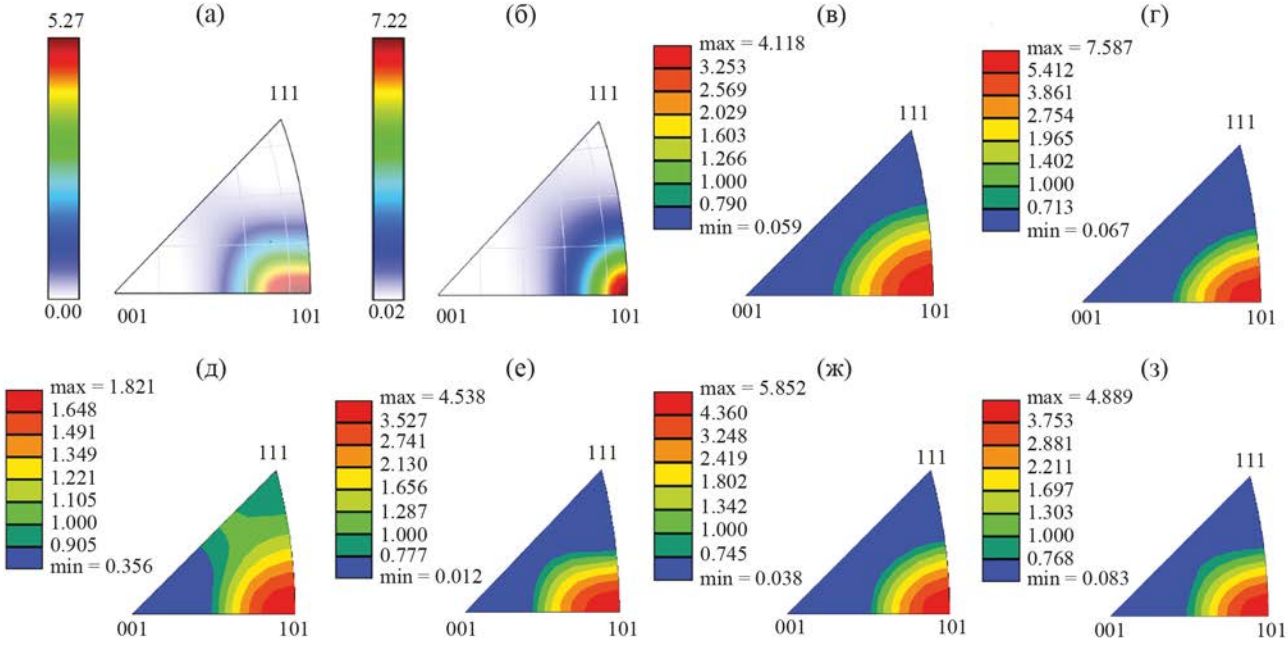


**Рис. 8.** Обратные полюсные фигуры [001], полученные методом EBSD с железа, деформированного при 20 (а–г) и 250°C (д–з) и отожженного при 450°C в течение: а – 15 мин; б, е – 30 мин; в – 1 ч; ж – 4 ч; г, з – 16 ч; д – без отжига.

[12]. Такое поведение ниобия было связано с избирательным ростом зерен указанной ориентировки. В работе [28] было установлено, что в ОЦК-металлах ориентировки {110} по обе стороны от границы раздела обеспечивают ансамблю зерен наиболее низкую энергию, независимо от угла разориентации соседних зерен. Возможно, это является причиной формирования текстуры {110} при отжиге железа, деформированного сдвигом под давлением.

Известно [29], что при сдвиговой деформации ОЦК-металлов текстура характеризуется образованием волокон двух типов. Первый тип представляет собой плоскость {110} ∥ плоскости сдвига и содержит компоненты F ({110}<001>), J ({110}<112>) и E ({110}<111>). Второй тип — {*hkl*}<111> содержит компоненты D ({112}<111>) и E ({110}<111>). Наиболее явно они проявляются на сечениях ФРО (функции распределения ориентировок) при φ2 = 0° и 45° (рис. 9а). Компоненты F, J и E на ОПФ должны приводить к усилению полюсной плотности вблизи полюса 101.

Анализ ФРО, полученных с исследованного в настоящей работе железа, подвергнутого деформации при разных температурах и последующему отжигу при 450°C в течение разного времени, позволил проследить эволюцию компонент текстуры. Результаты приведены на рис. 9.

На рис. 9б–г показаны сечения ФРО для железа, деформированного при комнатной температуре и отожженного в течение от 15 мин до 1 ч. После отжига в течение 15 мин на ФРО обнаруживаются пики интенсивности вблизи компонент J и F (рис. 9б). Эти пики отклонены в направлении φ1 от их идеального положения, указанного на рис. 9а, а компонента J раздвоена в направлении Φ. После 30 мин отжига (рис. 9в) раздвоение максимумов J исчезает, а максиму-

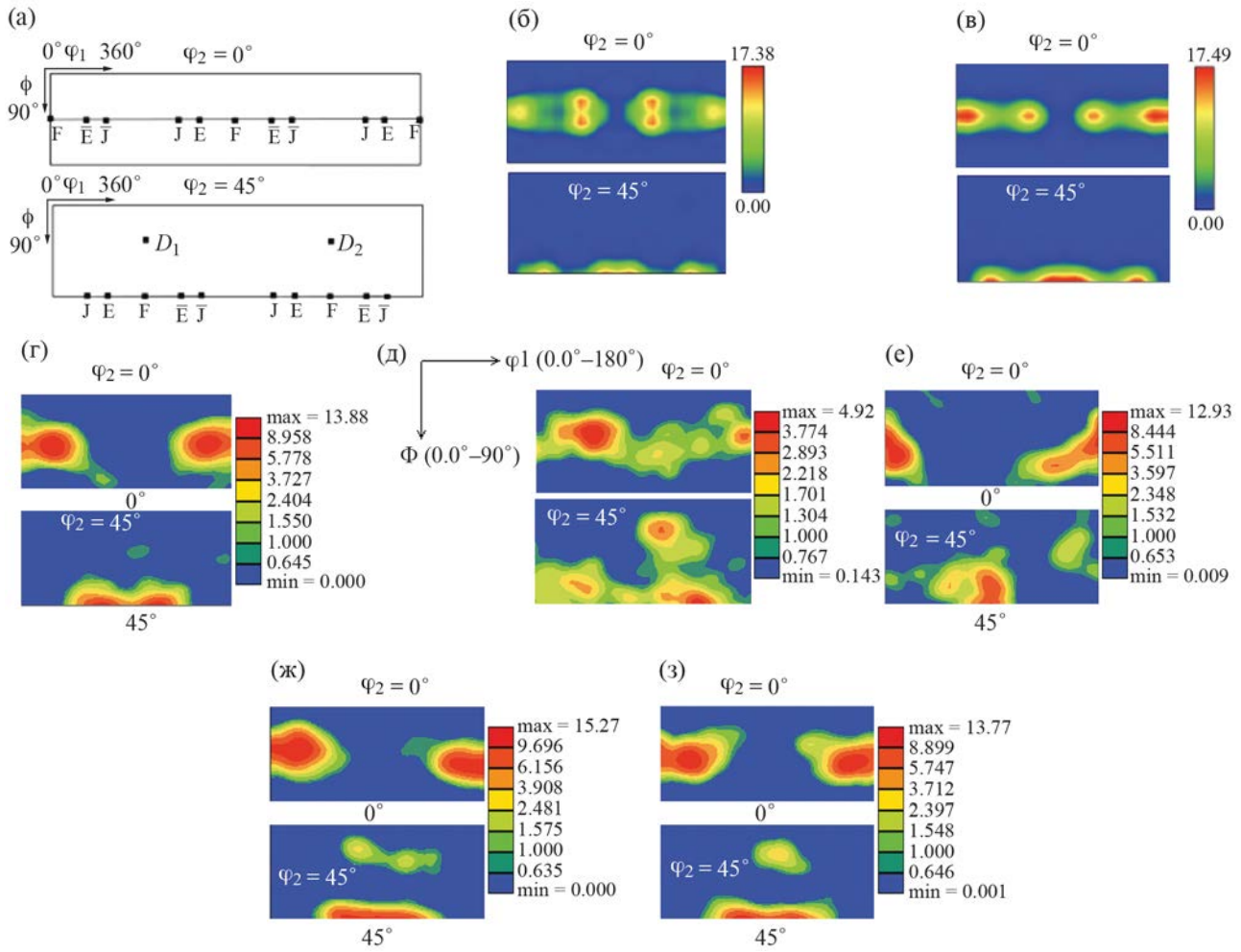


**Рис. 9.** Стандартные сечения ФРО, показывающие положение компонентов текстуры ОЦК-металлов, деформированных методом “сдвиг под давлением” [29] (а) и экспериментально полученные методом EBSD сечения ФРО железа, деформированного при 20 (б–г) и 250°C (д–з) и отожженного при 450°C в течение: б, е – 15 мин; в, ж – 30 мин; г, з – 1 ч; д – без отжига.

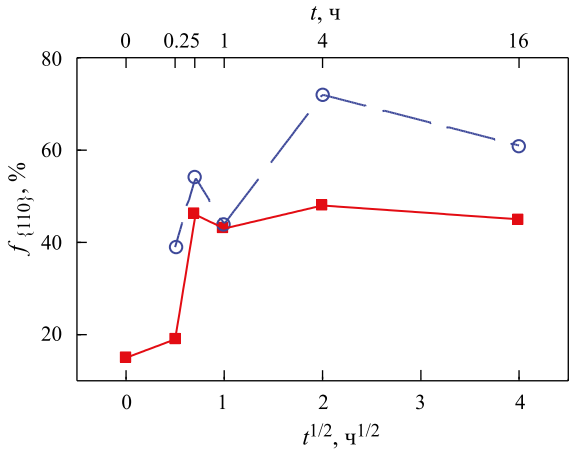


**Рис. 10.** Изменение доли площади, занятой зернами с ориентировкой {110}, в ходе отжига при 450°C железа, деформированного при 20°C (○) и 250°C (■).

мы, отвечающие компоненте F, смещаются в сторону идеальной ориентировки. При увеличении продолжительности отжига до 1 ч (рис. 9г) происходит значительное изменение вида сечений ФРО: компоненты J заменяются компонентами E и появляются новые ориентировки, часть из которых соответствует компоненте D.

Эти изменения ФРО, вероятно, связаны с появлением иных ориентировок в результате термоактивированного образования новых центров рекристаллизации. Дальнейшее увеличение выдержки до 4 ч не приводит к изменению положения пиков E и F, но сопровождается уменьшением их размытия, а компонента D исчезает.

После отжига в течение 16 ч кроме компонент E и F появляются слабые максимумы других ориентировок, которые не соответствуют компонентам текстуры сдвига или компоненте текстуры рекристаллизации ОЦК-металлов (“Куб” {001} <100> [29]). Таким образом в ходе отжига после деформации при 20°C формируется текстура с преобладанием двух компонент {110}<111> (E) и {110}<001> (F).

После деформации при 250°C компоненты текстуры сильно размыты, но наблюдается повышенная интенсивность ориентировок вблизи положений J, F и D (рис. 9д). Отжиг при 450°C в течение 15 мин приводит к значительному усилению компоненты F, наблюдается рост пика интенсивности вблизи этой компоненты от 1 до 13 (рис. 9е). После отжига в течение 30 мин (рис. 9ж) появляется размытая в направлении φ1 компонента D, пик интенсивности, наблюдавшийся после более короткой выдержки, растянут в том же направлении и захватывает компоненты E и F, при этом компонента J после отжига отсутствует. В результате увеличения длительности отжига до 1 и 4 ч размытие D уменьшается, при сохранении общей картины сечения ФРО (рис. 9з). После отжига в течение 16ч положение и интенсивность основных максимумов не меняется, но появляются слабые пики других ориентировок. Следовательно, в ходе отжига при 450°C железа, деформированного при 250°C, формируется текстура с преобладанием трех компонент {110}<111> (E), {110}<001> (F) и {112}<111> (D).

В работе [30] после горячей деформации (при 300°C) сплава Fe–9%Cr сдвигом под давлением наблюдали формирование компонент J{110}<211>, D{112}<111> и E{011}<111>, причем компоненты текстуры отклонялись от своих идеальных симметричных положений в направлении сдвига. Это отклонение сохранялось после отжига. В настоящей работе также наблюдаются отклонения компонент текстуры, но набор компонент немного отличается: вместо компоненты E, обнаруженной в сплаве Fe–9%Cr [30], в чистом железе после горячей деформации присутствует компонента F (рис. 9д). В сплаве Fe–9%Cr после деформации и отжига при 600°C пики интенсивности обнаруживались только вблизи текстурных компонент J ({110} <211>), в то время как в железе мы этой компоненты после отжига не наблюдаем. Это справедливо для обеих температур предварительной деформации, примененных в настоящей работе. Возможно, это противоречие связано со снижением ЭДУ-железа в результате легирования хромом.

Анализ ориентации зерен показал, что доля площади ($f${110}), занятой зернами, в которых плоскость {110} ориентирована параллельно поверхности образца, зависит от температуры предварительной деформации (рис. 10). Максимальная доля достигает 48% после отжига в течение 4 ч горячедеформированного железа и 72% после отжига холоднодеформированного железа. Присутствие компоненты текстуры D{112}<111> в железе, деформированном при 250°C, и ее сохранение при отжиге определяет более низкую долю площади, занятой зернами {110}, чем в железе, деформированном при комнатной температуре. Снижение на 10% $f${110} после деформации при 20°C и часового отжига хорошо согласуется с появлением новых компонент текстуры, обусловленных термоактивированным зарождением. Снижение $f${110} после отжига 16 ч сопровождается повышением доли ориентировок {321} и {221}, положение которых в ориентационном треугольнике близко к полюсу 110. Т. е. такое снижение показывает рассеяние сформированной текстуры.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована кинетика рекристаллизации в ходе отжига при 450°C железа с СМК-структурой, сформированной в результате деформации сдвигом под давлением при 250 и 20°C. Установлено, что изменение размера зерна в ходе отжига при 450°C не подчиняется закону нормального роста ни для железа с СМК-структурой, сформированной при 20°C, ни для железа с динамически рекристаллизованной структурой. В обоих случаях зафиксировано существенное развитие рекристаллизации за 15 мин отжига.

Анализ обратных полюсных фигур показал, что в результате отжига железа, деформированного как при 20°C, так и при 250°C, формируется аксиальная текстура {110}.

Доля площади, занятой зернами, в которых плоскость {110} ориентирована параллельно поверхности образца, зависит от температуры предварительной деформации и составляет около 50 и 70% после отжига горяче- и холоднодеформированного железа соответственно. В ходе отжига после деформации при 20°C формируется текстура с преобладанием двух компонент {110}<111> и {110}<001>, а после деформации при 250°C – с преобладанием трех компонент {110}<111>, {110}<001> и {112}<111>.

Обнаружено появление в ходе отжига новых центров рекристаллизации, которые приводят к уменьшению среднего и максимального размера зерна и размытию текстуры рекристаллизации {110}.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема “Давление”, № 122021000032-5). Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН. Авторы выражают благодарность Пилюгину В.П. за проведение деформации методом сдвиг под давлением и глубокую признательность Н.В. Николаевой за помощь в проведении структурных исследований.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zhou X., Li X.Y., Lu K.* Enhanced thermal stability of nanograined metals below a critical grain size // Scince. 2018. V. 360. P. 526–530.
2. *Zhou X., Li X.Y., Lu K.* Stabilizing nanograins in metals with grain boundary relaxation //Scripta Mater. 2020. V. 187. P. 345–349.
3. *Li X.Y., Zhou X., Lu K.* Rapid heating induced ultrahigh stability of nanograined copper // Science. Adv. 2020. V. 6. P. eaaz8003.
4. *Murty B.S., Datta M.K. and Pabi S.K.* Structure and thermal stability of nanocrystalline materials // S¯adhan¯a. 2003. V. 28. № 1 & 2. P. 23–45.
5. *Чувильдеев В.Н., Копылов В.И., Нохрин А.В., Макаров И.М., Грязнов М.Ю.* Рекристаллизация в микрокристаллических меди и никеле, полученных методами РКУ-прессования. III. Аномальный рост зерен. Модель // ФММ. 2004. Т. 97. № 1. С. 3–8.
6. *Горелик С.С., Добаткин С.В., Капуткина Л.М.* Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: МИСиС, 2005. 432 с.
7. *Дегтярев М.В., Воронова Л.М., Губернаторов В.В., Чащухина Т.И.* О термической стабильности микрокристаллической структуры в однофазных металлических материалах // ДАН. 2002. Т. 386. № 2. С. 180–183.
8. *Takayama A., Yang X., Miura H., Sakai T.* Continuous static recrystallization in ultrafine-grained copper processed by multi-directional forging // Mater. Sci. Eng. A. 2008. V. 478. P. 221–228
9. *Jiang H., Zhu Y.T., Butt D.P., Alexandrov I.V., Lowe T.C.* Microstructural evolution, microhardness and thermal stability of HPT-processed Cu // Mater. Sci. Eng. A. 2000. V. 290. P. 128–138
10. *Voronova L.M., Degtyarev M.V., Chashchukhina T.I., Krasnoperova Yu.G., Resnina N.N.* Effect of dynamic recovery on structure formation in nickel upon high-pressure torsion and subsequent annealing // Mater. Sci. Eng. A. 2015. V. 639. P. 155–164.
11. *Zhang H.W., Huang X., Pippan R., Hansen N.* Thermal behavior of Ni (99.967% and 99.5% purity) deformed to an ultra-high strain by high pressure torsion // Acta Mater. 2010. V. 58. 1698–1707.
12. *Degtyarev M., Chashchukhina T., Voronova L., Gapontseva T., Levit V.* Evolution of microstructure and microtexture upon recrystallization of submicrocrystalline niobium // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. 2020. V. 86. P. 105117.
13. *Popov V.V., Popova E.N.* Behavior of Nb and CuNb Composites under Severe Plastic Deformation and Annealing // Mater. Trans. 2019. V. 60. No. 7. P. 1209–1220.
14. *Stotskiy A.G., Polyakov A.V., Dyakonov G.S. and. Semenova I.P.* Thermal Stability of Titanium Alloy VT8M-1 with Ultrafine-Grained Structure// MATEC Web of Conferences. 2020. V. 321. P. 11060.
15. *Дегтярев М.В., Воронова Л.М., Чащухина Т.И.* Влияние структуры, созданной при большой пластической деформации, на кинетику превращений при нагреве // Металлы. 2003. № 3. С. 53–61.
16. *Воронова Л.М., Дегтярев М.В., Чащухина Т.И.* Низкотемпературная рекристаллизация субмикрокристаллической структуры армко-железа и стали 30Г2Р // ФММ. 2004. Т. 98. № 1. С. 93–102.
17. *Воронова Л.М., Дегтярев М.В., Чащухина Т.И.* Рекристаллизация ультрадисперсной структуры чистого железа, сформированной на разных стадиях деформационного наклепа // ФММ. 2007. Т. 104. № 3. С. 275–286.

18. *Воронова Л.М., Дегтярев М.В., Чащухина Т.И.* Кинетика роста зерна при нагреве никеля, деформированного сдвигом под давлением // ФММ. 2021. Т. 122. № 6. С. 600–607.
19. *Красноперова Ю.Г., Дегтярев М.В., Воронова Л.М., Чащухина Т.И.* Влияние температуры отжига на рекристаллизацию никеля с ультрадисперсной структурой различного типа // ФММ. 2016. Т. 117. № 3. С. 279–286.
20. *Jie Xu, Jianwei Li, Chuan Ting Wang, Debin Shan, Bin Guo, Langdon T.G.* Evidence for an early softening behavior in pure copper processed by high-pressure torsion // J. Mater. Sci. 2016. V. 51. P. 1923–1930.
21. *Dudova N., Belyakov A., Sakai T., Kaibyshev R.* Dynamic recrystallization mechanisms operating in a Ni-20%Cr alloy under hot-to-warm working // Acta Mater. 2010. V. 58. P. 3624–3632.
22. *Edalati K., Horita Z., Furuta T., Kuramoto S.* Dynamic recrystallization and recovery during high-pressure torsion: Experimental evidence by torque measurement using ring specimens // Mater. Sci. Eng. A. 2013. V. 559. P. 506–509.
23. *Карамышев К.Ю., Чащухина Т.И., Воронова Л.М., Дегтярев М.В., Пилюгин В.П.* Температурно-скоростные условия деформации и структурообразующие процессы в никеле при сдвиге под давлением//ФММ. 2023. Т. 124. № 1. С. 106–113.
24. *Шугаев К.Е., Дегтярев М.В., Воронова Л.М., Чащухина Т.И.* Рост зерна при отжиге железа, деформированного при 250°С методом сдвига под давлением // ФММ. 2022. Т. 123. № 10. С. 1046–1053.
25. *Bernardi H.H., Sandim H.R.Z., Zilnyk K.D., Verlinden B., Raabe D.* Microstructural Stability of a Niobium Single Crystal Deformed by Equal Channel Angular Pressing // Materials Research. 2017. V. 20. P. 1238–1247.
26. *Humphreys F.J.* Review grain and subgrain characterisation by electron backscatter diffraction // J. Mater. Sci. 2001. V. 36. P. 3833–3854.
27. *Дегтярев М.В., Чащухина Т.И., Воронова Л.М., Пацелов А.М.* Влияние деформации сдвигом под давлением на параметры структуры железа и конструкционной стали 30Г2Р // Материаловедение. 2003. № 2. С. 28–31.
28. *Ratanaphan S., Olmsted D.L., Bulatov V.V., Holm E.A., Rollett A.D., Rohrer G.S.* Grain boundary energies in body-centered cubic metals // Acta Mater. 2015. V. 88. P. 346–354.
29. *Azzeddine H., Bradai D., Baudin T., Langdon T.G.* Texture evolution in high-pressure torsion processing // Progress Mater. Sci. 2022. V. 125. P. 100886.
30. *Duan J., Wen H., Zhou C., Islamgaliev R., Li X.* Evolution of microstructure and texture during annealing in a high-pressure torsion processed Fe-9Cr alloy // Materialia. 2019. V. 6. P. 100349.

# INFLUENCE OF THE TEMPERATURE OF HIGH PRESSURE TORSION DEFORMATION ON THE RECRYSTALLIZATION KINETICS OF IRON WITH A SUBMICROCRYSTALLINE STRUCTURE

**L. M. Voronova[1], *, M. V. Degtyarev[1], T. I. Chashchukhina[1]**

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

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

The kinetics of recrystallization of pure iron deformed by high pressure torsion at 20 and 250°C has been studied in the course of annealing at 450°C. The change in grain size upon annealing at 450°C does not obey the law of normal grain growth, either in iron with an SMC structure formed at 20°C or in iron with a dynamically recrystallized structure formed at 250°C. This is because new thermally activated recrystallization centers appear upon annealing. The study has also established the influence of deformation temperature on the annealing texture. Similarly, after deformation at 20°C, a sharper texture is formed with a predominance of two components {110} <111> and {110} <001>, and after deformation at 250°C, with a predominance of three components {110} <111>, {110} <001> and {112} <111>, is formed.

*Keywords*: iron, high pressure torsion, dynamic recrystallization, static recrystallization, structure, texture

*ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2024, том 125, № 5, с. 591–602*

## СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

*УДК 538.911:539.1.075*

# ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ И СТРУКТУРНЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ В СПЛАВАХ $Fe_{73}Ga_{27}RE_{0.5}$ (RE = Dy, Er, Tb, 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, просп. 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 08.12.2023 г.
После доработки 12.01.2024 г.
Принята к публикации 14.01.2024 г.

Приведены новые данные о фазовых состояниях и структурных превращениях в сплавах $Fe_{73}Ga_{27}$, легированных Dy, Er, Tb и Yb в количестве ~0.5 ат.%. Структурные данные получены в нейтронных дифракционных экспериментах, выполненных с высоким разрешением и в режиме непрерывного сканирования по температуре при нагреве до 850°C и последующем охлаждении со скоростью ±2 °C/мин. Установлено, что как последовательность образующихся и исчезающих структурных фаз, так и финальное состояние сплава зависят от типа редкоземельного элемента. Фазовые переходы в сплаве с Dy аналогичны переходам в исходном сплаве $Fe_{73}Ga_{27}$, за исключением финального состояния. Легирование Er и Tb приводит к замещению упорядоченных плотноупакованных фаз $L1_2$ и $D0_{19}$ их неупорядоченными аналогами $A1$ и $A3$. При легировании Yb образования фаз $L1_2$ или $A1$ и $D0_{19}$ или $A3$ вообще не происходит. Существование тетрагональных структурных фаз $L6_0$ ($m$-$D0_3$) и $D0_{22}$, обнаруженных ранее в аналогичных сплавах в электронно-дифракционных исследованиях, не подтверждено.

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

**DOI:** 10.31857/S0015323024050115, **EDN:** XVZHFA

## ВВЕДЕНИЕ

Известно, что магнитострикционные свойства сплавов Fe–Ga могут быть заметно улучшены при их легировании редкоземельными элементами. Этот факт отражен в многочисленных оригинальных статьях и обзорах [1–6]. Особенно подробно изучено влияние Tb на физические и структурные свойства Fe–Ga сплавов [1, 4–9], как элемента, обладающего сильной магнитной анизотропией, которая способствует повышению магнитострикции сплава в целом. Предполагается, что еще одной причиной, определяющей повышение магнитострикции сплавов с добавкой Tb, является его содействие образованию нанонеоднородностей в закаленных или литых сплавах с преимущественно $D0_3$-структурой, формирующихся в виде тетрагональных структур $L6_0$ (ее зачастую обозначают как модифицированная $D0_3$ или $m$-$D0_3$) и $D0_{22}$ [5, 10].

Присутствие $L6_0$- и $D0_{22}$-структур в сплаве в количестве достаточном для влияния на такое объемное свойство, как магнитострикция, остается предметом дискуссий. Можно сказать, что достоверных свидетельств формирования объемных областей с упорядоченной по типу $L6_0$ или $D0_{22}$-структурой пока не найдено. Фактически все сведения, которые можно рассматривать как подтверждающие присутствие этих фаз

в сплаве, получены методом SAED (selected area electron diffraction) (см., напр., [5, 9, 10]). Но использование этого метода предполагает специфическую подготовку образцов путем их утонения сфокусированным пучком ионов (focused ion-milling beam technique), которая может приводить к формированию разнообразных выделений на поверхности сплава. Как показано в [11], эти выделения в форме аморфных или кристаллических поверхностных оксидов могут значительно затруднять наблюдение упорядоченных структурных фаз и имитировать дифракционные спектры тетрагональных фаз. Для надежного подтверждения присутствия тетрагональных фаз в объеме образца необходима регистрация присущих только им дифракционных пиков с использованием рентгеновского, синхротронного или нейтронного излучений. Однако, несмотря на многочисленные попытки, ни в одном эксперименте с этими излучениями до сих пор не удалось зарегистрировать ни $L6_0$, ни $D0_{22}$-фазу. Наблюдавшиеся в некоторых синхротронных экспериментах отдельные пики [12, 13], которые интерпретировались как принадлежащие фазе $L6_0$, не могут являться достаточным свидетельством присутствия этой фазы в образце. Необходимым условием является наблюдение нескольких пиков этой фазы.

Помимо влияния на магнитострикционные свойства Fe–Ga-сплавов и на формирование тетрагональных фаз, присутствие редкоземельных элементов (RE) в сплаве оказывает заметное воздействие на протекание структурных переходов в ходе температурных воздействий. В частности, как установлено в нейтронных исследованиях [4, 6], присутствие Tb в количестве (0.15 ÷ 0.5) ат.% в сплавах с ~27 ат.% Ga подавляет образование плотноупакованных фаз $L1_2$ и $D0_{19}$. Эффективность нейтронных дифракционных исследований фазовых переходов в сплавах типа Fe–Ga была продемонстрирована в ряде работ, результаты которых представлены в обзорах [6, 14]. В основном, она определяется объемным характером получаемой информации и возможностью проводить эксперименты в режиме *in situ* и в реальном времени со скоростью набора данных на уровне 1 мин, что является необходимым условием для детального прослеживания структурных изменений в ходе непрерывного нагрева или охлаждения сплава. Для сплавов Fe–Ga–RE этим методом получены детальные данные о сплавах с ~19 ат.% Ga и RE = Dy, Er, Tb, Yb [15]. В настоящей работе изучены аналогичные сплавы, но при содержании галлия ~27 ат.%, что соответствует второму пику на зависимости магнитострикции от содержания Ga в двойном сплаве [16]. Подробное исследование структуры и фазовых переходов в исходном (нелегированном) сплаве $Fe_{73}Ga_{27}$ выполнено в работе [17], где показано, в частности, что после медленного нагрева и последующего охлаждения его структурное состояние представляет собой равновесную смесь фаз $L1_2$ и $D0_{19}$ с примерно равным объемным содержанием. В [15] было установлено, что структурные перестройки как в исходном $Fe_{81}Ga_{19}$ сплаве, так и в его легированных аналогах протекают в целом похожим образом. В настоящей работе показано, что при увеличении содержания галлия до ~27 ат.% тип редкоземельного элемента оказывает заметное влияние на тип и объемную долю промежуточных фаз, появляющихся и исчезающих при нагреве–охлаждении сплава, и на образующееся финальное равновесное состояние.

## ОБРАЗЦЫ, СТРУКТУРНЫЕ СОСТОЯНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТ

Литые образцы $(Fe_{81}Ga_{27})_{1-x}RE_x$ с четырьмя разными редкоземельными элементами были получены плавлением соответствующей смеси чистых Fe, Ga и RE в индукционной печи, заполненной аргоном, и последующей кристаллизацией в медной изложнице. Анализ химического состава слитков, проведенный методом энергодисперсионной спектроскопии (EDX), выявил следующие композиции: $Fe_{73.2}Ga_{26.8}Dy_{0.5}$, $Fe_{72.6}Ga_{27.4}Er_{0.5}$, $Fe_{73.3}Ga_{26.7}Yb_{0.5}$, $Fe_{72.6}Ga_{27.4}Tb_{0.5}$. Здесь суммарное содержание Fe и Ga подразумевается умноженным на $(1 - x/100)$, где $x$ – содержание RE элемента. Поскольку ошибка в определении содержания Ga составляет около 0.2 ат.%, далее для краткости используется обозначение $Fe_{73}Ga_{27}RE_{0.5}$. Из полученных слитков для нейтронных экспериментов вырезали образцы в форме параллелепипеда, размерами 4 × 8 × 50 мм.

В Fe–Ga-сплавах с ~27 ат.% Ga возможно образование пяти типов структур [18], три из них основаны на ОЦК-ячейке: неупорядоченная $A2$ (кубическая, $Im\bar{3}m$, $a \approx 2.91$ Å, $N = 2$), частично или полностью упорядоченные $D0_3$ (кубическая, $Fm\bar{3}m$, $a \approx 2a_{A2} \approx 5.82$ Å, $N = 16$) и $B2$ (кубическая, $Pm\bar{3}m$, $a \approx 2.92$ Å, $N = 2$), а также $L1_2$ (кубическая структура ГЦК-типа, $Pm\bar{3}m$, $a \approx 3.72$ Å, $N = 4$) и $D0_{19}$ (гексагональная структура ГПУ-типа, $P6_3/mmc$, $a \approx 5.22$ Å, $c \approx 4.23$ Å, $N = 8$). Разупорядочение структуры $L1_2$ переводит ее в $A1$ (ГЦК-ячейка, $Fm\bar{3}m$, $a \approx 3.72$ Å), а структуры $D0_{19}$ – в $A3$ с уменьшенным в 2 раза параметром $a$ ($a \approx 2.64$ Å). Далее для единообразия индексации дифракционных пиков структур $A2$, $B2$ и $D0_3$ будет использоваться элементарная ячейка фазы $D0_3$, в которой основные пики определяются условием $h + k + l = 4n$ (напр., 220, 400 и

т.д.). Сверхструктурные пики в этой фазе разрешены, 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 $B2$ разрешены основные пики, если $h + k + l = 4n$ и сверхструктурные, если $h + k + l = 2n$.

Измерения дифракционных спектров выполнены на фурье-дифрактометре высокого разрешения (HRFD) на импульсном реакторе ИБР-2 в ОИЯИ (Дубна) [19]. Для развертки дифракционного спектра на HRFD используется метод времени пролета, высокое разрешение по межплоскостному расстоянию обеспечивается быстрым фурье-прерывателем. Важной особенностью HRFD является возможность переключения между модами высокого разрешения ($\Delta d/d \approx 0.002$, время накопления полного спектра – 1 час) и высокой светосилы со средним разрешением ($\Delta d/d \approx 0.015$). Во второй моде полный спектр в диапазоне $d_{hkl} = (1–5)$ Å с необходимой статистикой набирается за ~1 минуту. Калибровка HRFD по длине волны и измерение функции разрешения дифрактометра были выполнены с использованием стандартного поликристалла $La^{11}B_6$ (из серии NIST standard). По спектрам высокого разрешения определяли фазовые состояния в исходном (до нагрева) и в конечном (после нагрева–охлаждения) состояниях и выполняли анализ профилей дифракционных пиков, что позволяло делать заключения о микроструктуре сплавов. Уровень разрешающей способности HRFD позволяет определять характерные размеры областей когерентного рассеяния (ОКР), если $L < 3000$ Å, и микродеформации в кристаллитах (статические флуктуации метрических параметров элементарной ячейки, $\varepsilon \approx \Delta a/a$), если $\varepsilon > 3 \cdot 10^{-4}$. Измерения дифракционных спектров в реальном времени вели в ходе нагрева до 850°C и последующего охлаждения до комнатной температуры (КТ) при скоростях изменения температуры ±2°C/мин. По этим спектрам определяли температурные зависимости интенсивностей, положений и ширин нескольких дифракционных пиков, которые затем переводились в кристаллографические характеристики структурных фаз.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

**Структурные состояния сплавов.** Нейтронные дифракционные спектры всех четырех сплавов в начальном литом состоянии (до нагрева, as-cast), измеренные в моде высокого разрешения, в первом приближении одинаковы и содержат только основные и сверхструктурные пики фазы $D0_3$. Финальные состояния, после процедуры нагрева–охлаждения, оказались одинаковы для сплавов с Er, Tb и Yb (сохранилась фаза $D0_3$), но в сплаве с Dy фаза $D0_3$ практически перешла в равновесную фазу $L1_2$ (осталась небольшая примесь фазы $A2$). Это видно из спектров, показанных на рис. 1, где приведены данные для сплавов с Er и Dy. Хорошо видны сверхструктурные пики фаз $D0_3$ (111, 200, 311) и $L1_2$ (100, 110, 210). Спектры, измеренные на сплавах с Tb и Yb, идентичны спектрам для сплава с Er.

Профили дифракционных пиков регулярные, и могут быть хорошо аппроксимированы функцией Войта. В исходном состоянии основные дифракционные пики для всех сплавов несколько уширены по сравнению с пиками, полученными от $LaB_6$ ($\Delta d/d \approx 0.0024$ вместо 0.0020), и остаются практически неизменными для сплавов с Er, Tb и Yb после их нагрева–охлаждения (рис. 2а). Исключением является сплав с Dy, находящийся после нагрева–охлаждения в фазе $L1_2$, пики которой значительно и нерегулярно уширены (рис. 2б). В нескольких рентгеновских и синхротронных экспериментах (см., напр., [3, 9]) зарегистрировано характерное искажение (расщепление) основных дифракционных пиков, которое интерпретируется в пользу присутствия в образце тетрагональной фазы $L6_0$. Причем интенсивность компоненты, обозначаемой как $L6_0$, сравнима или даже превышает интенсивность компоненты основной фазы ($A2$ или $D0_3$). Относительная величина расщепления составляет $\Delta d/d \approx 0.005$, и оно должно было бы проявляться в профилях пиков, показанных на рис. 2, как появление дополнительной компоненты, отстоящей на ~ 0.01 Å. Как видно, ничего подобного не наблюдается.

Для выявления причин уширения дифракционных пиков был проведен анализ с использованием метода Вильямсона–Холла. Он показал (рис. 3а), что экспериментальные зависимости величин $W^2$ от $d^2$, где $W$ – ширины пиков, $d$ – межплоскостное расстояние, являются линейными для основных и параболическими для сверхструктурных пиков в сплавах с Er, Tb и Yb, находящихся в исходном состоянии. После нагрева–охлаждения этих сплавов указанная зависимость становится линейной для всех дифракционных пиков в спектре. Это означает (подробная интерпретация эффекта дана в [18]), что микроструктура сплавов с Er, Tb и Yb в исходном состоянии представляет собой структурно неупорядоченную матрицу фазы $A2$ с дисперсно встроенными в нее кластерами упорядоченной фазы $D0_3$, характерные размеры которых составляют ~900 Å. В результате медленных нагрева

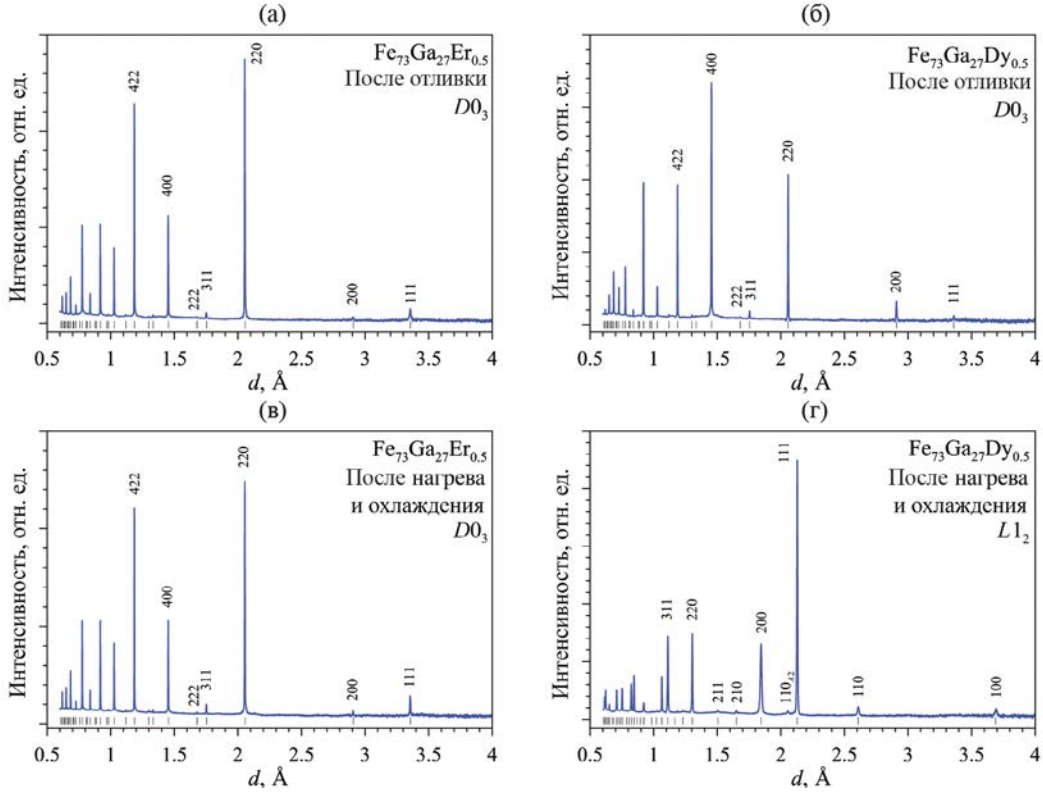


**Рис. 1.** Нейтронные дифракционные спектры сплавов $Fe_{73}Ga_{27}RE_{0.5}$, RE = Er, Dy, измеренные на HRFD (высокое разрешение) при комнатной температуре в исходном состоянии (после отливки) и после медленного нагрева (до 850°C) и последующего охлаждения до КТ. Указаны положения пиков фаз $D0_3$ (на а, б, в) и $L1_2$ (на г) и индексы Миллера некоторых пиков.

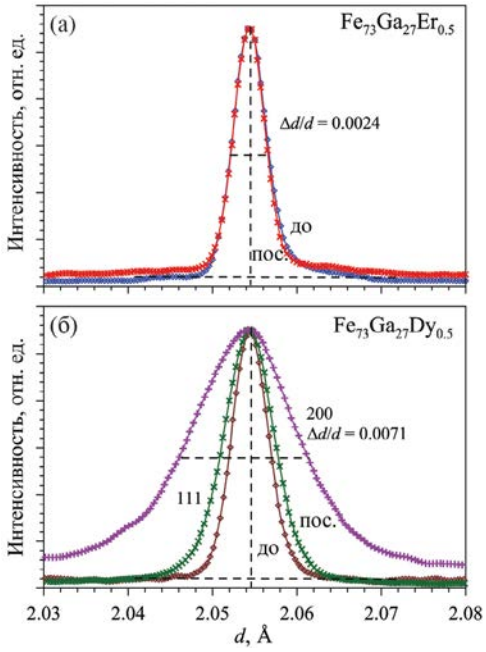


**Рис. 2.** Профили дифракционных пиков сплавов $Fe_{73}Ga_{27}Er_{0.5}$ (а) и $Fe_{73}Ga_{27}Dy_{0.5}$ (б), измеренные на HRFD (высокое разрешение) до (до, ромбы) и после (пос., кресты) медленного нагрева–охлаждения. Для фазы $D0_3$ (сплав с Er до нагрева и после охлаждения, и с Dy до нагрева) показаны профили пика 220. Для фазы $L1_2$ (сплав с Dy после охлаждения) показаны профили пиков 111 и 200. Пики нормированы по амплитуде и совмещены по межплоскостному расстоянию.

и охлаждения атомная структура всего объема сплавов упорядочилась, превратившись в фазу $D0_3$. Некоторое превышение ширин основных дифракционных пиков над вкладом функции разрешения HRFD связано исключительно с наличием статических флуктуаций параметра элементарной ячейки (микродеформациями), $\varepsilon = \Delta a/a \approx 0.0004$. Следует отметить, что параметры элементарных ячеек, определенные по основным и по сверхструктурным дифракционным пикам, практически идентичны, что означает высокую степень когерентности элементарных ячеек матрицы и кластеров (подробнее см. [14]). Совершенно другая ситуация реализуется для сплава с Dy (рис. 3б). А именно, исходное состояние – однородное (фаза $D0_3$), состояние после нагрева–охлаждения (фаза $L1_2$) – сильно и анизотропно напряженное. Похожая морфология микроструктуры была определена для литого сплава $Fe_{73}Ga_{27}$ [18], и показано, что построение Вильямсона–Холла может быть линеаризовано при учете дислокационного фактора контраста.

Помимо анализа микроструктурного состояния, дифракционные спектры, измеренные в моде высокого разрешения, использовались еще и для определения параметров элементарных ячеек присутствующих в сплавах фаз. Соответ-

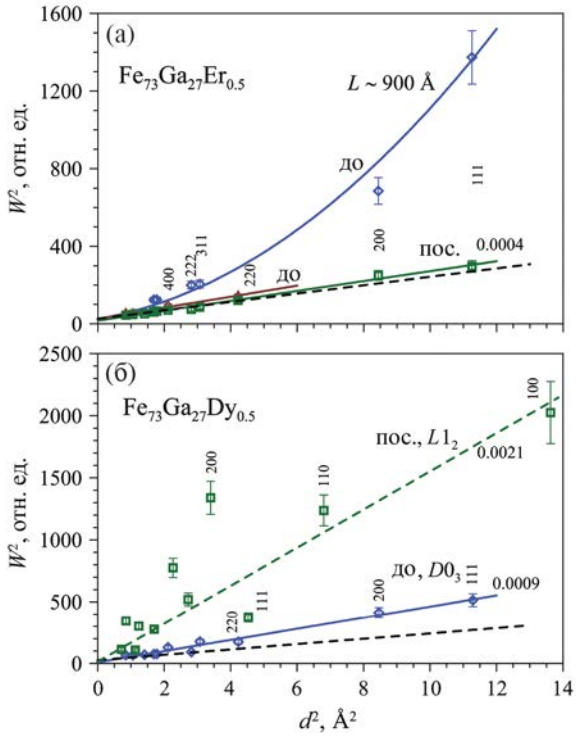


**Рис. 3.** Построение Вильямсона–Холла для ширин дифракционных пиков сплавов $Fe_{73}Ga_{27}Er_{0.5}$ (а) и $Fe_{73}Ga_{27}Dy_{0.5}$ (б) в исходном состоянии (ромбы, обозначены до) и после охлаждения (квадраты, обозначены пос.). Сплошные линии – описание экспериментальных точек с использованием метода наименьших квадратов. Штриховая линия по точкам фазы $L1_2$ на (б) проведена для наглядности. Приведены индексы Миллера первых дифракционных пиков. Цифрами указаны величины микродеформаций. Штриховая линия внизу обоих графиков – вклад в ширины пиков от функции разрешения дифрактометра.

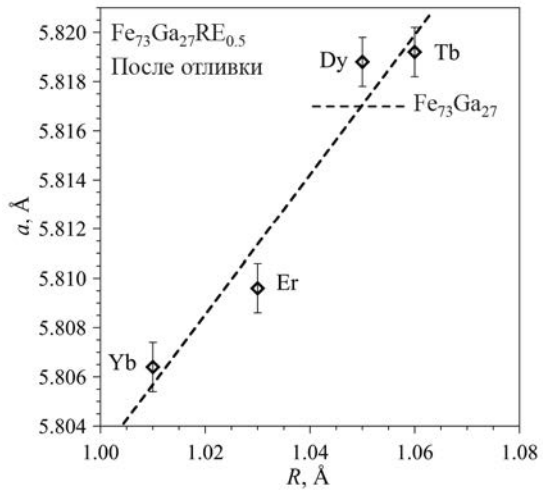


**Рис. 4.** Параметр элементарной ячейки фазы $D0_3$ как функция ионного радиуса редкоземельного элемента (валентное состояние 3+). Горизонтальной линией указана величина параметра для сплава $Fe_{73}Ga_{27}$.

ствующие данные вместе с информацией о фазовых состояниях сплавов в исходном состоянии приведены в табл. 1 и показаны на рис. 4. Видно, что, несмотря на очень небольшие различия параметров ячеек разных сплавов, просматривается их регулярная зависимость от ионного радиуса легирующего элемента. Этот факт является косвенным свидетельством того, что RE элементы действительно встраиваются в структуру сплава, замещая либо Fe, либо Ga. Поскольку после охлаждения в сплавах присутствуют разные структурные фазы, то размеры их элементарных ячеек удобнее анализировать, сравнивая атомные объемы (объем ячейки, приходящийся на один атом). Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что в Fe–Ga-сплавах фаза $D0_3$, основанная на ОЦК-ячейке, является более плотной ($V_a \approx 12.30$ Å$^3$), чем фазы $L1_2$ ($V_a \approx 12.52$ Å$^3$) и $D0_{19}$ ($V_a \approx 12.48$ Å$^3$), основанные на ГЦК- и ГПУ-ячейках, соответственно. Аналогичный результат был получен ранее в эксперименте по медленному нагреву сплава $Fe_{73}Ga_{27}$ [18], а именно, при фазовом переходе $D0_3 \rightarrow L1_2$ атомный объем скачком увеличивается, а при $L1_2 \rightarrow D0_{19}$ немного уменьшается.

**Фазовые переходы при нагреве и охлаждении.** Анализ нейтронных дифракционных спектров,

**Таблица 1.** Фазовые состояния сплавов $Fe_{73}Ga_{27}$ + RE до нагрева и после охлаждения. До нагрева приведены параметры ячейки фазы $D0_3$. В последней колонке приведены атомные объемы основной ($L1_2$ или $D0_3$) и дополнительной ($D0_{19}$ или $A2$) фаз после охлаждения сплава. Ошибки определения параметров ячейки составляют около ±0.001 Å, атомных объемов – ±0.05 Å$^3$

| Состав | До нагрева | $a$, Å | После охлаждения | $V_a$, Å$^3$ |
|---|---|---|---|---|
| $Fe_{73}Ga_{27}$ | $D0_3$ | 5.817 | $L1_2 + D0_{19}$ | 12.52 / 12.48 |
| + $Dy_{0.5}$ | $D0_3$ | 5.819 | $L1_2 + A2$ | 12.54 / 12.29 |
| + $Er_{0.5}$ | $A2 + D0_3$ | 5.810 | $D0_3$ | 12.30 |
| + $Tb_{0.5}$ | $A2 + D0_3$ | 5.819 | $D0_3$ | 12.32 |
| + $Yb_{0.5}$ | $A2 + D0_3$ | 5.806 | $D0_3$ | 12.26 |

измеренных в ходе непрерывного нагрева и последующего охлаждения сплава со скоростью изменения температуры ±2°C/мин, позволяет детально проследить за происходящими в нем структурными фазовыми переходами. В сплаве $Fe_{73}Ga_{27}Dy_{0.5}$ трансформации структуры во многом повторяют фазовые переходы, наблюдавшиеся для исходного сплава $Fe_{73}Ga_{27}$ [17, 18]. Их 3*D*-визуализация представлена на рис. 5, где видны сильные основные и слабые сверхструктурные дифракционные пики всех четырех структурных фаз, существующих в этом сплаве при разных температурах. На рис. 6 показано, как интенсивности характерных дифракционных пиков различных фаз меняются при нагреве и охлаждении. Обращает на себя внимание общее значительное уменьшение интенсивностей дифракционных пиков при высоких температурах, более сильное, чем в $Fe_{73}Ga_{27}$. В некоторой степени оно связано с уменьшением фактора Дебая–Валлера, но в основном с нарушением дальнего порядка, вплоть до частичной аморфи-

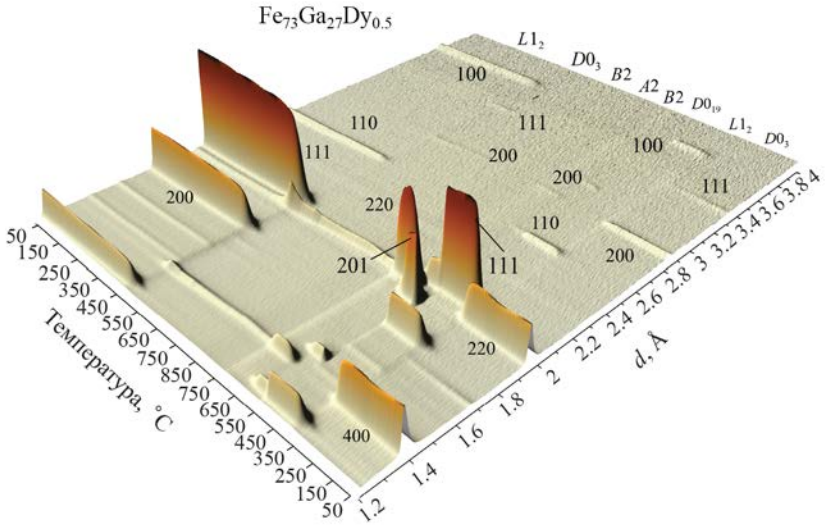


**Рис. 5.** Дифракционные спектры сплава $Fe_{73}Ga_{27}Dy_{0.5}$, измеренные в ходе нагрева и последующего охлаждения со скоростью ±2°C/мин. Ось температуры (и времени) направлена снизу вверх, ось межплоскостных расстояний – слева направо. Исходное состояние образца – фаза $D0_3$, при нагреве происходят переходы $D0_3 \rightarrow L1_2 \rightarrow D0_{19} \rightarrow B2 \rightarrow A2$, при охлаждении происходят переходы $A2 \rightarrow B2 \rightarrow D0_3 \rightarrow L1_2$. Индексы Миллера пиков, принадлежащих фазам *A*2, *B*2 и $D0_3$, приведены для ячейки $D0_3$. Время измерения одного спектра – 1 минута, всего 3*D*-карта содержит около 900 спектров.

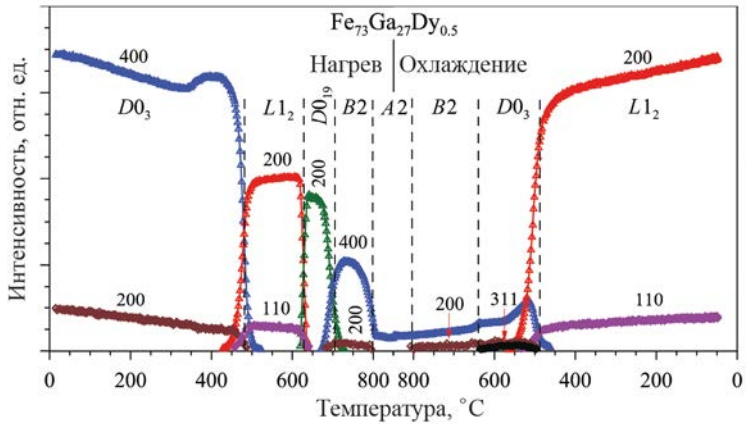


**Рис. 6.** Зависимости от температуры интенсивностей некоторых основных и сверхструктурных дифракционных пиков сплава $Fe_{73}Ga_{27}Dy_{0.5}$ в ходе его нагрева (до 850°C) и последующего охлаждениях. Вертикальными линиями указаны (условно) температуры переходов между структурными фазами.

зации структуры. Еще одним отличием от переходов в исходном сплаве стало формирование фазы $B2$ при нагреве в интервале (680–795)°C и при охлаждении в интервале (810–500)°C и формирование фазы $D0_3$ при охлаждении в интервале (635–500)°C. Интенсивности сверхструктурных пиков этих фаз относительно малы. Можно предполагать, следовательно, что либо эти фазы формируются в малых изолированных объемах образца, либо мала степень упорядочения их структуры. Но основной особенностью фазовых переходов в сплаве с Dy является полное отсутствие гексагональной фазы $D0_{19}$ при охлаждении, тогда как при охлаждении исходного сплава (без Dy) ее объемная доля и доля фазы $L1_2$ становились примерно одинаковыми при КТ.

Совершенно другая ситуация наблюдается в сплавах с Er и Tb, а именно, при нагреве происходит почти полное подавление образования плотноупакованных фаз $D0_{19}$ и $L1_2$, а при охлаждении они вообще не появляются. Визуализация переходов в сплаве с Er представлена на рис. 7, для сплава с Tb картина идентична. Возникающие при нагреве ГЦК и ГПУ-фазы неупорядочены ($A1$ вместо $L1_2$ и $A3$ вместо $D0_{19}$), а температурные интервалы их существования невелики: (450–580)°C для $A1$ и (580–650)°C для $A3$. Фазы, основанные на ОЦК-решетке, существуют во всем температурном интервале: $D0_3$ до ≈ 620°C, а далее следует $A2$. При охлаждении упорядоченная фаза $D0_3$ образуется при $T \approx 620$°C. Соответствующие зависимости интенсивностей характерных дифракционных пиков для сплава с Er показаны на рис. 8.

В сплаве с Yb картина переходов еще более упростилась – плотноупакованные фазы отсутствуют не только при охлаждении, но и при нагреве. Зависимости интенсивностей дифракционных пиков, принадлежащих ОЦК-фазам, практически такие же, как для сплава с Er.

Температурное поведение интенсивностей пиков для сплавов с Er, Tb и Yb в целом определяется температурной зависимостью фактора Дебая–Валлера. Нерегулярности, возникающие в области фазовых переходов, связаны с экстинкционными эффектами, отражающими разную степень упорядоченности структуры и размер монокристаллических зерен и, как следствие, разный уровень экстинкции.

В бинарных сплавах, помимо поведения интенсивностей сверхструктурных пиков, о переходах порядок-беспорядок можно судить по зависимости параметров элементарной ячейки (атомного объема) от температуры [14]. Примеры характерного $S$-образного изменения параметра ячейки сплава $Fe_{73}Ga_{27}Yb_{0.5}$ при появлении или исчезновении упорядоченных кластеров приведены на рис. 9. Вне области этих переходов наблюдается линейное изменение параметра с практически одинаковыми коэффициентами теплового расширения (сжатия) $\beta = (\Delta a/a)/\Delta T \approx \approx \pm 2.6 \cdot 10^{-5}$ K$^{-1}$, что заметно больше (на ~57%), чем у литого железа. Условный “скачок” параметра при этом составляет $\Delta a/a \approx 2.6 \cdot 10^{-3}$. Поскольку параметр ячейки определяется из положений основных пиков, имеющих большую интенсивность, он может быть измерен с большой точностью и, соответственно, является более чувстви-

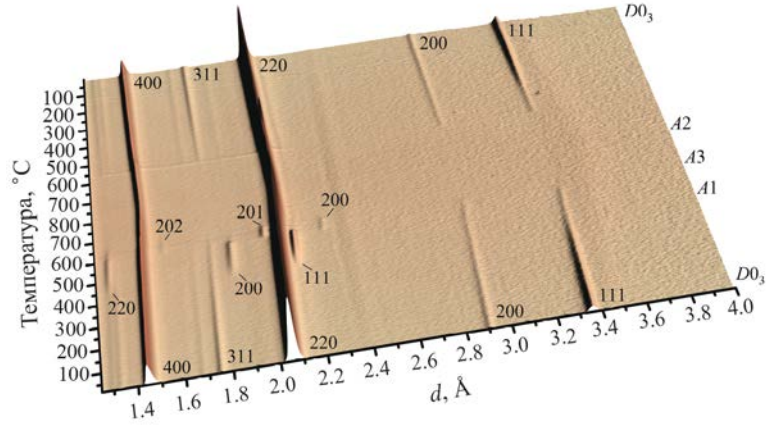


**Рис. 7.** То же, что на рис. 5, но для сплава $Fe_{73}Ga_{27}Er_{0.5}$. Ось температуры (и времени) направлена снизу вверх. Исходное состояние образца – фаза $D0_3$, при нагреве происходят переходы $D0_3 \rightarrow (D0_3 + A1) \rightarrow (D0_3 + A3) \rightarrow A2$, при охлаждении происходит переход $A2 \rightarrow D0_3$. Индексы Миллера пиков, принадлежащих фазам $A2$ и $D0_3$, приведены для ячейки $D0_3$. Время измерения одного спектра – 1 минута, всего 3$D$-карта содержит около 900 спектров.

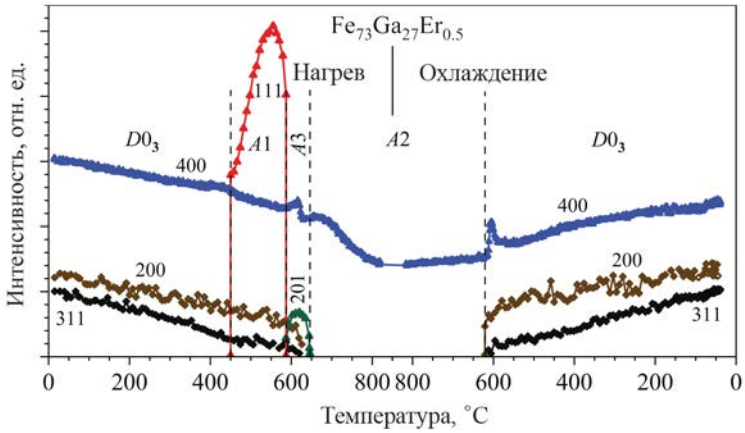


**Рис. 8.** Зависимости от температуры интенсивностей характерных дифракционных пиков сплава $Fe_{73}Ga_{27}Er_{0.5}$ в ходе его нагрева и последующего охлаждениях.

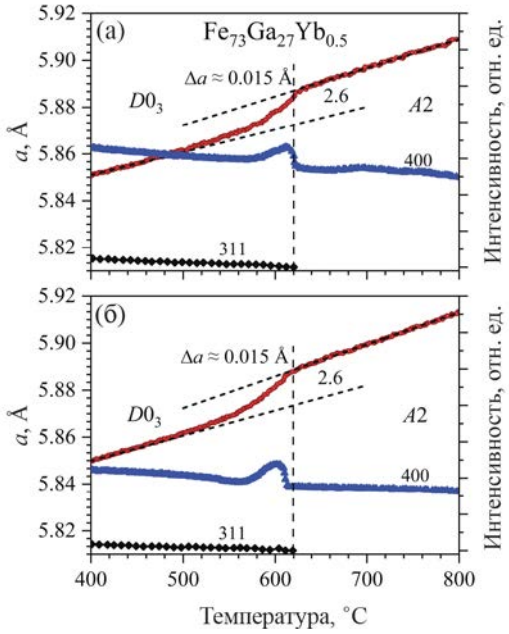


**Рис. 9.** Зависимость от температуры параметра элементарной ячейки (левая шкала) сплава $Fe_{73}Ga_{27}Yb_{0.5}$ и интенсивностей основного (400) и сверхструктурного (311) пиков (правая шкала) при его нагреве (а) и последующем охлаждении (б). Показан интервал температур в области структурного перехода $D0_3 \leftrightarrow A2$. Наклонные линии – описание экспериментальных точек линейной функцией. Цифрами указан температурный коэффициент линейного расширения (в ед. $10^{-5}$ 1/K).

тельным индикатором перехода, чем поведение интенсивностей слабых сверхструктурных пиков.

**Оценка объемной доли тетрагональных фаз $L6_0$ и $D0_{22}$.** Большая часть работ, в которых обсуждается формирование тетрагональных фаз в сплавах Fe–Ga, относится к сплавам с ~19 ат.% Ga. Данные по присутствию этих фаз в сплавах с ~27 ат.% Ga, полученные методом SAED, приведены в работе [10], в которой были идентифицированы признаки как $L6_0$, так и (впервые) $D0_{22}$ и сделана оценка параметров их элементарных ячеек. Фаза $L6_0$ относится к структурному типу $Ti_3Cu$ ($P4/mmm$) с параметрами ячейки $a \approx 4.10$ Å, $c \approx 2.98$ Å и степенью тетрагональности $c/a = 0.727$. При полной когерентности кристаллических решеток $L6_0$ и $D0_3$: $a(L6_0) = a(D0_3)/\sqrt{2}$, $c(L6_0) = a(D0_3)/2$, $c/a = 1/\sqrt{2} = 0.707$. Фаза $D0_{22}$ относится к структурному типу $Al_3Ti$ ($I4/mmm$) с параметрами ячейки $a \approx 3.70$ Å, $c \approx 7.20$ Å. Структурно она представляет собой удвоенную по оси $c$ фазу $L1_2$.

Явных признаков сверхструктурных пиков, которые можно было бы отнести к тетрагональным фазам, ни в одном из измеренных нейтронных дифракционных спектров обнаружено не было. Один из спектров, измеренный в режиме высокой светосилы в области больших $d_{hkl}$, где должны располагаться наиболее интенсивные сверхструктурные пики $L6_0$- и $D0_{22}$-фаз, показан на рис. 10. Интенсивности сверхструктурных пиков фазы $L1_2$ (100 и 110) составляют не более 10% от интенсивностей основных пиков этой фазы, но они хорошо видны, тогда как в местах расположения пиков тетрагональных фаз ничего, кроме флуктуаций фона не наблюдается. В случае статистики Пуассона флуктуации фона со средним значением $I_b$ составляют $\Delta I_b = \pm D_b^{1/2} = 2I_b^{1/2}$, где $D_b$ – дисперсия распределения отсчетов и ~95% отсчетов укладываются в этот интервал.

Дифракционный пик будет уверенно наблюдаться, если его амплитуда удовлетворяет условию: $A_p > 2\Delta I_b = 4I_b^{1/2}$, т. е. в 2 раза превышает флуктуации фона. Это условие позволяет получить верхнюю оценку возможной объемной доли тетрагональных фаз. Для этого следует учесть,

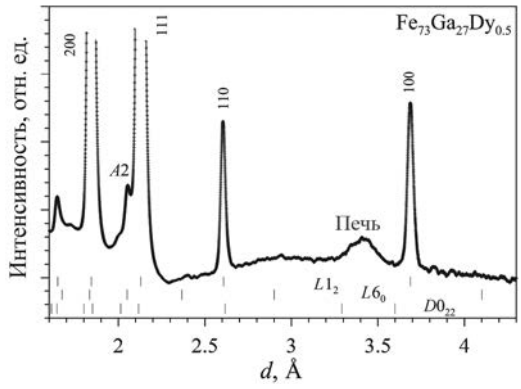


**Рис. 10.** Нейтронный дифракционный спектр $Fe_{73}Ga_{27}Dy_{0.5}$, измеренный в области больших $d_{hkl}$ после нагрева и охлаждения сплава. Масштаб по оси ординат увеличен. Штрихами отмечены положения основных и сверхструктурных пиков фазы $L1_2$ (100, 110, 111, 200) и расчетные положения пиков тетрагональных фаз $L6_0$ и $D0_{22}$ (сверху вниз). Указаны пики, связанные с окружением образца (печь) и следами фазы $A2$ ($A2$).

что для TOF-дифрактометра при отсутствии текстурных эффектов, для интенсивностей сверхструктурных ($I_S$) пиков можно написать:

$$I_S \sim \Phi(\lambda) V_S j_{hkl} L_{hkl} \xi^2(T) |F_S|^2, \qquad (1)$$

где $\Phi(\lambda)$ – эффективный спектр нейтронов при длине волны $\lambda$, $V_S$ – доля упорядоченной фазы в объеме образца, $j_{hkl}$ – фактор повторяемости, $L_{hkl}$ – фактор Лоренца ($L_{hkl} \sim d_{hkl}^4$ для TOF-дифрактометра), ($hkl$) – индексы Миллера конкретного пика, $F_S$ – структурный фактор, $\xi(T)$ – зависящая от температуры степень упорядочения структуры, $0 \leqslant \xi(T) \leqslant 1$. Структурные факторы сверхструктурных пиков для рассматриваемых фаз в первом приближении одинаковы и определяются величиной $F_S \sim (b_{Fe} - b_{Ga})$, где $b_{Fe} = 0.945$, $b_{Ga} = 0.729$ – нейтронные когерентные длины рассеяния (в единицах $10^{-12}$ см). Для получения оценки объемной доли необходимо еще предположить полную упорядоченность всех структурных фаз.

Используя указанный критерий наблюдаемости пиков, известный уровень фона и экспериментальные значения интенсивностей сверхструктурных пиков фазы $D0_3$ для отношений объемов, занимаемых фазами $L6_0$ и $D0_{22}$ и основной фазы $D0_3$, в сплаве $Fe_{73}Ga_{27}Dy_{0.5}$ до нагрева получено: $V(L6_0)/V(D0_3) \leqslant 0.03$, $V(D0_{22})/V(D0_3) \leqslant 0.06$. Статистические ошибки этих оценок невелики и составляют около 10%. Основная неопределенность связана со сделанными предположениями. Например, в случае неполного упорядочения фаз $L6_0$ и $D0_{22}$ их возможная объемная доля соответствующим образом возрастет. Для сплава с Dy и для других сплавов в состоянии после нагрева–охлаждения эти цифры незначительно (примерно в 1.5 раза) уменьшаются вследствие увеличения интенсивностей сверхструктурных пиков основной фазы.

## ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Ранее было установлено (см., напр. [17]), что сплав $Fe_{73}Ga_{27}$ в исходном (литом) состоянии характеризуется $D0_3$ структурой со сравнительно большими (~1500 Å) размерами областей когерентного рассеяния. Из приведенных результатов следует, что при легировании этого сплава редкоземельными элементами RE = Dy, Er, Tb и Yb в количестве ~0.5 ат.% фаза $D0_3$ сохраняется, но организация микроструктуры сплава заметно изменяется. Построения Вильямсона–Холла (рис. 3) позволяют сделать вывод, что при легировании Dy микроструктура сплава становится более однородной, что отражается в значительном увеличении характерных размеров ОКР ($L > 3000$ Å). Наоборот, при легировании Er, Tb и Yb микроструктура становится неоднородной, превращаясь в матрицу со структурой фазы $A2$ с дисперсно встроенными в нее кластерами фазы $D0_3$ с характерными размерами ~900 Å. В результате процедуры контролируемых нагрева и охлаждения со скоростью ±2°C/мин кластеры фазы $D0_3$ в сплавах с Er, Tb и Yb значительно увеличиваются в размерах (сливаются), что переводит микроструктуру сплавов в однородное состояние с большими размерами ОКР ($L > 3000$ Å).

Специфической особенностью Fe–Ga-сплавов, легированных малыми количествами RE элементов, является неоднородность распределения последних в объеме сплава, отмеченная во многих публикациях (ссылки в обзоре [6]). В частности, с использованием электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии получены свидетельства преимущественной концентрации RE элементов по границам зерен.

По вопросу степени растворимости RE элементов в Fe–Ga сплавах в литературе до сих пор нет точных данных. Наиболее исследованы сплавы с Tb, для растворимости которого в большинстве работ указывается 0.1–0.2 ат.%. Надежных данных по растворимости других RE элементов не существует. Некоторые оценки основываются на косвенных данных измерения магнитострикции и составляют от 0.1 до 0.6 ат.%. Показанная на рис. 4 корреляция параметра ячейки исходной фазы $D0_3$ с ионным радиусом RE элементов свидетельствует о том, что, возможно не вся, но все-таки значительная их доля встроена в кри-

сталлическую решетку и оказывает влияние на магнитострикцию сплава через модификацию атомной и магнитной структуры. Обнаруженные изменения микроструктуры сплавов также подтверждают это предположение.

Конкретная последовательность структурных фазовых переходов при нагреве и охлаждении сплавов $Fe_{73}Ga_{27}RE_{0.5}$ существенно зависит от типа RE элемента:

1) в сплаве с Dy при нагреве последовательность переходов такая же, как в исходном сплаве $Fe_{73}Ga_{27}$ ($D0_3 \rightarrow L1_2 \rightarrow D0_{19} \rightarrow B2 \rightarrow A2$), и несколько отличная при охлаждении ($A2 \rightarrow B2 \rightarrow D0_3 \rightarrow L1_2$), отсутствует фаза $D0_{19}$;

2) переходы в сплавах с Er и Tb отличаются тем, что вместо упорядоченных фаз $L1_2$ и $D0_{19}$ образуются их неупорядоченные аналоги, т.е. наблюдается последовательность $D0_3 \rightarrow (D0_3 + A1) \rightarrow$ $\rightarrow (D0_3 + A3) \rightarrow A2$ при нагреве и $A2 \rightarrow D0_3$ при охлаждении (см. рис. 7);

3) наконец, в сплаве с Yb плотноупакованных фаз совсем не образуется, т.е. в цикле нагрев-охлаждение наблюдается последовательность $D0_3 \rightarrow A2 \rightarrow D0_3$.

Эти результаты позволяют уточнить и конкретизировать выводы, впервые сделанные в [4] для сплавов $Fe_{73}Ga_{27}Tb_x$ ($x = 0.15$–$0.5$) и в [8] для сплавов с ~27 ат.% Ga и RE = Tb, Er, Yb, Pr и Sm, о подавлении формирования $L1_2$ и $D0_{19}$-фаз и стабилизации $D0_3$-фазы при легировании Fe–Ga-сплавов RE элементами.

Увеличение содержания галлия до ~27 ат.%, по сравнению с сплавами Fe–Ga–RE с ~19 ат.% Ga [15], не привело к положительным результатам при поиске тетрагональных фаз $L6_0$ и $D0_{22}$ в измеренных нейтронных дифракционных спектрах. Не было обнаружено ни принадлежащих этим фазам сверхструктурных пиков, ни характерного расщепления профилей основных дифракционных пиков. Из анализа флуктуаций фона в нейтронограммах сделана оценка максимальной доли объема образца, которую могли бы занимать тетрагональные фазы. Она оказалась примерно такой же, как в случае сплавов с ~19 ат.% Ga, а именно, если эти фазы и присутствует в образцах (как это отмечалось в ряде TEM-исследований), то они занимают не более (3÷6)% их объема. Следует отметить, что в последнее время появляются работы, в которых делается попытка объяснения необычных магнитоэластических свойств Fe–Ga-сплавов без привлечения гипотезы о наличии тетрагональных включений в кристаллическую матрицу. Например, в [20] проведены *ab initio* расчеты спиновой динамики в $Fe_{75}Ga_{25}$ и показана связь атомного упорядочения сплава со смягчением спектра магнонов и уменьшением жесткости спиновых волн.

Резюмируя, можно сказать, что структурные перестройки в сплавах $Fe_{73}Ga_{27}RE_{0.5}$ при их нагреве и последующем охлаждении протекают существенно по-разному для разных RE элементов. Фазовые переходы в сплаве с Dy во многом аналогичны переходам в исходном сплаве $Fe_{73}Ga_{27}$, хотя их финальные состояния после охлаждения различаются существенно. В сплавах с Er и Tb в значительной степени подавляется образование плотноупакованных фаз и происходит замещение их упорядоченных состояний на неупорядоченные аналоги. В сплаве с Yb образования плотноупакованных фаз не происходит.

Достоверные причины этих эффектов пока не ясны. Можно предполагать разные фактические доли RE элементов, встроенных в структуру сплава и сконцентрированных по границам кристаллитов. Некоторое различие использованных RE элементов по ионным радиусам вряд ли может вызывать столь значимые следствия. Одной из вероятных причин может быть влияние магнитных характеристик этих элементов, по которым их можно разделить на три группы. Выделяются Dy и Yb с большим и малым магнитными моментами, соответственно, $\mu_{Dy} = 10.5\ \mu_B$, $\mu_{Yb} = 4.4\ \mu_B$. Третью группу составляют Er и Tb, магнитные моменты которых примерно одинаковы: $\mu_{Er} = 9.5\ \mu_B$, $\mu_{Tb} = 9.6\ \mu_B$. Такое разделение коррелирует с особенностями представленных структурных перестроек. Проверка этого предположения могла бы состоять в анализе перестроек в сплавах, содержащих RE элементы с заметно другими магнитными моментами, например, с Sm ($\mu_{Sm} = 1.5\ \mu_B$) или с Ce ($\mu_{Ce} = 2.4\ \mu_B$). Возможно, что *ab initio* вычисления, например, такие как выполненные в работах [21, 22, 23], также помогут прояснить влияние RE элементов на структурные перестройки в сплавах $Fe_{73}Ga_{27}RE_{0.5}$.

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. *Ma T.Y., Hu S.S., Bai G.H., Yan M., Lu Y.H., Li H.Y., Peng X.L., Ren X.B.* Structural origin for the local strong anisotropy in melt-spun Fe–Ga–Tb: Tetragonal nanoparticles // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 106. P. 112401.

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 magnetostriction in Fe–Ga alloys: Effect of trace element doping // Acta Mater. 2016. V. 109. P. 177–186.
3. *He Y.*, *Ke X.*, *Jiang C.*, *Miao N.*, *Wang H.*, *Coey J.M.D.*, *Wang Y.*, *Xu H.* Interaction of trace rare earth dopants and nanoheterogeneities induces giant magnetostriction in Fe–Ga alloys // Adv. Funct. Mater. 2018. V. 28. P. 1800858.
4. *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.
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. *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.
7. *Jin T.*, *Wang H.*, *Golovin I.S.*, *Jiang C.* Microstructure investigation on magnetostrictive $Fe_{100-x}Ga_x$ and $(Fe_{100-x}Ga_x)_{99.8}Tb_{0.2}$ alloys for $19 \leqslant x \leqslant 29$ // Intermetallics. 2019. V. 115. P. 106628.
8. *Golovin I.S.*, *Mohamed A.K.*, *Palacheva V.V.*, *Zanaeva E.N.*, *Cifre J.*, *Samoylova N. Yu.*, *Balagurov A.M.* Mechanical spectroscopy of phase transitions in Fe–(23–38) Ga–RE alloys // J. Alloy and Comp. 2021. V. 874. P. 159882.
9. *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 // Materials Characterization. 2022. V. 186. P. 111780.
10. *Gou J.*, *Yang T.*, *Qiao R.*, *Liu Y.*, *Ma T.* Formation mechanism of tetragonal nanoprecipitates in Fe–Ga alloys that dominate the material's large magnetostriction // Scr. Mater. 2020. V. 185. P. 129–133.
11. *Xing Q.*, *Kramer M.J.*, *Wu D.*, *Lograsso T.A.* Influence of surface oxidation on transmission electron microscopy characterization of Fe–Ga alloys // Materials Charact. 2010. V. 61. P. 598–602.
12. *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.
13. *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.
14. *Балагуров А.М.*, *Головин И.С.* Рассеяние нейтронов в исследованиях функциональных сплавов на основе железа (Fe–Ga, Fe–Al) // УФН. 2021. Т. 191(7). С. 738–759.
15. *Балагуров А.М.*, *Ержанов Б.*, *Мухаметулы Б.*, *Самойлова Н.Ю.*, *Палачева В.В.*, *Сумников С.В.*, *Головин И.С.* Фазовые переходы порядок-беспорядок в сплавах $Fe_{81}Ga_{19}$–RE (RE = Dy, Er, Tb, Yb) по данным дифракции нейтронов // ФММ. 2024. Т. 125. № 2. С. 202–213.
16. *Summers E.M.*, *Lograsso T.A.*, *Wun-Fogle M.J.* Magnetostriction of binary and ternary Fe–Ga alloys // Mater. Sci. 2007. V. 42. P. 9582.
17. *Golovin I.S.*, *Mohamed A.K.*, *Palacheva V.V.*, *Cheverikin V.V.*, *Pozdnyakov A.V.*, *Korovushkin V.V.*, *Balagurov A.M.*, *Bobrikov I.A.*, *Fazel N.*, *Mouas M.*, *Gasser J.– G.*, *Gasser F.*, *Tabary P.*, *Lan Q.*, *Kovacs A.*, *Ostendorp S.*, *Hubek R.*, *Divinski S.*, *Wilde G.* Comparative study of structure and phase transitions in Fe–(25–27)%Ga alloys // J. Alloy and Comp. 2019. V. 811. P. 152030.
18. *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 thermodiffractometry // J. Appl. Cryst. 2017. V. 50. P. 198–210.
19. *Balagurov A.M.* Scientific reviews: high-resolution Fourier diffraction at the IBR-2 reactor // Neutron News. 2005. V. 16. P. 8–12.
20. *Johansson G.*, *Gorbatov O.I.*, *Etz C.* Theoretical investigation of magnons in Fe–Ga alloys // Phys. Rev. B. 2023. V. 108. P. 184410.
21. *Matyunina M.V., Zagrebin M.A., Sokolovskiy V.V., Pavlukhina O.O, Buchelnikov V.D., Balagurov A.M., Golovin I.S.* Phase diagram of magnetostrictive Fe-Ga alloys: insights from theory and experiment // Phase Trans. 2019. V. 92. P. 101–116.
22. *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-$Tb_x$ ($0 \leqslant x \leqslant 1.85$) alloys: Density-functional theory study // J. Alloys Comp. 2021. V. 857. P. 157540.
23. *Матюнина М.В., Загребин М.А., Соколовский В.В., Бучельников В.Д.* Влияние легирования Al на стабильность фаз $D0_3$ и $L1_2$ в сплавах $Fe_{73.44}(Ga, Al)_{26.56}$: *ab initio* расчет и Монте-Карло моделирование // ФММ. 2023. Т. 124. № 1. С. 98–105.

# PHASE STATES AND STRUCTURAL PHASE TRANSITION IN $Fe_{73}Ga_{27}RE_{0.5}$ ALLOYS (RE = Dy, Er, Tb, Yb) ALLOYS: A NEUTRON DIFFRACTION STUDY

**A. M. Balagurov[1, 2], B. Yerzhanov[1, *], B. Mukhametuly[1, 3, 4], N. Yu. Samoylova[1], V. V. Palacheva[1, 2], S. V. Sumnikov[1, 2], I. S. Golovin[1, 2]**

*[1]Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia*

*[2]National Research Technological University "MISiS", Moscow, 119049 Russia*

*[3]Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, 050040 Kazakhstan*

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

**e-mail: bekarys@jinr.ru*

New data on phase states and structural phase transitions in alloys $Fe_{73}Ga_{27}$ alloys doped with Dy, Er, Tb, and Yb in an amount of ~0.5 at% are presented. Structural data were obtained in neutron diffraction experiments performed with high resolution and in continuous temperature scanning mode during heating to 850°C and subsequent cooling at a rate of ±2°C/min. It has been established that both the sequence of forming and disappearing structural phases and the final state of the alloy depend on the type of rare earth element. Phase transitions in the alloy with Dy are similar to those in the initial $Fe_{73}Ga_{27}$ alloy, excluding the final state. The procedure of doping with Er and Tb leads to the formation of disordered $A1$ and $A3$ phases instead of the $L1_2$ and $D0_{19}$ ordered close packed phases, respectively. In the case of doping with Yb, neither of the above phases is observed. The formation of the $L60$ ($m$-$D0_3$) and $D0_{22}$ tetragonal structural phases previously discovered in similar alloys by the electron diffraction method is not confirmed.

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

*ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2024, том 125, № 5, с. 603–613*

## СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

*УДК 546.82:539.4.019*

# ВЛИЯНИЕ ПООЧЕРЕДНОГО ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ $O^+$ И $N^+$ НА СОСТАВ, СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА СИСТЕМЫ Ti–Al–V

**© 2024 г. В. Л. Воробьёв[a, *], В. С. Гладышева[a], П. В. Быков[a], С. Г. Быстров[a], И. Н. Климова[a], А. В. Сюгаев[a], А. А. Колотов[a], В. Я. Баянкин[a]**

[a]*Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, ул. Т. Барамзиной, 34, Ижевск, 426067 Россия*

**e-mail: Vasily_L.84@udman.ru*

Поступила в редакцию 02.11.2023 г.
После доработки 15.12.2023 г.
Принята к публикации 10.01.2024 г.

Проведено исследование химического состава, морфологии поверхности и электрохимических свойств сплава системы Ti–Al–V в исходном состоянии, после облучения ионами $O^+$ и поочередных облучений ионами $O^+$ и $N^+$ с разными дозами облучения ионов $N^+$. Показано, что в условиях облучения ионами $O^+$ происходит интенсивное окисление атомов титана, сопровождающееся образованием оксидов и гидрооксидов титана. Установлено, что при последующем облучении ионами $N^+$ накопление азота и образование нитрида титана TiN осуществляется до меньших концентраций, чем без предобработки облучением ионами $O^+$. Предполагается, что это обусловлено более высокой, по сравнению с азотом, химической активностью кислорода по отношению к атомам титана.

*Ключевые слова*: нитриды и оксиды титана, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, атомно-силовая микроскопия, химический состав, ионная имплантация, титановый сплав ВТ6, электрохимические испытания

**DOI:** 10.31857/S0015323024050127, **EDN:** XVPRJP

## ВВЕДЕНИЕ

Ионная имплантация в металлы и их сплавы позволяет существенно изменить характеристики поверхностных слоев, повышая их твердость, прочность, износостойкость, коррозионную стойкость и другие свойства [1–7]. Облучение металлических материалов, в частности в режиме ионной имплантации, представляет собой сложные взаимосвязанные физико-химические процессы [8–14]. На сегодняшний день роль процессов физической и химической природы изучена недостаточно. Ранее [15] нами было показано, что накопление азота до концентраций 30–40 ат.% в поверхностных слоях титанового сплава ВТ6 при имплантации ионов $N^+$ определяется атомами титана. Проведенные сравнительные исследования позволили предположить о преобладающем влиянии процессов химической природы на формирование поверхностных слоев, в частности, химической активности атомов титана по отношению к имплантируемому элементу [16, 17]. Для подтверждения данного предположения в настоящей работе предлагается провести облучение титанового сплава ВТ6 поочередно вначале ионами $O^+$, а затем ионами $N^+$. Предварительное облучение ионами $O^+$ из-за более высокой химической активности кислорода по отношению к атомам титана должно привести к изменениям в процессах накопления имплантируемого элемента и формирования фазовых составляющих на поверхности сплава при последующем облучении ионами $N^+$. В частности, атомы титана, связанные кислородом в оксиды в результате предварительного облучения ионами $O^+$, будут в меньшей степени определять накопление азота и образование нитридных фаз, подтверждая, таким образом, существенную роль процессов химической природы в формировании поверхностных слоев.

Цель данной работы – исследование влияния поочередного облучения ионами $O^+$ и $N^+$ на морфологию поверхности, элементный и химический состав поверхностных слоев, а также электрохимические свойства титанового сплава ВТ6.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы из сплава ВТ6 представляли собой пластины с размерами 10×10 мм и толщиной

**Таблица 1.** Режимы импульсного ($f$=100 Гц, $t$=1 мс) облучения ионами $O^+$ и поочередного облучения ионами $O^+$ и $N^+$ титанового сплава ВТ6

| Режим | Ионы | Параметры облучения | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Энергия ионов, кэВ | Доза облучения, ион/см$^2$ | Плотность тока, мкА/см$^2$ |
| №1 | $O^+$ | 30 | $3\cdot10^{18}$ | 100 |
| №2 | $O^+$ | 30 | $3\cdot10^{18}$ | 100 |
| | $N^+$ | 30 | $10^{18}$ | 100 |
| №3 | $O^+$ | 30 | $3\cdot10^{18}$ | 100 |
| | $N^+$ | 30 | $3\cdot10^{18}$ | 100 |
| Дополнительно | $N^+$ | 30 | $3\cdot10^{18}$ | 100 |

2 мм. Сплав ВТ6 системы Ti–Al–V относится к числу наиболее распространенных титановых сплавов. Поверхность образцов подвергали механической шлифовке и полировке. После этого образцы очищали в органических растворителях с применением ультразвука.

Перед ионной имплантацией образцы подвергали рекристаллизационному отжигу при температуре 800°C в течение 1 ч в высоком вакууме ~$10^{-5}$ Па. После отжига проводили финишную полировку поверхности на войлоке с использованием полирующих паст и промывку образцов в ультразвуковой ванне в различных растворителях. Цель финишной полировки – очистка от адсорбированных примесей, осажденных на поверхность из остаточной атмосферы вакуума в процессе отжига.

Облучение ионами $O^+$ и поочередное облучение ионами $O^+$ и $N^+$ проводили в импульсно-периодическом режиме с параметрами облучения, представленными в табл. 1. В табл. 1 также представлены параметры облучения образцов ионами $N^+$. Вакуум в камере имплантера в процессе облучения составлял ~$10^{-2}$ Па. Температура образцов, контролируемая с помощью термопары, не превышала в процессе облучений 300°C. Величины проективных пробегов ионов $N^+$ и $O^+$ в титане при энергии ионов 30 кэВ, рассчитанная SRIM методом, составляет 53.9 и 48.9 нм соответственно [18].

Химический состав поверхностных слоев исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометрах SPECS и ЭС2401 с использованием Mg$K\alpha$-излучения (1253.6 эВ). Энергетическая шкала спектрометра откалибрована по энергиям связи Au 4$f$7/2 (84.0 эВ) и Cu 2$p$3/2 (932.8 эВ). Контроль зарядки образцов не использовали, так как они обладали достаточной проводимостью. Значение полной ширины на полувысоте (параметр FWHM) пика Au 4$f$7/2 составляет 1.0 эВ. Получены спектры внутренних уровней Ti 2$p$, Al 2$p$, V 2$p$3/2, N 1$s$, O 1$s$, C 1$s$ с шагом 0.2 эВ. Обработку спектральных данных и расчет концентраций проводили с помощью компьютерной программы Casa XPS. (Version 2.72-r22116). Первым этапом обработки являлось сглаживание пиков, позволяющее увеличить отношение сигнал–шум, далее проводили вычитание фона по методу Ширли и определение интегральной интенсивности сигнала (площадь под кривой). Определив интегральную интенсивность фотоэлектронных пиков, находили состав исследуемого сплава по формуле:

$$C = \frac{I_a/\sigma_a}{\sum(I_i/\sigma_i)},$$

где $C$ – концентрация, $I_a$ – интегральная интенсивность сигнала фотоэлектронной линии, $\sigma_a$ – фактор относительной чувствительности в РФЭС для данного вещества; $\sum I_i/\sigma_i$ – сумма отношений интегральных интенсивностей к факторам относительной чувствительности для всех элементов, входящих в состав твердого тела. Послойный элементный анализ осуществлялся травлением поверхности ионами аргона с энергией 4 кэВ и плотностью тока 30 мкА/см$^2$. Скорость травления поверхности при данных параметрах ионного пучка составляет ~1 нм/мин. Относительная погрешность определения концентрации элементов – 3 ат.% от измеряемой величины.

Химическую активность имплантируемых элементов по отношению к атомам титана оценивали по значениям энергии Гиббса $\Delta G°$ и стандартной энтальпии $\Delta H°$ образования соединений (табл. 2) [19, 20]. Отрицательные значения $\Delta G°$ и $\Delta H°$ свидетельствуют об образовании соединений при нормальных условиях. Чем ниже эти значения, тем наиболее вероятным является образование соответствующих соединений, и тем более высока химическая активность компонентов соединения между собой. Таким образом, из данных табл. 2 следует, что химическая

**Таблица 2.** Энергии Гиббса $\Delta G°$ и стандартные энтальпии $\Delta H°$ образования нитрида титана TiN и некоторых оксидов титана [19, 20]

| Химическое соединение | Энергия Гиббса $\Delta G°$, кДж/моль | Стандартные энтальпии образования $\Delta H°$, кДж/моль |
|---|---|---|
| TiN | −294.4 | −323 |
| $Ti_2O_3$ | −1431.0 | −1518 |
| $TiO_2$(рутил) | −888.6 | −943.9 |

активность азота по отношению к атомам титана ниже, чем у кислорода.

Исследования топографии образцов проводили на атомно-силовом микроскопе SOLVER P47 PRO в контактном режиме.

Среднюю арифметическую шероховатость ($R_a$) поверхности рассчитывали по изображениям 9 участков с базовым размером 2×2 мкм для каждого образца с помощью программы Image Analysis 3.5.0.

Рассчитаны средние размеры зерен на поверхности образцов с помощью подпрограммы Grain Watershed (рисунки boundaries of grains и average size) для кадров 5 × 5 мкм.

Получены рисунки с профилями поверхности образцов вдоль выбранной линии (рисунки section analysis и height profile) для кадров 5 × 5 мкм.

Электрохимические измерения выполнены на потенциостате Р-45Х со встроенным модулем измерения импеданса (ООО Electrochemical Instruments, г. Черноголовка). Модельной средой служил раствор хлорида натрия (3.5 %), деаэрированный высокочистым аргоном.

Измерения проводили в стеклянной ячейке с разделенными пространствами для рабочего, вспомогательного (Pt) и электрода сравнения (Ag/AgCl). Все результаты приведены относительно Ag/AgCl электрода сравнения. Расстояние между образцом и капилляром Луггина составляло 1 мм. Токосъемники прикрепляли к обратной стороне образцов с помощью проводящего клея и тщательно изолировали с помощью парафина.

Образцы выдерживали в электролите в течение часа для достижения стационарного состояния. После этого записывали вольтамперную кривую образцов со скоростью 1 мВ/с от потенциала, который был на 300 мВ меньше потенциала разомкнутой цепи, и до 5000 мВ относительно Ag/AgCl. Все результаты приведены к 1 $см^2$ площади поверхности образцов. Моделирование экспериментальных данных проводили с помощью программы ZView.

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены профили распределения элементов в поверхностных слоях образцов титанового сплава ВТ6 в исходном состоянии (рис. 1а) и после облучения ионами $N^+$ (рис. 1б), полученные методом РФЭС.

Из представленных данных следует, что исходная поверхность характеризуется достаточно глубоким до ~20 нм адсорбированным слоем, состоящим, в основном, из атомов титана и кислорода. По всей видимости, такую глубину имеет естественная пленка из оксидов титана на поверхности сплава, что является следствием высокой химической активности ее компонентов между собой. Облучение ионами $N^+$ приводит к накоплению азота в приповерхностных слоях образцов (рис. 1б). Накопление азота осуществляется до концентраций более 30 ат. %. При этом характер изменений в профилях распределений атомов азота и титана совпадают. Это свидетельствует о влиянии атомов титана на накопление азота. Следует отметить, что ни при каких параметрах об-

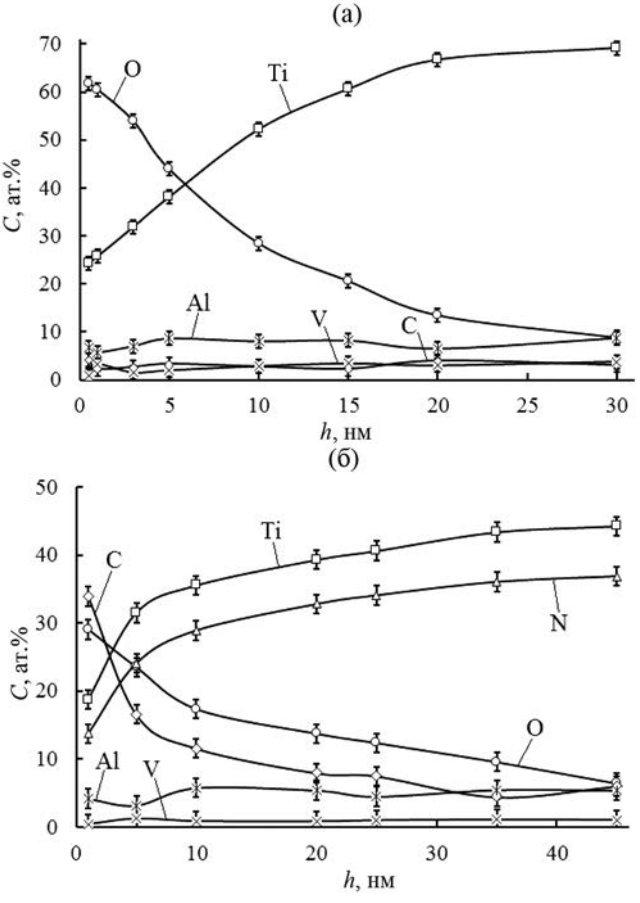


**Рис. 1.** Профили распределения в образцах титанового сплава ВТ6 до имплантации (а) и после имплантации ионов $N^+$ (б).

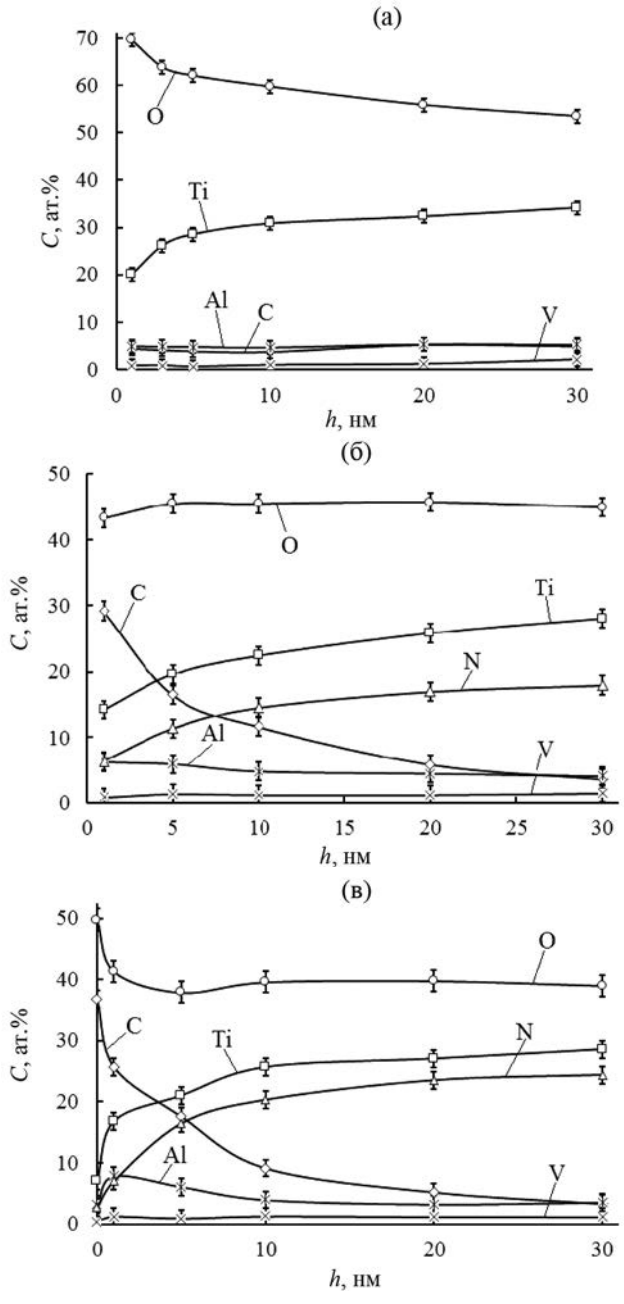


**Рис. 2.** Профили распределения элементов в образцах сплава ВТ6 после имплантации ионов $O^+$ (а), после поочередного облучения ионами $O^+$ и $N^+$ с дозой ионов $N^+$ $10^{18}$ ион/см$^2$ (б) и после поочередного облучения ионами $O^+$ и $N^+$ с дозой ионов $N^+$ $3\cdot10^{18}$ ион/см$^2$ (в).

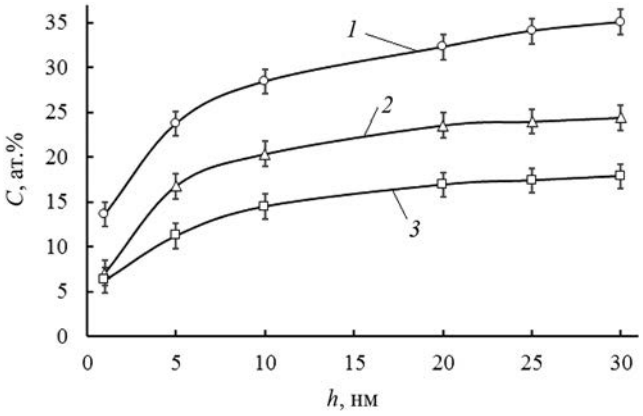


**Рис. 3.** Профили распределения азота в образцах ВТ6, совмещенные в один график: *1* –имплантация ионов $N^+$, *2* – имплантация ионов $O^+$ и $N^+$ с дозой ионов $N^+$ $3\cdot10^{18}$ ион/см$^2$, *3* – имплантация ионов $O^+$ и $N^+$ с дозой ионов $N^+$ $10^{18}$ ион/см$^2$.

лучения ионами $N^+$ образцов нержавеющей стали [21], образцов углеродистой стали марки Ст3 [22] и образцов армко-железа [23] не удается накопить азот до столь высоких концентраций. Это может косвенно свидетельствовать о существенной роли химической активности атомов титана и азота в формировании поверхностного слоя.

Облучение ионами $O^+$ приводит к тому, что накопление имплантируемого элемента осуществляется еще до более высоких концентраций (рис. 2а). Максимальное значение концентрации кислорода 70 ат.% приходится на поверхность сплава и далее с увеличением глубины снижается до примерно 60 ат.%. Подобное поведение кислорода, вероятнее всего, является следствием еще более высокой химической активности атомов кислорода по отношению к атомам титана. Концентрация атомов титана составляет около 30 ат.%. Соотношение концентраций атомов титана и кислорода близкое 2 к 1 позволяет предполагать об образовании оксида титана $TiO_2$.

После поочередных облучений ионами $O^+$ и $N^+$ как с дозой облучения ионов $N^+$ $10^{18}$ ион/см$^2$, так и с дозой облучения $3\cdot10^{18}$ ион/см$^2$ к профилям распределений элементов добавляется азот (рис. 2б и в). Его накопление осуществляется до значительно меньших концентраций, чем в случае облучения ионами $N^+$ без предобработки (рис. 1б). Особенно наглядно это можно продемонстрировать, если совместить профили распределения азота при всех режимах облучения в один график (рис. 3).

Из рис. 3 следует, что накопление азота после поочередного облучения с дозой ионов $N^+$ $10^{18}$ ион/см$^2$ снижается примерно в 2 раза (рис. 3, профиль *3*). После поочередного облучения с дозой ионов $N^+$ $3\cdot10^{18}$ ион/см$^2$ снижение концентрации происходит приблизительно в 1.5 раза (рис. 3, профиль *2*). Также следует обратить внимание, что и в случае поочередных облучений поведение профилей распределения атомов титана и азота совпадают. Это, опять же косвенно, свидетельствует о влиянии на накопление азота атомов титана, но, как показано выше, до меньших концентраций. По всей видимости, атомы титана в результате предварительного облучения

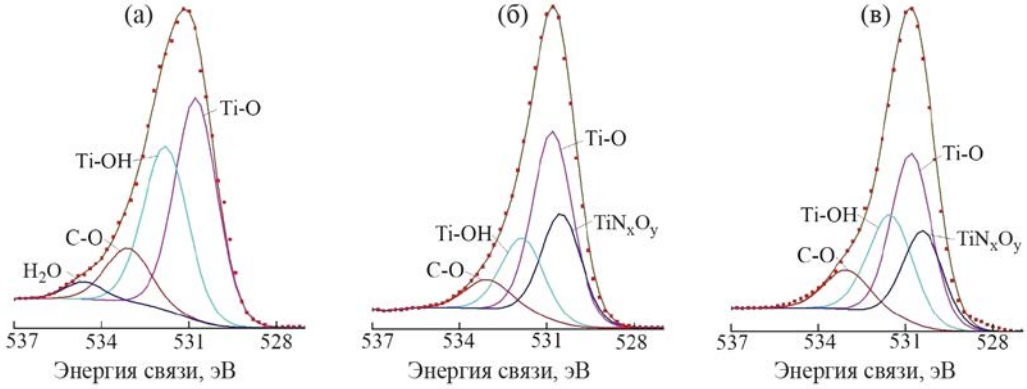


**Рис. 4.** РФЭ-спектр O 1*s*, полученный с глубины ~ 20 нм, в образце ВТ6 после имплантации $N^+$ (а), после поочередного облучения ионами $O^+$ и $N^+$ с дозой ионов $N^+$ $10^{18}$ ион/см$^2$ (б), после поочередного облучения ионами $O^+$ и $N^+$ с дозой ионов $N^+$ $3\cdot10^{18}$ ион/см$^2$ (в).

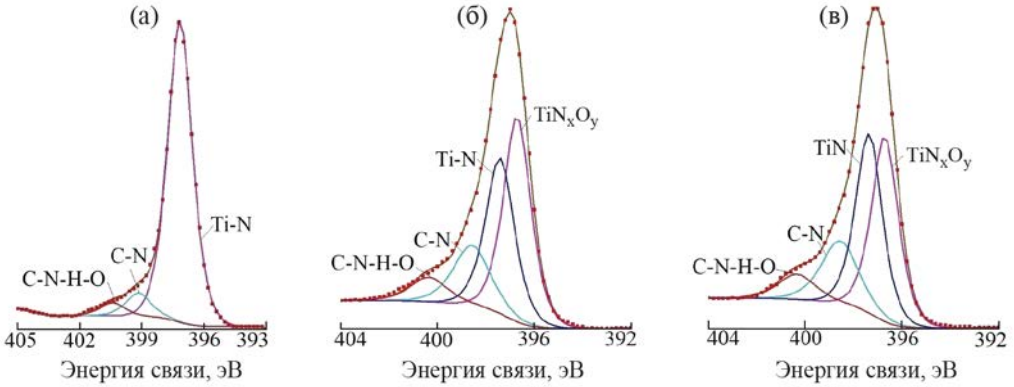


**Рис. 5.** РФЭ-спектр N 1*s*, полученный с глубины ~20 нм, в образце ВТ6 после имплантации $N^+$ (а), после поочередного облучения ионами $O^+$ и $N^+$ с дозой ионов $N^+$ $10^{18}$ ион/см$^2$ (б), после поочередного облучения ионами $O^+$ и $N^+$ с дозой ионов $N^+$ $3\cdot10^{18}$ ион/см$^2$ (в).

ионами $O^+$ оказываются связанными кислородом в оксиды титана и поэтому в меньшей степени оказывают влияние на накопление азота при последующем облучении ионами $N^+$.

Данное предположение подтверждается и анализом РФЭ-спектров O 1*s* и N 1*s* (рис. 4 и 5 соответственно).

Из данных РФЭ-спектров O 1*s* следует, что, хотя величина полной ширины спектра на его полувысоте для всех образцов имеет приблизительно одинаковые значение – около 2 эВ (табл. 3), однако вид спектров изменяется (рис. 4). Это проявляется в небольшом смещении правого крыла спектра в сторону меньших энергий в образцах после поочередных облучений.

Анализ спектров O 1*s* с использованием методики разложения спектров позволяет выявить, что причиной такого сдвига является появление в спектре составляющей, соответствующей оксинитриду титана $TiN_xO_y$. Кроме этого, наряду

**Таблица 3.** Значения полной ширины на полувысоте FWHM спектра O 1*s*, полученные с глубины примерно 20 нм, образцов до и после облучений

| Образец | FWHN, эВ |
|---|---|
| Исх. ВТ6 | 2.05 |
| $O^+$→ВТ6 | 2.06 |
| $O^+$+$N^+$($10^{18}$ ион/см$^2$)→ВТ6 | 1.94 |
| $O^+$+$N^+$($3\cdot10^{18}$ ион/см$^2$)→ВТ6 | 1.96 |

с оксинитридом титана в спектре O 1*s* имеются составляющие от оксидов титана Ti–O, гидрооксидов титана Ti–OH и незначительной доли компоненты с C–O-связями. Компонента от Ti–O-связей во всех спектрах является преобладающей. Отличительной особенностью в спектре O 1*s* образца, облученного ионами $N^+$ без предобработки, является отсутствие в спектре компоненты от оксинитрида титана $TiN_xO_y$. Полученные ре-

**Таблица 4.** Значения полной ширины на полувысоте FWHM спектра N 1*s*, полученные с глубины ~20 нм, образцов до и после облучений

| Образец | FWHN, эВ |
|---|---|
| $N^+$→ВТ6 | 1.43 |
| $O^+$+$N^+$($10^{18}$ ион/см$^2$)→ВТ6 | 1.92 |
| $O^+$+$N^+$($3\cdot10^{18}$ ион/см$^2$)→ВТ6 | 1.89 |

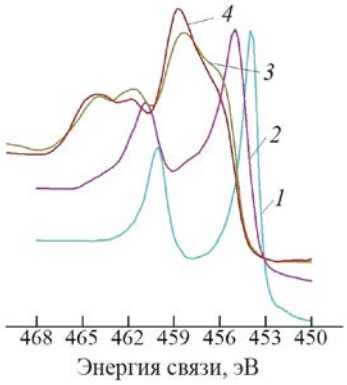


**Рис. 6.** РФЭ-спектр Ti 2*p*, полученный с глубины ~ 20 нм, в исходном образце ВТ6 (*1*), в образце ВТ6 после имплантации ионов $N^+$ (*2*), после поочередного облучения с дозой ионов $N^+$ $10^{18}$ ион/см$^2$ (*3*), после поочередного облучения с дозой ионов $N^+$ $3\cdot10^{18}$ ион/см$^2$ (*4*).

зультаты свидетельствуют об интенсивном окислении атомов титана в условиях облучения ионами $O^+$, что, очевидно, обусловлено высокой химической активностью атомов титана и кислорода [19, 20].

Анализ РФЭ-спектров N 1*s* в образцах после облучения ионами $N^+$ и поочередных облучений ионами $O^+$ и $N^+$ представлен на рис. 5 и в табл. 4.

Отличие в спектрах N 1*s* проявляется, прежде всего, в их уширении после поочередных облучений (табл. 4). Величина параметра FWHM увеличивается от 1.43 эВ до приблизительно 1.9 эВ. Рост величины параметра FWHM свидетельствует о появлении в поверхностных слоях образцов дополнительного химического состояния атомов азота. В образце после облучения ионами $N^+$ атомы азота находятся, в основном, в нитриде титана TiN со степенью окисления атомов титана $Ti^{2+}$ (рис. 5а) [24]. Кроме этого, имеется незначительная доля соединений с C–N и C–N–H–O-связями (рис. 5а). После поочередных облучений к спектру N 1*s* добавляется компонента от оксинитрида титана $TiN_xO_y$ (рис. 5б и в) [24]. Таким образом, из представленных данных следует, что в результате поочередных облучений ионами $O^+$ и $N^+$ происходит формирование в поверхностных слоях образцов сплава ВТ6 наряду с нитридом титана TiN оксинитрида титана $TiN_xO_y$.

Образование указанных выше соединений подтверждается и данными спектров Ti 2*p* (рис. 6). В исходном состоянии спектр Ti 2*p* представлен линией Ti 2*p*3/2 с энергией связи 454 эВ и отстоящим от нее дуплетом Ti 2*p*1/2 на 6.15 эВ (рис. 6, спектр *1*). Это свидетельствует о металлическом состоянии атомов титана со степенью окисления $Ti^0$. Это атомы титана, находящиеся в узлах кристаллической решетки сплава ВТ6. После имплантации ионов $N^+$ спектр Ti 2*p* трансформируется. Это проявляется, во-первых, в сдвиге максимумов спектров в сторону больших энергий примерно на 1 эВ, в уменьшении расстояния между дуплетами примерно до 6 эВ и в уширении спектров (рис. 6, спектр *2*). Полученные данные свидетельствуют о преобладающем состоянии атомов титана в этом случае со степенью окисления $Ti^{2+}$, что является следствием образования нитрида титана TiN. Спектры Ti 2*p* после поочередных облучений ионами $O^+$ и $N^+$ имеют более сложный вид (рис. 6, спектр *3* и *4*). Вид спектров Ti 2*p* свидетельствует о том, что в поверхностных слоях этих образцов имеются атомы титана со степенями окисления – $Ti^{2+}$, $Ti^{3+}$, $Ti^{4+}$. При этом состояние атомов со степенью окисления $Ti^{4+}$ является преобладающим. Об этом свидетельствует самый интенсивный пик с энергией связи 458.3 эВ (рис. 6, спектр *3* и *4*). Данное состояние соответствует оксиду титана с соотношением компонентов $TiO_2$ [24]. Отметим, что состояние с Ti–O-связями, характерное для оксидов титана и, в частности, для $TiO_2$, является преобладающим и на O 1*s* спектрах (рис. 4).

Интересными и косвенно подтверждающими приведенные выше предположения являются результаты атомно-силовой микроскопии. В исходном состоянии морфология поверхности образцов не имеет каких-либо особенностей и представляет собой морфологию поверхности, полученную в результате механической шлифовки и полировки. После облучений наблюдаются отличительные особенности. Прежде чем рассмотреть эти особенности, отметим, что параметр шероховатости поверхности $R_a$ образцов в исходном состоянии составляет 3.4 нм и соответствует 14 классу шероховатости поверхности (табл. 5).

Особенностями в морфологии поверхности образцов после облучений являются появление по всей площади обособленных пиков округлой формы (рис. 7). Вероятнее всего, судя по представленным выше РФЭС данным, эти пики являются включениями оксидов, гидрооксидов и оксинитридов титана. Подпрограмма Grain Watershed программы обработки изображений Image Analysis 3.5.0 атомно-силового микроско-

па (АСМ) позволяет разбить поверхность образца на блоки, соответствующие размеру включений, и приблизительно оценить их размер и количество. Эти данные представлены на рис. 8. Проведенный таким образом анализ показал, что наибольшее количество включений в образце, облученном ионами $O^+$, имеют размер от 100 до 200 нм.

После поочередного облучения с дозой имплантации ионов $N^+$ $10^{18}$ ион/см$^2$ заметных изменений по сравнению с морфологией поверхности после облучения ионами $O^+$ не наблюдается. Максимальное количество включений также имеет размер 100–200 нм. После поочередного облучения с применением дозы имплантации ионов $N^+$ $3\cdot10^{18}$ ион/см$^2$ количество пиков на поверхности, образующих максимум на распределении по размерам, возрастает до 500 пиков на квадрат 5×5 мкм и их размер уменьшается до 50 нм.

На рис. 9 приведены вольтамперные кривые, полученные с образцов до и после облучений. Потенциал разомкнутой цепи ($E_{р.ц.}$) для исходного образца титанового сплава ВТ6 составляет ~–450 мВ (рис. 9, кривая *1*). После обработки облучением ионами $O^+$ (рис. 9, кривая *2*) и поочередно облучением ионами $O^+$ и $N^+$ с дозой облучения ионов $N^+$ $3\cdot10^{18}$ ион/см$^2$ (рис. 9, кривая *4*) он возрастает до ~–250 мВ, а для образца, поочередно облученного ионами $O^+$ и $N^+$ с дозой облучения ионов $N^+$ $10^{18}$ ион/см$^2$, до ~–120 мВ (рис. 9, кривая *3*).

Вблизи $E_{р.ц.}$ скорость анодного окисления модифицированных облучением образцов приблизительно на порядок меньше, чем у необработанного образца, что может свидетельствовать о повышении коррозионных свойств. В диапазоне от $E_{р.ц.}$ до 500 мВ по скорости окисления образцы можно расположить следующим образом. Максимальная скорость окисления соответствует исходному образцу, а минимальная скорость окисления наблюдается в образце, облученном ионами $O^+$ и $N^+$ с дозой имплантации ионов $N^+$ $10^{18}$ ион/см$^2$.

В диапазоне 500÷1500 мВ максимальная скорость окисления наблюдается в образцах, поочередно облученных ионами $O^+$ и $N^+$ (рис. 9). Затем следует исходный образец и наименьшая скорость окисления наблюдается в образце, облученном ионами $O^+$ (рис. 9). Для образцов,

**Таблица 5.** Значения параметра шероховатости образцов до и после облучений с разными режимами

| Режимы | $R_a$, нм | СКО, нм |
|---|---|---|
| – | 3.4 | 0.8 |
| $O^+$ | 4.5 | 0.9 |
| $O^+$+$N^+$($10^{18}$ ион/см$^2$) | 5.8 | 0.6 |
| $O^+$+$N^+$($3\cdot10^{18}$ ион/см$^2$) | 4.5 | 0.8 |

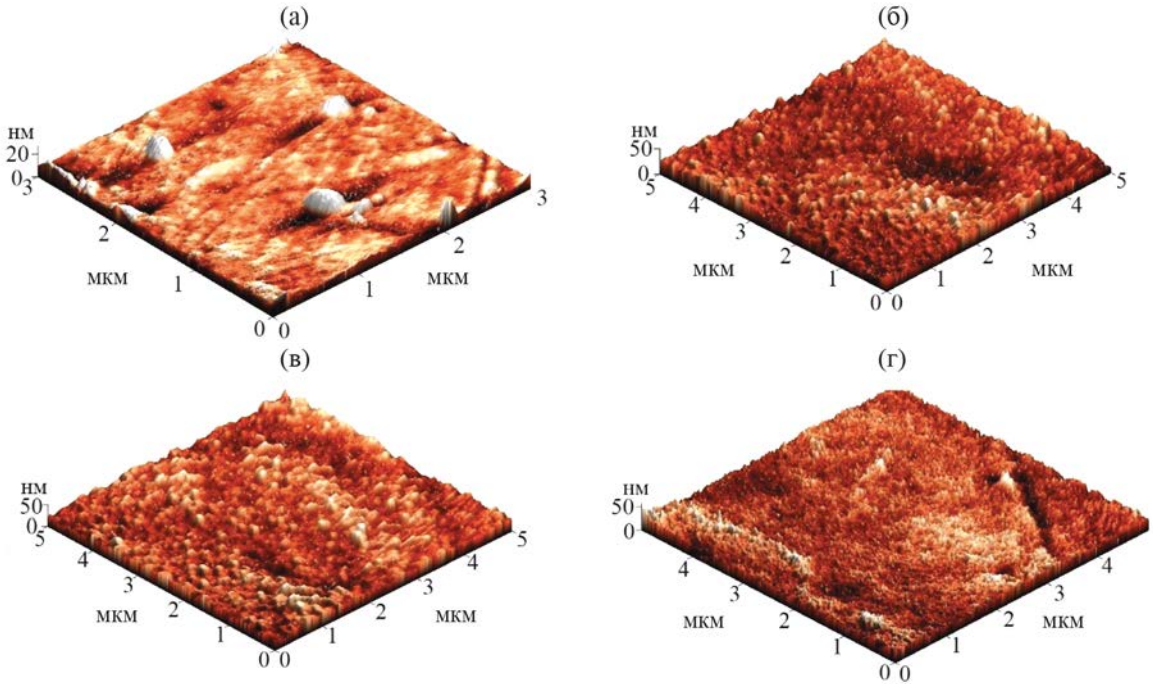


**Рис. 7.** АСМ-изображения поверхности образца титанового сплава ВТ6 до имплантации (а), после имплантации ионов $O^+$ (б), после поочередного облучения с дозой ионов $N^+$ $10^{18}$ ион/см$^2$ (в) и после поочередного облучения с дозой ионов $N^+$ $3\cdot10^{18}$ ион/см$^2$ (г).

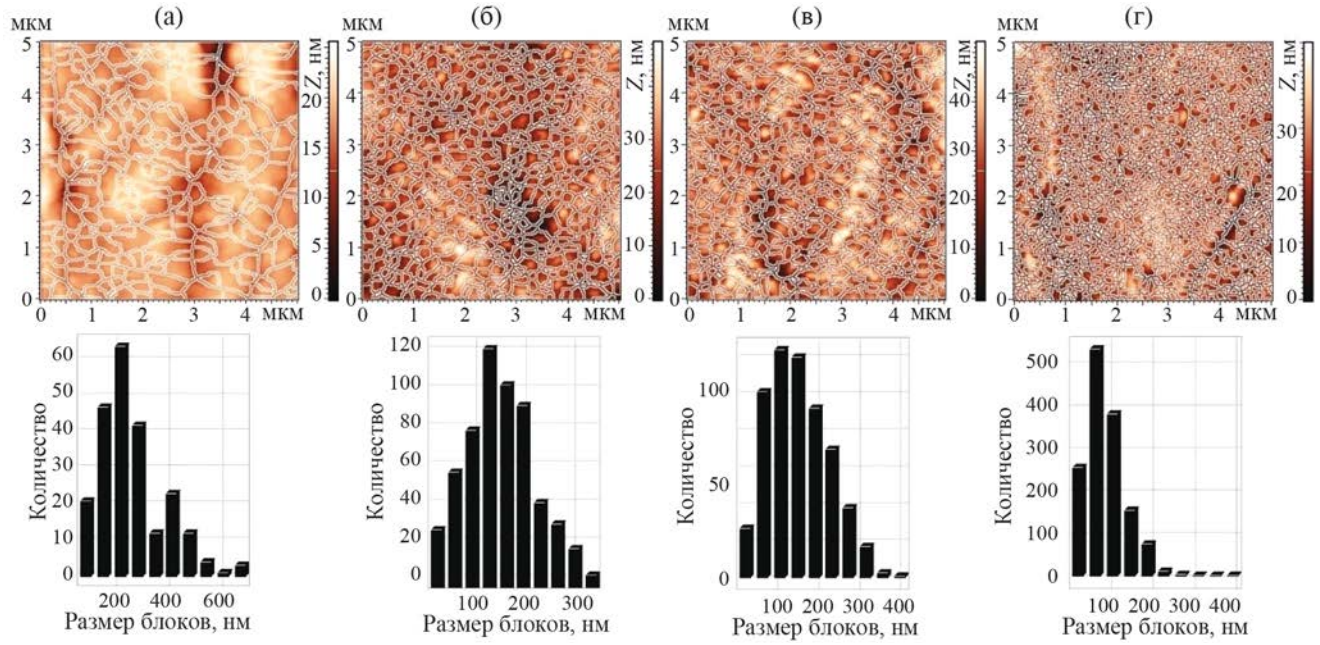


**Рис. 8.** Распределения по размерам блоков на поверхности образцов титанового сплава ВТ6 до имплантации (а), после имплантации ионов $O^+$(б), после поочередного облучения ионами $O^+$ и $N^+$ с дозой ионов $N^+$ $10^{18}$ ион/см$^2$ (в), после поочередного облучения ионами $O^+$ и $N^+$ с дозой ионов $N^+$ $3\cdot10^{18}$ ион/см$^2$ (г).

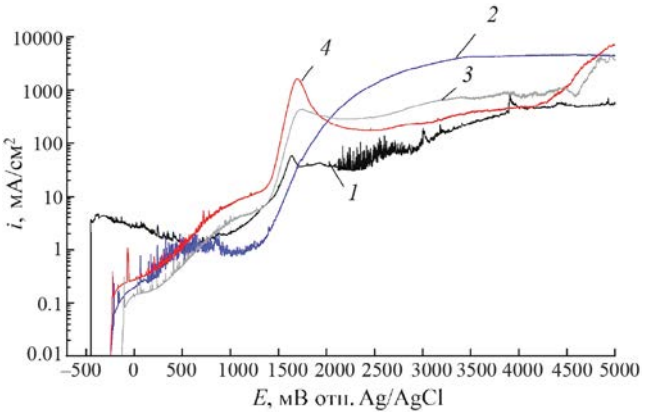


**Рис. 9.** Вольтамперные кривые, полученные с образцов в 3.5% растворе NaCl, в логарифмическом масштабе: *1* – исходный образец, *2* – после облучения ионами $O^+$, *3* – после поочередного облучения ионами $O^+$ и $N^+$ с дозой ионов $N^+$ $10^{18}$ ион/см$^2$, *4* – после поочередного облучения ионами $O^+$ и $N^+$ с дозой ионов $N^+$ $3\cdot10^{18}$ ион/см$^2$.

поочередно облученных ионами $O^+$ и $N^+$, это можно объяснить началом окисления фазы нитрида титана TiN. Пик окисления фазы нитрида титана наблюдается при потенциале 1700 мВ. При $E > 2000$ мВ наибольшая величина анодного тока наблюдается в образце, облученном ионами $O^+$. Для этой области потенциалов характерно одновременное протекание процессов выделения кислорода, хлора и локального анодного растворения образца. Кроме этого, повышенные токи могут быть связаны с ускорением анодного выделения кислорода и хлора вследствие повышенной электрокаталитической активности модифицированной поверхности.

На основании полученных результатов можно предположить о следующих процессах формирования поверхностных слоев титанового сплава ВТ6 при поочередной имплантации ионов $O^+$ и $N^+$. Имплантация ионов $O^+$ приводит к интенсивному окислению атомов титана, накоплению кислорода до концентраций 60–70 ат.% и образованию оксидов титана TiO, $Ti_2O_3$, $TiO_2$, а также гидрооксидов титана. Данные соединения выделяются в виде фазовых включений с размерами от 100 до 200 нм по всей поверхности. Накопление кислорода и образование оксидов и гидрооксидов титана является следствием высокой химической активности атомов титана по отношению к кислороду и свидетельствует о преобладающей роли процессов химической природы в формировании поверхностных слоев в данном случае. При последующей имплантации ионов $N^+$ накопление азота также определяется атомами титана, но, поскольку его химическая активность по отношению к азоту ниже, чем к кислороду, то накопление осуществляется до меньших концентраций ~20–22 ат.% [16]. Предполагается, что это обусловлено тем, что атомы титана, определяющие накопление азота, оказываются связанными кислородом в оксиды и гидрооксиды титана. Кроме указанных соединений в поверхностных слоях формируются нитрид тита-

на TiN и оксинитрид титана $TiN_xO_y$. Облучение с дозой имплантации ионов $N^+$ $10^{18}$ ион/см$^2$ не приводит к изменению морфологии поверхности. Очевидно, что формирование морфологии поверхности определяется двумя конкурирующими процессами. С одной стороны, процессами распыления, а, с другой стороны, образованием химических соединений и выделением их в виде включений. По всей видимости, эффекта от процессов распыления и образования химических соединений TiN и $TiN_xO_y$ при облучении ионами $N^+$ с дозой $10^{18}$ ион/см$^2$ недостаточно для заметных изменений морфологии поверхности. Облучение ионами $N^+$ с дозой $3\cdot10^{18}$ ион/см$^2$ приводит к изменению морфологии поверхности. Это проявляется в наличии на поверхности сплава включений с размерами приблизительно в 2 раза меньшими, чем при имплантации ионов $O^+$. По всей видимости, процессы химической природы в данном случае сказываются в меньшей степени, а процессы распыления, относящиеся к процессам физической природы, напротив, в большей степени. При имплантации ионов $N^+$, с одной стороны, оксиды и гидрооксиды титана, сформированные в условиях предварительного облучения ионами $O^+$, подвергаются распылению и, как следствие, к видимому уменьшению размеров включений. С другой стороны, происходит образование нитрида титана TiN и оксинитрида титана $TiN_xO_y$, включения которых, из-за более низкой химической активности азота по отношению к титану, формируются также с более маленькими размерами. Поэтому в целом, вид морфологии поверхности формируется из включений с меньшими размерами, но с гораздо большим их количеством на единицу поверхности. Ионы $O^+$ и $N^+$ имеют приблизительно одинаковые атомные массы (масса кислорода даже чуть выше), а значит эффекты от процессов распыления при бомбардировке этими ионами поверхности должны быть приблизительно одинаковыми. Однако размер частиц в случае ионов $O^+$ больше примерно в 2 раза. Это означает, что процессы распыления в какой-то мере не успевают за процессами образования химических соединений. Поэтому накопление имплантируемого элемента осуществляется до больших концентраций и сформированные включения имеют большие размеры. Образование указанных выше соединений приводит к улучшению коррозионных свойств в диапазоне потенциалов от потенциала разомкнутой цепи до 500 мВ. С увеличением потенциалов электрохимических испытаний рост анодного тока модифицированных образцов обусловлен разложением фаз оксидов, нитридов и оксинитридов титана и повышением электрокаталитической активности модифицированных образцов.

## ВЫВОДЫ

Выявлено, что в условиях облучения ионами $O^+$ происходит интенсивное окисление атомов титана, сопровождающееся образованием оксидов и гидрооксидов титана с размерами частиц от 100 до 200 нм.

При последующем облучении ионами $N^+$ накопление азота и образование нитрида титана TiN осуществляется до меньших концентраций, чем без предобработки облучением ионами $O^+$.

С увеличением дозы последующего облучения ионами $N^+$ от $10^{18}$ до $3\cdot10^{18}$ ион/см$^2$ размер включений из нитридов, оксидов и оксинитридов титана уменьшается от ~100–200 нм до ~50 нм, что является следствием конкурирующих процессов распыления и синтеза химических соединений.

Показано, что при электрохимических испытаниях в диапазоне от потенциала разомкнутой цепи до 500 мВ наблюдается снижение на порядок скорости окисления модифицированных образцов, что может свидетельствовать об улучшении коррозионных свойств.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ № 121030100002-0. В части проведения исследований методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках соглашения № 075-15-2021-1351.

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий” УдмФИЦ УрО РАН.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Козлов Д.А., Крит Б.А., Столяров В.В., Овчинников В.В.* Ионно-лучевое модифицирование трибологических свойств хромистой стали // Физика и химия обр. материалов. 2010. № 1. С. 50–54.
2. *Zhang J., Peng S., Zhang A., Wen J., Zhang T., Xu Y., Yan S., Ren H.* Nitrogen ion implantation on the mechanical properties of AISI 420 martensitic stainless steel // Surface & Coatings Technology. 2016. V. 305. P. 132–138. DOI: 10.1016/J.SURFCOAT.2016.08.022
3. *Hug E., Thibault S., Chateigner D., Maunoury L.* Nitriding aluminum alloys by N-multicharged ions implantation: Correlation between surface strengthening

and microstructure modifications // Surface & Coatings Technology. 2012. V. 206. P. 5028–5035. DOI: 10.1016/J.SURFCOAT.2012.04.033

4. *Thair L., Mudali U.K., Rajagopalan S., Asokamani R., Raj B.* Surface Characterization of Passive Film Formed on Nitrogen Ion Implanted Ti-6Al-4V and Ti-6Al-7Nb Alloys using Sims // Corrosion Science. 2003. V. 45. № 9. P. 1951–1967. DOI: 10.1016/S0010-938X(03)00027-1
5. *Figueroa R., Abreu C.M., Cristybal M.J., Pena G.* Effect of nitrogen and molybdenum ion implantation in the tribological behavior of AA7075 aluminum alloy // Wear. 2012. V. 276. P. 53–60. DOI:10.1016/J.WEAR.2011.12.005
6. *Jin J., Chen Y., Gao K., Huang X.* The effect of ion implantation on tribology and hot rolling contact fatigue of Cr4Mo4Ni4V bearing steel // Appl. Surface Sci. 2014. V. 305. P. 93–100. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.02.174
7. *Rautray T.R., Narayanan R., Kim K.H.* Ion implantation of titanium based biomaterials // Progress Mater. Sci. 2011. V. 56. P. 1137–1177. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2011.03.002
8. *Комаров Ф.Ф.* Ионная имплантация в металлы. Металлургия: Энергоатомиздат, 1990. 262 с.
9. *Овчинников В.В.* Радиационно-динамические эффекты. Возможности формирования уникальных структурных состояний и свойств конденсированных сред // Успехи физических наук. 2008. Т. 178. № 9. С. 992–1001.
10. *Овчинников В.В., Макаров Е.В., Гущина Н.В.* Образование аустенита в α-сплаве Fe–Mn после холодной пластической деформации в условиях быстрого нагрева пучком ионов Ar+ до 299°C // ФММ. 2019. Т 120. № 12. С. 1307–1313.
11. *Сунгатулин А.Р., Сергеев В.П., Федорищева М.В., Сергеев О.В.* Влияние обработки пучками ионов (Cr+B) поверхностного слоя стали 38ХН3МФА на износостойкость // Известия Томского политехнического ун-та. 2009. Т. 315. № 2. С. 134–137.
12. *Budzynski P.* Long-range effect in nitrogen ion-implanted AISI 316L stainless steel // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2015. V. 342. P. 1–6. DOI:10.1016/J.NIMB.2014.09.004
13. *Богомолов Д.Б., Городецкий А.Е., Алимов В.Х.* Структурно-фазовые превращения при ионной имплантации кислорода в титан // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2012. № 7. С. 31–40.
14. *Братушка С.Н., Маликов Л.В.* Ионно-плазменная модификация титановых сплавов // Вопр. атомной науки и техники. 2011. № 6. С. 126–140.
15. *Воробьёв В.Л., Быков П.В., Колотов А.А., Гильмутдинов Ф.З., Аверкиев И.К., Баянкин В.Я.* Особенности формирования поверхностных слоев нержавеющей стали и титанового сплава имплантацией ионов N+ // ФММ. 2021. Т. 122. № 12. С. 1302–1308.
16. *Воробьев В.Л., Гильмутдинов Ф.З., Быков П.В., Баянкин В.Я., Колотов А.А.* Влияние имплантации ионов $O^+$ на состав и химическое строение наноразмерных поверхностных слоев медно-никелевого сплава $Cu_{50}Ni_{50}$ // ФММ. 2018. Т. 119. № 9. С. 903–908.
17. *Vorobyev V.L., Bykov P.V., Bystrov S.G., Kolotov A.A., and Bayankin V. Ya.* The effect of the chemical activity of the implanted element to metal alloy components on the formation of surface layers under ion irradiation // Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures. 2023. № 3. P. 29–43. DOI: 10.17804/2410-9908.2023.3.029-043
18. *Ziegler J.F., Biersack J.P., Ziegler M.D.* SRIM – The Stopping and Ranges of Ions in Solids (SRIM Co., Chester, 2008), http://www.srim.org (дата обращения 27.09.2023).
19. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Издание 2-е, исправленное и дополненное. Ленинград: Химия, 1978. 392 с.
20. *Болгар А.С., Литвиенко В.Ф.* Термодинамические свойства нитридов. Киев: Наук. Думка, 1980. 282 с.
21. *Воробьев В.Л., Быков П.В., Баянкин В.Я., Гильмутдинов Ф.З.* Формирование наноразмерных поверхностных слоев нержавеющей стали 03Х17Н12М2 имплантацией ионов $N^+$ // Журнал технической физики. 2019. Т. 89. Вып. 8. С. 1248–1253.
22. *Воробьев В.Л., Быков П.В., Баянкин В.Я., Шушков А.А., Вахрушев А.В.* Изменение механических свойств углеродистой стали в зависимости от скорости набора дозы ионов азота и аргона // ФММ. 2014. Т. 115. № 8. С. 853–857.
23. *Решетников С.М., Бакиева О.Р., Борисова Е.М., Воробьев В.Л., Гильмутдинов Ф.З., Картапова Т.С., Баянкин В.Я.* Влияние имплантации ионов азота на коррозионно-электрохимические и другие свойства армко-железа. Ч.II. Коррозионно-электрохимическое поведение образцов армко-железа, подвергнутых имплантации ионами азота // Коррозия: материалы, защита. 2018. № 4. С. 1–8.
24. NIST XPS database, spectrum search menu [Electronic resource]. URL: https://srdata.nist.gov/xps/EnergyTypeValSrch.aspx (дата обращения 27.09.2023).

# EFFECT OF ALTERNATE IRRADIATION WITH $O^+$ AND $N^+$ IONS ON THE COMPOSITION, STRUCTURE, AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF A Ti–Al–V ALLOY

**V. L. Vorob'ev[1,*], V. S. Gladysheva[1], P. V. Bykov[1], S. G. Bystrov[1], I. N. Klimova[1], A. V. Syugaev[1], A. A. Kolotov[1], V. Ya. Bayankin[1]**

*[1]Udmurt Federal Research Center, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Izhevsk, 426067 Russia*

**e-mail: Vasily_L.84@udman.ru*

The chemical composition, surface morphology and electrochemical properties of the Ti–Al–V alloy in the initial state and after irradiation with $O^+$ ions and alternating irradiation with $O^+$ and $N^+$ ions with different doses of irradiation dose of $N^+$ ions are studied. Under irradiation with $O^+$ ions, the active oxidation of Ti atoms is shown to occurs, which is accompanied by the formation of titanium oxides and hydroxides. In the course of subsequent irradiation with $N^+$ ions, the accumulation of nitrogen and formation of titanium nitride TiN are found to occur to lower concentrations as compared to those observed without the preliminary irradiation with $O^+$ ions. It is assumed that this is due to the higher chemical activity of oxygen with respect to titanium atoms, as compared to that of nitrogen.

*Keywords*: titanium nitrides and oxides, X-ray photoelectron spectroscopy, atomic force microscopy, chemical composition, ion implantation, VT6 titanium alloy, electrochemical tests

*ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2024, том 125, № 5, с. 614–624*

## СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

*УДК 669.1'784:532.739.2*

# МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА АНСАМБЛЯ АУСТЕНИТНЫХ ЗЕРЕН С УЧЕТОМ ТОРМОЖЕНИЯ ЧАСТИЦАМИ ВТОРЫХ ФАЗ

**© 2024 г. И. И. Горбачев[a, *]**

*[a]Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия*

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

Поступила в редакцию 01.12.2023 г.
После доработки 07.12.2023 г.
Принята к публикации 09.12.2023 г.

Предложены методы для моделирования роста зерна в сплавах с учетом сдерживания этого роста частицами вторых фаз. Представленные подходы, в первую очередь, ориентированы на низколегированые стали с карбонитридным упрочнением. Проведено сравнение результатов расчетов с имеющимися в литературе экспериментальными данными и показано их удовлетворительное согласие.

*Ключевые слова*: моделирование, рост зерна, выделения вторых фаз, низколегированые стали

**DOI:** 10.31857/S0015323024050139, **EDN:** XVPDHQ

## ВВЕДЕНИЕ

Теоретические подходы к описанию роста зёрен в металлах начали появляться уже довольно давно. В качестве примера первых таких исследований можно отметить [1, 2], а одной из самых известных работ в данной области является статья Хиллерта [3], которая по праву считается классической. В ней предложена как базовая модель роста зерен, так и модель, учитывающая сдерживание роста зерен со стороны частиц вторых фаз. Впоследствии подходы, аналогичные предложенному в [3], стали называть как модели, основанные на среднем поле, так как в них не учитывается геометрическое расположение конкретных отдельных зерен, а рассматривается эволюция всего набора зерен целиком.

Как правило, попытки учесть торможение роста зерен выделениями вторых фаз приводят к значительному усложнению моделей и вносят диссонанс в относительно лаконичные выражения для описания роста зерен без учета данного фактора. По этой причине вплоть до настоящего времени в ряде работ практикуются подходы к описанию укрупнения зерен для случая, когда частицы вторых фаз отсутствуют. К примеру, в [4, 5] рост зерен моделируется на основе метода фазовых полей в кубике с размерами $292^3$ и $2560^3$ элементов соответственно. В [6] анализируются различные способы трехмерного моделирования ($3D$) роста зерен в сравнении с аналитическим решением и экспериментальными данными. В [7] представлено обобщение выражений, использованных Хиллертом [3], а также в рамках теории Лившица–Слезова–Вагнера [8], и предложены методы расчета стационарных функций распределения по размерам для различных случаев. Для моделирования эволюции зеренной структуры также популярен метод клеточных автоматов. Этот метод активно развивается и в настоящее время используется не только для описания роста зерна [9, 10], но и для более сложных задач, к примеру, для описания рекристаллизационных процессов [11]. Метод клеточных автоматов – довольно мощное средство, которое имеет большой потенциал. Как и в методе фазовых полей, в нем есть привлекательная возможность визуализации моделируемой структуры в $2D$ и $3D$. Однако плата за это – очень большие вычислительные затраты. Поэтому в некоторых работах [5, 12] сообщается о проведении расчетов на суперкомпьютерах или мощных графических процессорах. Вероятно, по указанной выше причине – усложнение модели и, как следствие, еще большее увеличение вычислительных затрат – в подавляющем большинстве моделей на основе метода клеточных автоматов и фазовых полей сдерживание роста зерна выделениями вторых фаз не учитывается.

Чаще всего в основе моделей для описания роста зерна используются выражения, подобные тем, что приводятся в [3]:

$$\dot{D}_i = \alpha\sigma M\left(\frac{1}{D_{\text{cr}}} - \frac{1}{D_i}\right), \quad (1)$$

где $D_i$ – размер $i$-го зерна, $D_{\text{cr}}$ – критический размер зерна, A – энергия границы зерна, $\alpha$ – безразмерная геометрическая постоянная ($\approx 1$, согласно [3]), $M$ – подвижность границы зерна. Здесь и далее точкой сверху обозначена производная по времени.

При переходе к относительному размеру зерна $u = \dfrac{D}{D_{\text{cr}}}$ выражение (1) преобразуется к виду:

$$\dot{D}_i^2 = 2M\alpha\sigma\left(u_i - 1\right), \quad (2)$$

что соответствует часто наблюдаемому экспериментально параболическому росту зерна, или собирательной рекристаллизации.

С учетом условия постоянства объема $V$ (в приближении сферической формы зерен) для $N$ зерен:

$$V = \sum_{i=1}^{N}\frac{\pi D_i^3}{6} = \text{const}, \quad (3)$$

$$\dot{V} = \sum_{i=1}^{N}\frac{\pi D_i^2\dot{D}_i}{2} = 0, \quad (4)$$

легко можно вывести выражение для определения критического размера зерна:

$$D_{\text{cr}} = \frac{\sum_{i=1}^{N} D_i^2}{\sum_{i=1}^{N} D_i}. \quad (5)$$

Однако в [3] данное выражение почему-то не приводится. Для стационарного состояния там используется оценка среднего размера зерна $\langle D\rangle$:

$$\langle D\rangle = \frac{8}{9}D_{\text{cr}}. \quad (6)$$

В [13] для описания роста зерен предложен подход на основе принципа термодинамического экстремума (ПТЭ) [14, 15]. Согласно этому принципу система эволюционирует путём максимального производства энтропии. И хотя в итоге авторы [13] приходят ровно к тому же самому выражению (1), (с учетом (5)), нельзя не отметить красоту этого подхода, которая вдохновляет на то, чтобы развивать и использовать его в более широком спектре задач. Сами авторы [13] так и поступают – в этой же работе данный подход применяется для вывода выражений, описывающих эволюцию выделений вторых фаз. В других работах они применяют его для моделирования пластической деформации, а в [16] – для расчета укрупнения зерен с учетом торможения роста за счет сегрегации растворенных элементов на границах зерен.

Как для моделей, основанных на среднем поле, так и для более сложных подходов при учете тормозящего влияния частиц вторых фаз характерна отсылка к работе Хиллерта [3], согласно которой

$$\dot{D}_i = \begin{cases} M\left(P_d^i - P_z\right) \text{ для } P_d > P_z \\ M\left(P_d^i + P_z\right) \text{ для } P_d < -P_z \\ 0 \text{ для } -P_z < P_d < P_z \end{cases}, \quad (7)$$

где $P_d$ и $P_z$ – движущая сила роста зерен и тормозящая сила со стороны частиц вторых фаз соответственно.

$$P_d^i = \alpha\sigma\left(\frac{1}{D_{\text{cr}}} - \frac{1}{D_i}\right). \quad (8)$$

Тормозящая сила, как правило, учитывается на основе выражений зинеровского [17] типа:

$$P_z = \beta\sigma\frac{f^w}{\langle r\rangle}, \quad (9)$$

где $\beta$ и $w$ – безразмерные константы, $f$ и $\langle r\rangle$ – объемная доля и средний размер выделений.

Довольно распространен подход к описанию поведения среднего размера зерна, который считается близким к $D_{\text{cr}}$. Особенно это характерно для экспериментальных исследований, в которых эксперимент дополняется теоретической обработкой (см., напр., [18–21]). В этом случае предполагается, что

$$\langle\dot{D}\rangle = M\left(\frac{\alpha\sigma}{\langle D\rangle} - P_z\right). \quad (10)$$

Этот же подход (с учетом или без учета $P_z$) часто практикуется и в более сложных моделях, где рост зерна является частным случаем более сложного набора процессов в рамках данной модели [22–24]. В наших предыдущих работах [25–30] модели тоже строились на основе описания поведения среднего размера зерна, так как это позволяет делать вполне удовлетворительные качественные и количественные прогнозы развития фазовых и структурных превращений при относительно небольших вычислительных затратах. С другой стороны, это является существенным упрощением и ограничивает развитие

новых, более реалистичных физических моделей. Поэтому в данной работе сделана попытка предложить подход, свободный от указанного ограничения, но сохраняющий такие преимущества, как простота, понятный физический смысл и приемлемые вычислительные затраты.

Как было отмечено выше, в подавляющем большинстве предложенных на сегодняшний день моделей для описания роста зерен уделяется весьма слабое влияние реалистичному описанию эволюции выделений вторых фаз. Обычно используются очень упрощенные модели. В этом аспекте [25, 28] выглядят более предпочтительно, так как опираются на развитые в [31, 32] подходы для моделирования эволюции выделений, которые учитывают сразу несколько важных для данной задачи факторов: полидисперсность ансамбля выделений, зарождение новых частиц, конечную объемную долю выделений, взаимовлияние диффузионных потоков разных элементов, возможность эволюции выделений сложного состава.

## ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛИ

### *Модель роста зерен на основе принципа термодинамического экстремума*

К сожалению, при попытке нативно учесть торможение со стороны выделений вторых фаз на основе ПТЭ [13] возникают значительные сложности. Пройти по пути вывода выражений, аналогично тому, как это делали авторы [13], не получается – вся красота подхода разрушается, выражения в процессе вывода становятся очень громоздкими и, по-видимому, не разрешимыми в аналитическом виде. Тем не менее можно предложить способ с одной стороны, воспользоваться наработками [13], чтобы моделировать эволюцию именно ансамбля зерен (а не среднего размера) и, с другой стороны, учесть сдерживание роста зерен выделениями. Этот способ представлен ниже.

Чтобы сократить вычислительные затраты, предлагается учитывать не отдельные зерна, а описывать зеренную структуру гистограммой. Т. е. интервалу размеров зерен $D_i$ ставится в соответствие величина $H_i$, которая равна количественной доле зерен с размерами $D_i \pm \Delta D$:

$$H_i = \frac{N_i}{N}. \tag{11}$$

В рамках модели предполагается, что внутри каждого интервала размеры зерен распределены равномерно. Для текущего состояния ансамбля зерен, заданного гистограммой, общее число зерен $N$ (в приближении сферической формы зерен) можно рассчитать следующим образом:

$$N = \frac{6}{\pi \sum_{i=1}^{m} H_i D_i^3}, \tag{12}$$

где $m$ – количество интервалов гистограммы.

Как отмечается в [16], диффузионные процессы в объеме, сопутствующие эволюции выделений вторых фаз, идут значительно медленнее, чем трансформация зеренной структуры, поэтому диссипацией энергии в объеме можно пренебречь. Таким образом, учитывается диссипация энергии $Q$ только за счет изменения общей площади $S$ границ зерен при изменении размеров зерен:

$$Q = \int_S \left(\mathbf{J}_{\mathbf{GB}} \cdot \mathbf{F}_{\mathbf{GB}}\right) \mathrm{d}S, \tag{13}$$

где $\mathbf{F}_{\mathbf{GB}}$ – термодинамическая сила, соответствующая стремлению системы понизить зернограничную энергию, $\mathbf{J}_{\mathbf{GB}}$ – поток свойства, за счет которого это стремление реализуется. Поток свойства – это производная по времени параметра состояния. В данном случае, параметр состояния – размеры зерен, то есть, $\mathbf{J}_{\mathbf{GB}}$ – это вектор с координатами $\dot{D}_i$. Произведение в (13) обозначает скалярное произведение векторов. Таким образом,

$$Q = \frac{1}{2} \int_S \sum_{i=1}^{m} J_i F_i dS. \tag{14}$$

Одна вторая появляется, поскольку одну границу делят два зерна.

Согласно [3, 13]:

$$\dot{D}_i = M_i F_{\mathrm{GB}i} \rightarrow F_{\mathrm{GB}i} = \frac{\dot{D}_i}{M_i}. \tag{15}$$

Следовательно, принимая, что форма зерна сферическая,

$$Q = \frac{1}{2} \int_S \sum_{i=1}^{m} \dot{D}_i \frac{\dot{D}_i}{M_i} dS = \frac{\pi}{2} \sum_{i=1}^{m} N_i D_i^2 \frac{\dot{D}_i^2}{M_i}. \tag{16}$$

Поскольку процесс реализуется путем максимального производства энтропии, задача соответствует отысканию экстремума диссипативной функции $Q\left(\dot{D}_i\right)$ при условиях постоянства объема (4) и равенства диссипации энергии скорости изменения свободной энергии системы $G$:

$$\frac{\partial}{\partial \dot{D}_i}\left(Q + \lambda\left(Q + \dot{G}\right) + \mu \dot{V}\right) = 0. \tag{17}$$

Для свободной энергии системы рассматривается только зернограничный вклад:

$$G = G_{\text{surf}} = \frac{\pi}{2}\sigma\sum_{i=1}^{m} N_i D_i^2. \quad (18)$$

Привнесение в выражения (16), (18) количества зерен $N_i$ не меняет логики вывода формул, проделанного в [13]. В целом, повторяя этот вывод и принимая, что подвижности границ всех зерен одинаковы, можно прийти к

$$\dot{D}_i = 4\sigma M\left(\frac{\sum_{j=1}^{m} N_j D_j}{\sum_{j=1}^{m} N_j D_j^2} - \frac{1}{D_i}\right). \quad (19)$$

Как видно, с помощью выражения (19) легко рассчитать скорость изменения размеров зерен каждого размерного интервала, а сложность вычислений составляет $O(2m)$. Причем $m$ может быть относительно небольшим, например, 1000, то есть, от 0 до 1000 мкм с шагом 1 мкм. Однако торможение роста зерен со стороны выделений вторых фаз здесь никак не учитывается. Чтобы исправить этот недостаток, в настоящей модели предлагается гибридный подход – описывать с помощью (19) поведение *ансамбля* зерен, а торможение роста учитывать через подвижность *всех* границ зерен, отслеживая поведение *среднего* размера зерна. При этом, чтобы сгладить переход от свободного роста зерен к заторможенному состоянию, подвижности $M$, аналогично [33], брались взвешенными между подвижностью свободной $M_{\text{Free}}$ и заторможенной границы $M_{\text{Pinned}}$:

$$M = \begin{cases} P_d' M_{\text{Free}} + \left(1 - P_d'\right) M_{\text{Pinned}}, P_d > P_Z \\ M_{\text{Pinned}},\ P_d \le P_Z \end{cases}, \quad (20)$$

где

$$P_d' = \frac{P_d - P_Z}{P_d}, \quad (21)$$

$$M_{\text{Pinned}} = \eta_{\text{Pinned}} M_{\text{Free}}. \quad (22)$$

Коэффициент $\eta_{\text{Pinned}}$ подразумевает, что максимально заторможенная граница все же движется с некоторой ненулевой скоростью.

Предполагается, что движущая сила $P_d$ соответствует выражению (10) для среднего размера зерна, т. е.

$$P_d = \frac{\alpha\sigma}{\langle D\rangle}. \quad (23)$$

Аналогично [25, 28] для описания поведения выделений вторых фаз использовалась модель, подробно описанная в [31, 32]. Эта модель учитывает полидисперсность и конечную объемную долю ансамбля выделений, диффузионное взаимодействие элементов в растворе, зарождение новых частиц, комплексный состав выделений и наличие в системе выделений разного состава. Учет полидисперсности позволяет для оценки $P_z$, аналогично тому, как это делалось в [26, 29], вместо (9) использовать выражение:

$$P_z = \beta\sigma\left[\sum_i \left(\frac{f_i^w}{r_i}\right)\right], \quad (24)$$

где $f_i$ и $r_i$ – объемная доля и радиус выделений определенного размерного класса и состава.

В расчетах для данной модели были использованы параметры $\beta = 9/8$ и $w = 0.93$ [34].

Таким образом, алгоритм расчета для одного временного шага, в соответствии с описанной выше моделью, выглядит следующим образом:

1. На основе модели [31, 32] рассчитываются характеристики ансамбля выделений вторых фаз (их распределения по размерам и объемные доли).

2. По (12) рассчитывается общее число зерен в единице объема.

3. Согласно (19), рассчитываются скорости изменения размеров зерен для каждого $i$-го размерного интервала гистограммы и новые размеры зерен $D_i'$ для каждого интервала:

$$D_i' = D_i + \dot{D}_i \Delta t. \quad (25)$$

4. С учетом приближения, что внутри каждого интервала размеры зерен распределены равномерно, рассчитывается изменение долей $H_i$:

$$H_i(t + \Delta t) = \sum_j H_j \frac{\omega_i^j}{\Delta D}, \quad (26)$$

где $\Delta D$ – шаг гистограммы, $\omega_i^j$ – длина пересечения $i$-го и $j$-го интервалов. Здесь $i$ соответствует номерам интервалов на исходной гистограмме, $j$ – номерам интервалов на новой гистограмме (после их смещения).

$$\omega_i^j = \left[D_i - \Delta D, D_i + \Delta D\right] \cap \left[D_j' - \Delta D, D_j' + \Delta D\right]. \quad (27)$$

5. Гистограмма перенормируется на единицу.

Результаты расчета, полученные для данного временного шага, служат исходными данными для следующего.

Забегая вперед, можно сказать, что результаты работы такого алгоритма показывают согласие с экспериментом не хуже, чем моделирование только на основе среднего размера зерна, выполненное в [28]. Но данный алгоритм дополнительно позволяет отслеживать изменение рас-

пределения зерен по размерам. Тем не менее как описание зеренной структуры через гистограмму, так и учет сдерживающего фактора со стороны выделений только через средний размер зерна в каких-то случаях могут являться существенным упрощением и ограничивать дальнейшее развитие модели. Поэтому далее приведен еще один – альтернативный – алгоритм для рассматриваемой задачи.

### *Модель для описания поведения массива отдельных зерен*

Модель, предложенная в [3], была достаточно глубоко проанализирована Хиллертом. Однако проблема в том, что этот анализ был проведен аналитически, и его результаты нельзя в полной мере использовать при моделировании ансамбля отдельных зерен. Так, например, даже для свободного роста зерен при использовании (5) либо (6) вследствие накопления погрешности машинных вычислений суммарный объем всех зерен потихоньку изменяется. Кроме того, оба эти выражения не учитывают того, что при конечном временном шаге новый размер зерна (25) может получиться меньше нуля. И, наконец, учет тормозящей силы со стороны выделений на основе (7)–(9) делает вообще невозможным аналитический расчет $D_{\text{сг}}$.

В настоящей работе предлагается разом решить все указанные выше проблемы с помощью численного нахождения $D_{\text{сг}}$ (например, методом Ньютона) из условия сохранения объема:

$$V\left(t+\Delta t\right)=\sum_{i=1}^{m}\frac{\pi D_i^{'3}}{6}-V_0=0, \qquad (28)$$

где $V_0$ – исходный суммарный объем всех зерен; $D_i$ в данном разделе подразумевает размер конкретного зерна, а не средний размер соответствующего интервала гистограммы.

Чтобы заложить основу для дальнейшего развития данной модели (например, для описания процессов, протекающих при деформации), зеренная структура задавалась в виде массива отдельных зерен, а не гистограммой. В качестве параметра алгоритма может выступать начальное количество зерен или моделируемый объем. В модели поведения массива отдельных зерен в качестве начального состояния необходимо сгенерировать массив размеров зерен, с некоторым распределением по размерам так, чтобы их суммарный объем равнялся заданному. Сам же моделируемый объем необходимо выбирать, исходя из предполагаемого изменения размеров зерен в процессе моделирования.

Нетрудно заметить, что использование (8) для расчета движущей силы приводит к очень большой (в пределе – бесконечной) скорости уменьшения размера для очень маленьких зерен. Это может приводить к проблемам при автоматическом контроле временного шага, поскольку очевидно, быстрее всего изменяется размер либо самых больших, либо самых маленьких зерен. Временной шаг желательно выбирать таким, чтобы изменения размеров зерен за этот шаг не были слишком резкими. Поэтому выражение для скорости роста зерна лучше использовать в виде, аналогичном (2):

$$\dot{D}_i^2=2M\left(\alpha\sigma\left(\frac{D_i}{D_{\text{сг}}}-1\right)\pm P_Z D_i\right), \qquad (29)$$

где знак перед последним слагаемым определятся аналогично (7).

Таким образом, можно предложить следующий алгоритм расчета (для одного временного шага):

1. На основе модели [31, 32] рассчитываются характеристики ансамбля выделений вторых фаз.

2. Методом Ньютона уравнение (28) решается относительно $D_{\text{сг}}$. При этом $\dot{D}_i$ вычисляются с помощью (29) и

$$D_i^{'}=\sqrt{D_i^2+\dot{D}_i^2\Delta t}. \qquad (30)$$

3. Для найденного $D_{\text{сг}}$ рассчитываются итоговые скорости изменения квадратов размеров зерен (29) и размеры зерен (30).

4. Зерна с отрицательным значением под корнем (30) удаляются, причем это должно быть учтено уже на этапе расчета $D_{\text{сг}}$ в п. 2.

В данном варианте алгоритма все подвижности границ зерен были приняты одинаковыми, в отличие от варианта, рассмотренного выше.

Казалось бы, объем вычислений можно несколько сократить, если условие сохранения объема использовать в виде (4). Однако в этом случае из-за накапливающейся погрешностей машинных вычислений суммарный объем с каждым шагом будет постепенно изменяться.

В качестве начального приближения для нахождения $D_{\text{сг}}$ на первом шаге может служить $\langle D\rangle$, а далее – значение, полученное на предыдущем шаге. В этом случае новый $D_{\text{сг}}$ находится буквально за пару итераций метода Ньютона, что обеспечивает приемлемые вычислительные затраты.

## ПАРАМЕТРЫ МОДЕЛИ

Термодинамические параметры и коэффициенты диффузии, необходимые для моделирования поведения карбонитридных выделений, можно найти в [31, 32, 35]. Остальные параметры приведены в табл. 1.

**Таблица 1.** Значения параметров, использованные при моделировании

| Переменная | Значение | Источник |
|---|---|---|
| $\alpha$ | 1 | [3] |
| $\beta$ | 3 (для первого алгоритма) | [36] |
| $\beta$ | 9/8 (для второго алгоритма) | [34] |
| $\eta_{\text{Pinned}}$ | 0.005 | Эта работа |
| $\sigma$ | $1.3111 - 0.0005T$ Дж/м$^2$ | [33] |
| $M$ | $120 \cdot \exp\left(-\frac{350000}{RT}\right)$ | [20], [37] |
| $M_{\text{Free}}$ | $M$ | |
| $w$ | 1 (для первого алгоритма) | [36] |
| $w$ | 0.93 (для второго алгоритма) | [34] |

Параметры $\beta$ и $w$ для двух моделей, представленных выше, использованы разные. Их можно было бы взять одинаковыми для обоих случаев. Но часть данных из эксперимента, с которыми выполнялось сравнение в рамках тестирования моделей (см. следующий раздел и [28]), в [18, 19] были не измерены экспериментально, а оценены на основе (10) с параметрами $\beta = 3$ и $w = 1$ (точнее, в этих работах приводится значение $\beta = 12$, но для $\alpha = 4$, а касательно торможения частицами вторых фаз важно именно соотношение $\beta / \sigma$). Первый из предложенных выше методов как раз ближе к этому подходу, поэтому при сравнении с данными из работ [18, 19] и были использованы те же самые параметры, что и там. Второй алгоритм основан на идеях Хиллерта [3], поэтому закономерно использовать предложенные им же в [34] значения $\beta$ и $w$ для расчета $P_z$.

В [33] предложено значение $\eta_{\text{Pinned}} = 0.03$, но ряд расчетов (выполненных не только в рамках данной работы, но и для других условий) показывает завышенный рост заторможенных зерен. Поэтому было использовано значение 0.005, которое показало лучшее согласие при сравнении с [18, 19].

## ТЕСТИРОВАНИЕ МОДЕЛИ

Хотя представленные выше методы моделирования роста зёрен не привязаны к конкретной системе, наши прошлые работы [25–32, 35] ориентированы на стали, легированные V, Nb и Ti. Настоящая работа во многом является логическим продолжением этих исследований, поэтому программная реализация описанных выше алгоритмов тоже была выполнена применительно к таким сталям.

В литературе можно найти несколько работ, где приводятся экспериментальные данные по росту зерен в сталях при термической обработке в условиях наличия сдерживающего фактора со стороны карбонитридных выделений. К сожалению, в большинстве таких работ измерения размеров аустенитного зерна были выполнены для квазистационарного состояния – то есть, для той стадии процесса, когда зерна уже выросли до максимального размера, ограниченного выделениями. Сравнивать с данными результатами большого смысла нет, так как для этого случая достаточно расчета на основе простой формулы (10). Однако есть два исследования [18, 19], где размер зерна измерялся в процессе роста. Причем в [18], помимо металлографических измерений, оценка размера зерна проводилась с помощью ультразвука в реальном времени.

Исходный размер зерна и в том и в другом эксперименте составлял примерно 3 мкм. Поскольку в ряде статей (в том числе [3]) отмечается, что распределение зерен по размерам обычно соответствует логнормальному, для моделирования был задан начальный набор размеров зерен с распределением этого вида с параметрами $\mu = 1.176$ и $\sigma = 0.392$ [мкм] (здесь $\mu$ и $\sigma$ имеют смысл, обычный для формулы, описывающей плотность вероятности логнормального распределения), что и соответствует среднему размеру зерна 3 мкм. Согласно приведенным в [18, 19] результатам, размер зерна в конце обработки приближается к 100 мкм. Исходя из этого, моделируемый объем для второго алгоритма был задан равным 1 мм$^3$, при этом начальное число зерен составило около 28 млн.

В [18] исследовался рост аустенитного зерна при отжиге стали X80, химический состав которой приведен в табл. 2. Эксперименты были выполнены для температурного диапазона 950÷1250°C. В исходном состоянии в исследуемой стали присутствовали две карбонитридные фазы: фаза, близкая по составу к нитриду титана, и фаза, близкая по составу к карбиду ниобия. В качестве начального состояния была задана объемная доля TiN($f_{\text{TiN}}$) 0.00022, распределение – нормальное с параметрами $\mu = 29.5$ и $\sigma = 5$ [нм]. Для второй фазы $f_{\text{NbC}} = 0.00038$, распределение по размерам – бимодальное, состоящее из суммы двух нормальных: с $\mu_1 = 3.5$ и $\sigma_1 = 2$ [нм] и $\mu_2 = 24$ и

**Таблица 2.** Химический состав стали X80, исследованной в работе [18] (мас. %)

| C | Mn | Nb | Ti | N | Mo | Fe |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.06 | 1.65 | 0.034 | 0.012 | 0.005 | 0.24 | Осн. |

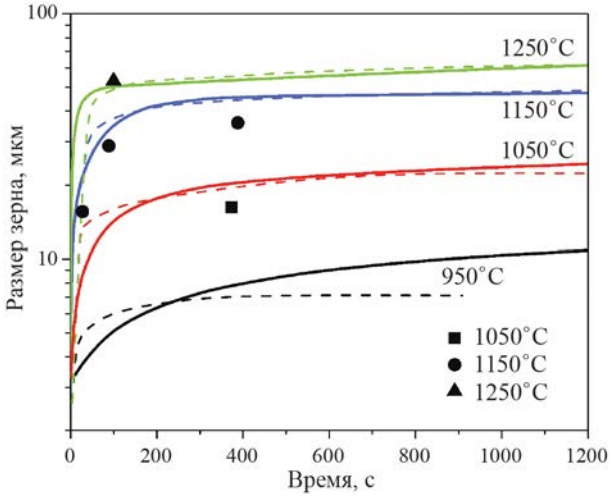


**Рис. 1.** Изменение размера аустенитного зерна в процессе отжига по данным [18]. Символы – экспериментальные данные на основе металлографических измерений; пунктир – результаты ультразвуковых измерений; сплошные линии – результаты моделирования на основе ПТЭ.

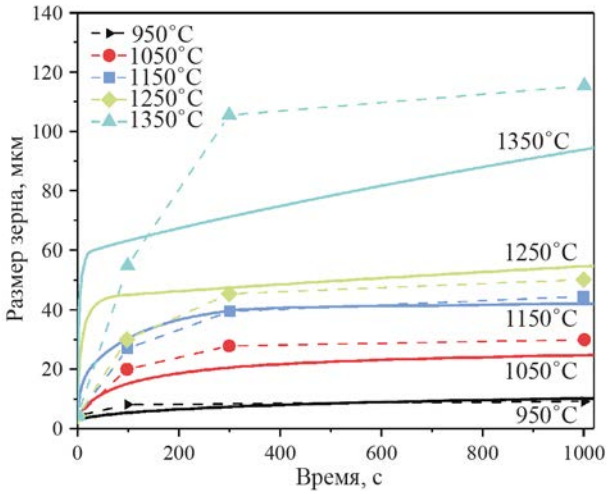


**Рис. 2.** Изменение размера аустенитного зерна в процессе отжига по данным [19]. Символы и пунктир – экспериментальные данные; сплошные линии – результаты моделирования на основе ПТЭ.

**Таблица 3.** Химический состав стали X70, исследованной в работе [19] (мас. %)

| C | Mn | V | Nb | Ti | N | Mo | Si | Fe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.0878 | 1.61 | 0.0013 | 0.0363 | 0.018 | 0.0038 | 0.009 | 0.3035 | Осн. |

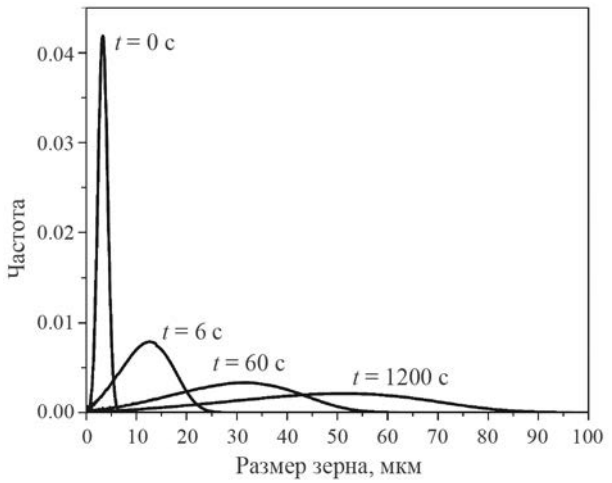


**Рис. 3.** Изменение распределения зерен по размерам в ходе отжига при 1150°C (результаты моделирования на основе ПТЭ, соответствующие данным [18]).

$\sigma_2$ = 8 [нм]. Соотношение мод в объемном выражении составляло 1:2.8. Все эти данные частично получены на основе прямых измерений в [18], частично – на основе некоторой оценки. Мотивация выбора такого исходного состояния изложена в [28].

В [19] исследование роста зерен проводилось для стали X70, химический состав которой представлен в табл. 3. Исследования были проведены для температур 950÷1350°C. В исходном состоянии этой стали тоже присутствовали две карбонитридные фазы: фаза, близкая по составу к TiN, и фаза, близкая по составу к NbC. В [19] приводится значение $f_{TiN}$ = 0.00037, но это явно какая-то ошибка, поскольку оно значительно превышает максимально возможную долю – 0.000255 – для данного состава сплава. Поэтому $f_{TiN}$ была задана равной 0.000255. Параметры распределения по размерам для этой фазы были оценены аналогично тому, как это делалось для [18]. Были заданы значения $\mu$ = 29 и $\sigma$ = 5 [нм]. Для второй фазы: $f_{NbC}$ = 0.00042, распределение по размерам – бимодальное, состоящее из суммы двух нормальных: с $\mu_1$ = 3.5 и $\sigma_1$ = 1.17 [нм] и $\mu_2$ = 31 и $\sigma_2$ = 10.3 [нм]. Соотношение мод в объемном выражении составляло 1.6:2.6 (в соответствии с данными [19]).

Зависимости изменения среднего размера зерна от времени для разных температур, построенные по данным [18] и [19], а также по результатам моделирования на основе ПТЭ (первый алгоритм) приведены на рис. 1, 2. На рис. 3 в качестве примера работы этого же алгоритма показано смоделированное изменение распределения зерен по размерам со временем в ходе выдержки при 1150°C по данным [18].

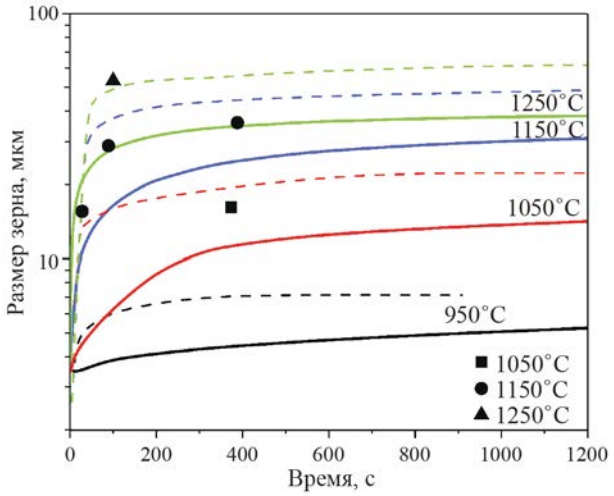


**Рис. 4.** Изменение размера аустенитного зерна в процессе отжига по данным [18]. Символы – экспериментальные данные на основе металлографических измерений; пунктир – результаты ультразвуковых измерений; сплошные линии – результаты моделирования поведения массива отдельных зерен.

Результаты моделирования поведения массива отдельных зерен (второй алгоритм) в сравнении с экспериментом [18] демонстрирует рис. 4, а на рис. 5 на основе этого же алгоритма показано изменение распределения зерен по размерам со временем для тех же условий, что и на рис. 3.

## ОБСУЖДЕНИЕ

Если обратиться к нашей прошлой работе [28], то видно, что моделирование на основе ПТЭ (рис. 1, 2) показывает примерно такое же согласие с экспериментом, как и расчеты для среднего размера зерна. Но, как уже отмечалось, преимуществом здесь выступает возможность отслеживать изменение распределения зерен по размерам, что и было продемонстрировано на рис. 3. На этом примере, в частности, можно увидеть, что, хотя средний размер зерен к концу обработки приближается к 50 мкм, в распределении есть и зерна в 2 раза больше. Это вполне нормально для стадии собирательной рекри-

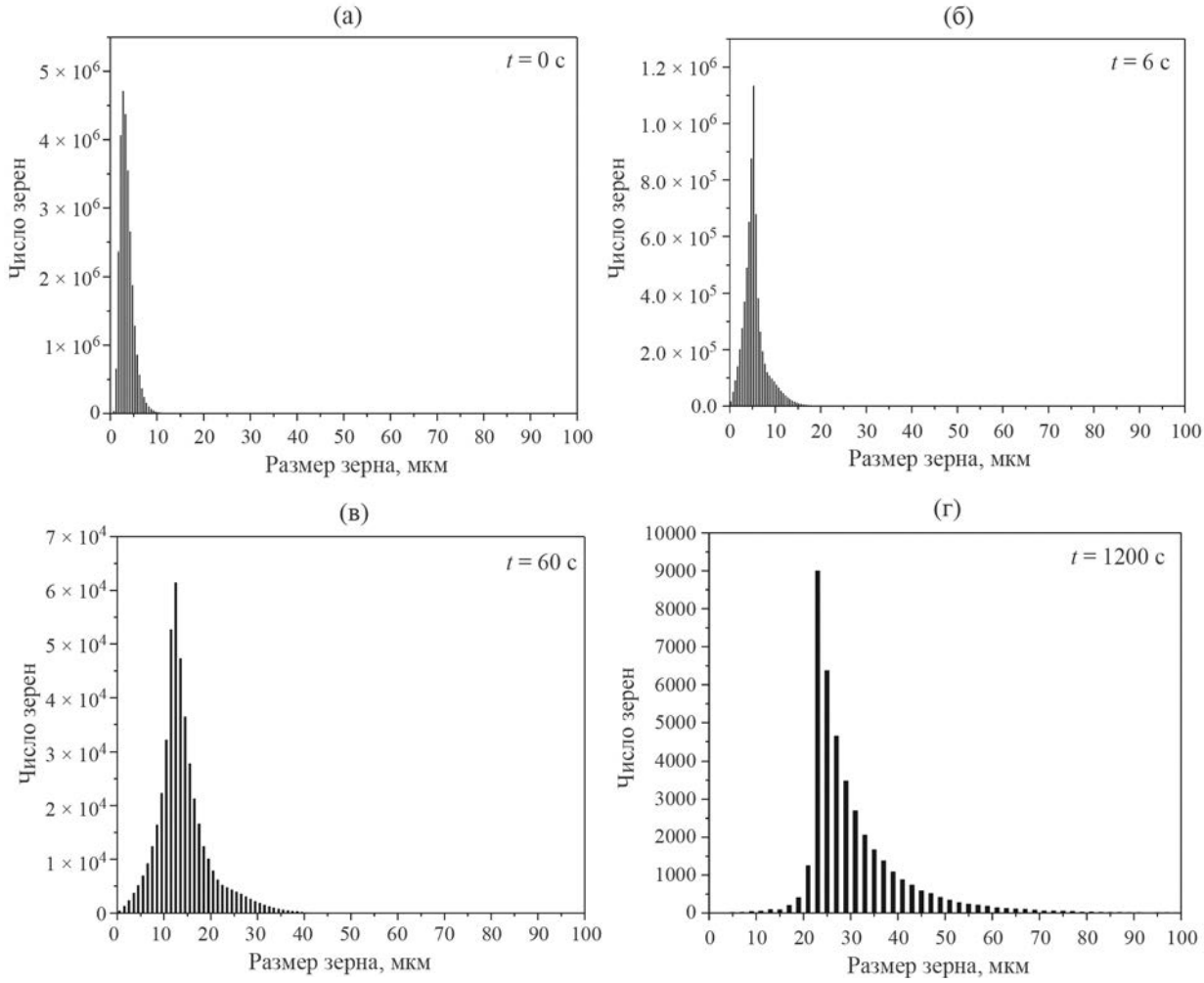


**Рис. 5.** Изменение распределения зерен по размерам в ходе отжига при 1150°C (результаты моделирования для массива отдельных зерен, соответствующие данным [18]).

сталлизации, – когда среди зерен есть те, которые в два и более раза крупнее среднего размера. Но, судя по графику на рис. 1, эволюцию размеров зерен после выдержки ~ 500 с уже трудно отнести к собирательной рекристаллизации, так как средний размер зерен меняется мало. Поскольку в предложенном алгоритме принято, что по достижению ансамблем зерен максимального критического размера зерна

$$D_{cr}^{\max} = \frac{\alpha}{\beta}\left[\sum_i \left(\frac{f_i^w}{r_i}\right)\right]^{-1}, \qquad (31)$$

подвижность границ зерен становится маленькой, но ненулевой, изменение размеров зерен продолжится. Таким образом, можно сказать, что это соответствует вторичной рекристаллизации – когда увеличение среднего размера зерен прекращается, но отдельные крупные зерна продолжают расти.

Из рис. 4 видно, что, вроде бы, алгоритм для описания поведения массива отдельных зерен показывает заметно худшее согласие с экспериментом, чем алгоритм на основе ПТЭ, – он предсказывает почти в два раза меньший максимальный размер зерна, чем это наблюдается в эксперименте. Однако нельзя не учитывать, что средний размер частиц TiN в [18] был определен не на основе прямых измерений, а исходя из оценки по (31) для температуры отжига 1250°C (когда все частицы NbC заведомо растворяются). Для предложенного здесь алгоритма тоже можно было бы аналогичным образом подобрать средний радиус частиц TiN, достигнув очень хорошего согласия с экспериментом. В то же время видно, что на качественном уровне модель демонстрирует вполне адекватные результаты.

Можно также отметить, что данная модель естественным образом описывает вторичную рекристаллизацию – если исходно были крупные зерна, или же какие-то из зерен успели вырасти до достаточно больших размеров до того, как ансамбль в целом дорос до критического среднего размера, то такие зерна будут способны преодолеть тормозящую силу со стороны выделений и продолжат рост. Это можно наблюдать на гистограммах, приведенных на рис. 5, к концу обработки среди зерен есть такие, которые более чем в 2÷3 раза больше среднего размера. Эти результаты вполне согласуются с анализом, сделанным в [3].

Видно, что распределения, которые получаются в ходе расчетов на основе двух алгоритмов, заметно отличаются друг от друга. Трудно сказать, что лучше соответствует экспериментальной картине, так как гистограммы распределения зерен по размерам в [18, 19] не приводятся.

## ВЫВОДЫ

Предложено два метода моделирования роста ансамбля зерен с учетом тормозящего влияния частиц вторых фаз. Каждый из них имеет свои сильные и слабые стороны. Так, алгоритм расчетов на основе ПТЭ, с одной стороны, отличается относительно низкими вычислительными затратами, с другой стороны, его недостатком является учет сдерживающей силы со стороны выделений не для каждого размерного класса зерен, а только для среднего размера зерна. Алгоритм для моделирования роста отдельных зерен, наоборот, довольно ресурсоемкий, зато он более естественным образом описывает поведение каждого зерна, что создает хорошие возможности для создания более сложных моделей на его основе.

С учетом отношения реалистичности модели к вычислительным затратам оба алгоритма могут занять свою нишу между методами на основе расчетов для среднего размера зерна и алгоритмами, основанными на методе клеточных автоматов и фазовых полей.

Оба подхода можно использовать в качестве основы для развития более реалистичных моделей. Так, например, при построении более сложных моделей можно было бы учесть:

• зависимость энергии границ зерен от состава сплава (твердого раствора)

• уменьшение подвижности границы зерна за счёт сегрегации примесных атомов

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-29-01106).

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Harker D., Parker E.R.* Grain shape and grain growth // Trans. American Soc. Metals. 1945. V. 34. P. 156–195.
2. *Burke J.E.* Some factors affecting the rate of grain growth in metals // Aime Trans. 1949. V. 180. V. 73–91.
3. *Hillert M.* On the theory of normal and abnormal grain growth // Acta Metal. 1965. V. 13. № 3. P. 227–238. https://doi.org/10.1016/0001-6160(65)90200-2
4. *Maire L., Scholtes B., Moussa C., Bozzolo N., Muñoz D.P., Bernacki M.* Improvement of 3*D* mean field models for capillarity-driven grain growth based on full field simulations // J. Mar. Sci. 2016. V. 51. № 24. P. 10970–10981. https://doi.org/10.1007/s10853-016-0309-6
5. *Miyoshi E., Takaki T., Ohno M., Shibuta Y., Sakane S., Shimokawabe T., Aoki T.* Ultra-large-scale phase-field simulation study of ideal grain growth //npj Computational Materials. 2017. V. 3. № 1. P. 25. https://doi.org/10.1038/s41524–017–0029–8

6. *Rios P.R., Dalpian T.G., Brandão V.S., Castro J.A., Oliveira A.C.L.* Comparison of analytical grain size distributions with three-dimensional computer simulations and experimental data // Scripta Mater. 2006. V. 54. № 9. P. 1633–1637. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.01.007
7. *Svoboda J., Zickler G.A., Kozeschnik E., Fischer F.D.* Generalization of classical Hillert's grain growth and LSW theories to a wide family of kinetic evolution equations and stationary distribution functions // Acta Mater. 2022. V. 235. P. 118085. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118085
8. *Lifshitz I.M., Slyozov V.V.* The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions //J. Phys. Chem. Solids. 1961. V. 19. № 1–2. P. 35–50. https://doi.org/10.1016/0022-3697(61)90054-3
9. *Liu Y., Baudin T., Penelle R.* Simulation of normal grain growth by cellular automata // Scripta Mater. 1996. V. 34. № 11. P. 1679–1683. https://doi.org/10.1016/1359-6462(96)00055-3
10. *Raghavan S., Sahay Satyam S.* Modeling the grain growth kinetics by cellular automaton // Mater. Sci. Eng.: A. 2007. V. 445–446. P. 203–209. https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.09.023
11. *Sieradzki L., Madej L.* A perceptive comparison of the cellular automata and Monte Carlo techniques in application to static recrystallization modeling in polycrystalline materials // Comp. Mater. Sci. 2013. V. 67. P. 156–173. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2012.08.047
12. *Ogawa J., Natsume Y.* Three-dimensional large-scale grain growth simulation using a cellular automaton model // Comp. Mater. Sci. 2021. V. 199. 110729. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110729
13. *Fischer F.D., Svoboda J., Fratzl P.* A thermodynamic approach to grain growth and coarsening // Philosoph. Magazine. 2003. V. 83. № 9. P. 1075–1093. https://doi.org/10.1080/0141861031000068966
14. *Onsager L.* Reciprocal relations in irreversible processes. I // Phys. Rev. 1931. V. 37. № 4. P. 405–426. https://doi.org/10.1103/PhysRev.37.405
15. *Onsager L.* Reciprocal relations in irreversible processes. II // Phys. Rev. 1931. V. 38. № 12. P. 2265–2279. https://doi.org/10.1103/PhysRev.38.2265
16. *Svoboda J., Fischer F.D.* Abnormal grain growth: a non-equilibrium thermodynamic model for multigrain binary systems // Model. Simulation Mater. Sci. Eng. 2013. V. 22. № 1. P. 015013. https://dx.doi.org/10.1088/0965-0393/22/1/015013
17. *Zener C.* цитируется по Gladman T. On the theory of the effect of precipitate particles on grain growth in metals // Proc. R. Soc. Lond. A. 1966. V. 294. P. 298–309. https://doi.org/10.1098/rspa.1966.0208
18. *Maalekian M., Radis R., Militzer M., Moreau A., Poole W.J.* In situ measurement and modelling of austenite grain growth in a Ti/Nb microalloyed steel // Acta Mater. 2012. V. 60. P. 1015–1026. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.11.016
19. *Khalaj G., Yoozbashizadeh H., Khodabandeh A., Tamizifar M.* Austenite grain growth modelling in weld heat affected zone of Nb/Ti microalloyed linepipe Steel // Mater. Sci. Techn. 2014. V. 30. № 2. P. 424–433. https://doi.org/10.1179/1743284713Y.0000000364
20. *Banerjee K., Militzer M., Perez M., Wang X.* Nonisothermal austenite grain growth kinetics in a microalloyed X80 linepipe steel // Metal. Mater. Trans. A. 2010. V. 41A. № 12. P. 3161–3172. https://doi.org/10.1007/s11661-010-0376-2
21. *Dépinoy S., Marini B., Toffolon-Masclet C., Roch F., Gourgues-Lorenzon A.-F.* Austenite grain growth in a 2.25Cr-1Mo vanadium-free steel accounting for Zener pinning and solute drag: experimental study and modeling // Metal. Mater. Trans. A. 2017. V. 48. № 5. P. 2289–2300. https://doi.org/10.1007/s11661-017-4002-4
22. *Sandström R., Lagneborg R.* A model for hot working occurring by recrystallization // Acta Metall. 1975. V. 23. P. 387–398. https://doi.org/10.1016/0001-6160(75)90132-7
23. *Roucoules C., Pietrzyk M., Hodgson P.D.* Analysis of work hardening and recrystallization during the hot working of steel using a statistically based internal variable model // Mater. Sci. Eng. A. 2003. V. 339. № 1–2. P. 1–9. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00120-X
24. *Rath M., Kozeschnik E.* Coupled grain growth and precipitation modeling in multi-phase systems // Mater. Sci. Forum. 2013. V. 753. P. 357–360. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.753.357
25. *Горбачёв И.И., Пасынков А.Ю., Попов В.В.* Прогнозирование размера аустенитного зерна микролегированных сталей на основе моделирования эволюции карбонитридных выделений // ФММ. 2015. Т. 116. № 11. С. 1184–1191. https://doi.org/10.1134/S0031918X1511006X
26. *Горбачев И.И., Пасынков А.Ю., Попов В.В.* Моделирование влияния горячей деформации на размер аустенитного зерна низколегированных сталей с карбонитридным упрочнением // ФММ. 2018. Т. 119. № 6. С. 582–589. https://doi.org/10.1134/S0031918X18060078
27. *Горбачев И.И., Пасынков А.Ю., Попов В.В.* Моделирование эволюции карбонитридных частиц сложного состава при горячей деформации низколегированной стали // Физика металлов и металловедение. 2018. Т. 119. № 8. С. 817–826. https://doi.org/10.1134/S0031918X18080021
28. *Горбачев И.И., Корзунова Е.И., Попов В.В., Хабибулин Д.М., Урцев Н.В.* Моделирование роста аустенитного зерна в низколегированных сталях при аустенитизации // ФММ. 2023. Т. 124. № 3. С. 303–309. https://doi.org/10.1134/S0031918X23600100
29. *Горбачев И.И., Корзунова Е.И., Попов В.В., Хабибулин Д.М., Урцев Н.В.* Модель для прогнозирования размера аустенитного зерна при горячей деформации низколегированных сталей с учётом эволюции дислокационной структуры // ФММ. 2023. Т. 124. № 12. С. 1244–1252.

30. *Горбачев И.И., Корзунова Е.И., Попов В.В., Хабибуллин Д.М., Урцев Н.В.* Моделирование эволюции фазового состава и размера аустенитного зерна при многопроходной горячей деформации низколегированных сталей // ФММ. 2024. Т. 125. № 3. С. 293–305.
31. *Горбачев И.И., Попов В.В., Пасынков А.Ю.* Моделирование эволюции выделений двух карбонитридных фаз в сталях с Nb и Ti при изотермическом отжиге // ФММ. 2013. Т. 114. № 9. С. 807–817. https://doi.org/10.1134/S0031918X13090068
32. *Popov V.V., Gorbachev I.I., Pasynkov A. Yu*. Simulation of precipitates evolution in multiphase multicomponent systems with consideration of nucleation // Philosoph. Magazine. 2016. V. 96. № 35. P. 3632–3653. https://doi.org/10.1080/14786435.2016.1232867
33. *Buken H., Kozeschnik E.* A model for static recrystallization with simultaneous precipitation and solute drag // Metal. Mater. Trans. A. 2017. V. 48. P. 2812–2818. https://doi.org/10.1007/s11661-016-3524-5
34. *Hillert M.* Inhibition of grain growth by second-phase particles // Acta Metal. 1988. V. 36. № 12. P. 3177–3181. https://doi.org/10.1016/0001-6160(88)90053-3
35. *Горбачев И.И., Попов В.В., Пасынков А.Ю.* Термодинамическое моделирование карбонитридообразования в сталях с Nb и Ti // ФММ. 2012. Т. 113. № 7. С. 727–735. https://doi.org/10.1134/S0031918X1207006X
36. *Rios P.R.* Overview no. 62: A theory for grain boundary pinning by particles // Acta Metal. 1987. V. 35. № 12. P. 2805–2814. https://doi.org/10.1016/0001-6160(87)90280-X
37. *Uhm S., Moon J., Lee Ch., Yoon J., Lee B.* Prediction model for the austenite grain size in the coarse grained heat affected zone of Fe–C–Mn steels: Considering theeffect of initial grain size on isothermal growth behavior // ISIJ International. 2004. V. 44. № 7. P. 1230–1237. https://doi.org/10.2355/isijinternational.44.1230

# SIMULATION OF THE GROWTH OF AN ENSEMBLE OF AUSTENITE GRAINS CONSIDERING THE INHIBITION BY PARTICLES OF THE SECOND PHASES

**I. I. Gorbachev***

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

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

Methods to simulate the grain growth in alloys considering the inhibition of this growth by second-phases particles have been proposed. The presented approaches are primarily focused on low-alloyed steels with carbonitride strengthening. The calculation results have been compared with the experimental data available in the literature and their satisfactory agreement has been shown.

*Keywords*: simulation, grain growth, second-phases precipitates, low-alloyed steels

*ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2024, том 125, № 5, с. 625–632*

## ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

*УДК 546.32.33.881:546.62:669.094.3:539.26:548.73*

# ВЛИЯНИЕ ВАНАДИЯ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛА ИЗ СПЛАВА AL–2.3%V, ПОЛУЧЕННОГО 3*D*-ПЕЧАТЬЮ

**© 2024 г. В. Г. Шевченко[a, *], Д. А. Еселевич[a, **], Н. А. Попов[a], М. Н. Бакланов[a], Д. И. Вичужанин[b]**

[a] *Институт химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия*

[b] *Институт машиноведения УрО РАН, ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, 620049 Россия*

**e-mail: shevchenko@ihim.uran.ru*

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

Поступила в редакцию 03.11.2023 г.
После доработки 22.12.2023 г.
Принята к публикации 14.01.2024 г.

Методами рентгеноструктурного анализа, эллипсометрии и оптической микроскопии изучены образцы алюминиевых сплавов (Al и Al–2.3%V), полученные 3*D*-печатью по технологии селективного лазерного сплавления. Проведено сравнение механических свойств полученных изделий. Установлено отсутствие влияния термической обработки на прочностные и пластические свойства деталей из чистого Al и сплава Al–2.3%V. Выявлено существенное воздействие легирующей добавки ванадия на эксплуатационные свойства материалов из сплава Al–2.3%V при сохранении его исходной пластичности, по сравнению с образцами из первичного алюминия.

*Ключевые слова*: селективное лазерное сплавление, алюминий, сплав, рентгеноструктурный и эллипсометрический анализы, твердость и прочностные свойства, морфология

**DOI:** 10.31857/S0015323024050147, **EDN:** XVNROQ

## ВВЕДЕНИЕ

Селективное лазерное сплавление (СЛС) – перспективный метод получения изделий, поскольку аддитивные технологии позволяют получать детали любой сложности при наличии образа (модели) изделия. Метод СЛС используется для получения 3*D*-изделий из достаточно широкого круга материалов [1–6]. Большое количество оксидной фазы, присутствующей на поверхности каждой частицы порошка (исходного сырья), способствует увеличению пористости при консолидации частиц, что сказывается на прочностных и пластических характеристиках конечного материала.

Прежде чем получить изделие из порошкообразного сырья, требуется поиск оптимальных режимов 3*D*-печати: мощность и тип лазера, скорость сканирования треков, температура платформы, на которой идет печать, атмосфера, в которой проводится сплавление. Кроме того, наряду с использованием традиционных порошков, разработанных для технологий спекания в металлургическом производстве, требуется поиск новых составов сплавов и отработка режимов синтеза порошков для лазерной печати изделий.

Известно, что сплавы Al–V находят широкое применение в машиностроении, аэрокосмической технике, медицине и других областях в качестве материалов, обладающих высокой коррозионной устойчивостью и улучшенными механическими свойствами [7–12]. Добавки ванадия оказывают положительное влияние на механические свойства алюминия. Однако в доступной литературе информация по использованию порошков системы Al–V в качестве сырья для получения деталей с повышенными эксплуатационными характеристиками методом СЛС отсутствует.

Ранее [13] нами была изучена методом проникающего гамма-излучения плотность алюминия и сплавов на его основе, содержащих 3 и 5 мас. % ванадия. Установленные структурные особенности расплавов в дальнейшем были использованы для оптимизации получения порошков Al–V для 3*D*-печати методом СЛС [14, 15].

Данная работа посвящена исследованию механических свойств (определенных при испытаниях на растяжение и изгиб, а также твердость)

3*D*-материалов, полученных методом селективного лазерного сплавления из порошков сплава Al–2.3%V и первичного Al, коммерчески применяемого в современных 3*D*-принтерах, а также термической устойчивости этих СЛС-материалов при нагреве на воздухе до температуры плавления.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метод синтеза порошка сплава Al–2.3%V с размером частиц 20–40 мкм описан в работе [15]. В "Институте Легких Материалов и Технологий" (ООО "ИЛМиТ") проводилось изготовление кубических образцов (10 × 10 × 10 мм) методом СЛС из порошков сплава Al–2.3%V и первичного Al марки АПК с подбором оптимальных параметров печати. Для этого использовался 3*D*-принтер EOS M 290 с одномодовым иттербиевым оптоволоконным лазером IPG YLR-400-WC, работающим в среде аргона. На протяжении всего времени печати осуществлялся предварительный подогрев порошкового слоя при температуре 165°C. В печи Nabertherm N 120\85 HA на воздухе производилась термообработка (ТО) напечатанных изделий при 325°C в течение 2 ч.

Изменяя параметры печати на 3*D*-принтере (мощность лазера, скорость сканирования и расстояние между треками штриховки), опробовано 40 различных режимов построения для каждого алюминиевого порошка (первичный и легированный ванадием). В результате определен конкретный режим 3*D*-печати, в зависимости от использованного порошкового сырья, при котором получены СЛС-образцы с однородной структурой и пористостью менее 1%. Параметры 3*D*-печати из порошка на основе сплава Al–2.3%V: мощность лазера – 370 Вт; скорость сканирования – 1500 мм/с; расстояние между треками штриховки – 0.1 мм; диаметр пучка в фокальной плоскости – 80 мкм. Для порошка из первичного Al параметры 3*D*-печати следующие: мощность лазера – 370 Вт; скорость сканирования – 1250 мм/с; расстояние между треками штриховки – 0.13 мм; диаметр пучка в фокальной плоскости – 80 мкм.

Механические свойства алюминиевых сплавов, полученных методом селективного лазерного сплавления, изучали в ФГБУН Институте машиноведения имени Э.С. Горкунова УрО РАН в испытаниях на растяжение и изгиб. Оба вида испытаний выполнены на сервогидравлической испытательной установке INSTRON 8801. Для проведения испытаний на растяжение в соответствии с ГОСТ 1497–84 [16] использовали цилиндрические образцы без ТО и после ТО, начальной расчетной длиной 25 мм и начальным диаметром рабочей части образца 5 мм. Испытания на изгиб в соответствии с ГОСТ 14019-2003 [17] заключались в пластической деформации образцов без ТО и после ТО прямоугольного сечения шириной 20 мм, толщиной 3 мм и длиной 120 мм. По результатам испытаний были получены диаграммы в координатах "Напряжение при растяжении/изгибе – деформация" для СЛС-изделий из чистого Al и сплава Al–2.3%V. А также для всех СЛС-образцов были определены прочностные характеристики: предел текучести условный $\sigma_{0.2}$ и временное сопротивление $\sigma_в$. По результатам испытаний на растяжение, помимо прочностных, были также определены пластические характеристики: относительное удлинение после разрыва $\delta$ и относительное сужение после разрыва $\psi$.

Термическое окисление полученных СЛС-материалов изучали методом одноволновой эллипсометрии (ЛЭФ-3М). Исследуемой поверхностью являлась плоскость поперечного разреза СЛС-образцов, совпадающая с вертикальной осью (*OZ*) 3*D*-печати. Указанная поверхность была отполирована алмазной пастой АСМ крупностью 1/0 до зеркального отражения. После полировки исследуемую поверхность СЛС-образцов очищали смесью ацетона с этанолом и подвергали отжигу при 340°C в течение 30 мин с целью удаления с нее поверхностных загрязнений путем термодесорбции. Исследование окисления проводили в диапазоне температур 300–650°C с интервалом в 30°C путем выдержки СЛС-образцов в муфельной печи в течение 20 мин при каждой выбранной температуре. Измерения эллипсометрических параметров $\Delta$ и $\Psi$ поверхности проводили нулевым методом [18, 19] после охлаждения СЛС-образцов до комнатной температуры после каждого интервала окисления. Построение зависимостей толщины $d$ (нм) оксидных пленок от времени окисления образцов проводили с использованием основного уравнения эллипсометрии [19]. Необходимые для этого данные об оптических постоянных оксидного слоя ($n_1$, $k_1$) и металлической подложки ($n_2$, $k_2$) (при длине волны $\lambda$=0.6328 мкм), входящих в однослойную модель "подложка-пленка", определяли иммерсионным методом, описанным ранее в [20]. В качестве иммерсионных жидкостей использовали анисовое масло (показатель преломления $n$=1.507) и монобромнафталин ($n$=1.657).

Рентгенофазовый анализ выполнен с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра STADI-P (STOE, Germany) в Cu$K\alpha$1-излучении с использованием библиотеки рентгеноструктурных данных РФС-2 (Release 2009). Количественный фазовый анализ про-

веден методом Ритвельда [21] с использованием программы MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) [22]. Структуру шлифов СЛС-образцов исследовали на оптическом микроскопе Neophot 32. Твердость СЛС-изделий по Виккерсу измеряли на микротвердометре ПМТ-3М с приложенной нагрузкой 0.1 кг.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ (рис. 1) показал, что в составе изделия, полученного из сплава Al–2.3%V на 3*D*-принтере, помимо металлического Al в количестве 93 мас. % присутствуют интерметаллиды $Al_3V$ (5 мас. %), $Al_{10}V$ (1 мас. %) и оксид $Al_2O_3$ (1 мас. %). Твердость СЛС-образца Al–2.3%V оказалась значительно выше ($73 \pm 2$ $HV_{0.1}$) по сравнению с твердостью образца, полученного 3*D*-печатью из первичного алюминия ($41 \pm 2$ $HV_{0.1}$).

В табл. 1 приведены показатели преломления $n$ и коэффициенты поглощения $k$ поверхности СЛС-образцов, измеренные иммерсионным методом. Проведено сравнение этих значений со значениями, полученными в образцах, созданных путем переплава исходных металлических порошков (Al, Al–2.3%V) в вакуумной печи в атмосфере аргона при 820°C.

Из табл. 1 видно, что значения показателей преломления и коэффициентов поглощения образцов, полученных разными методами, существенно отличаются. Ненулевое значение коэффициента поглощения $k_1$ оксидных пленок на СЛС-образцах может указывать на наличие примесей, находящихся в порах этих материалов. Также, пористостью и различием морфологии поверхности можно объяснить отличия значений $n_2$ и $k_2$ металлической части (подложки) образцов, полученных различными методами.

Сплав, полученный путем переплава порошка в вакуумной печи (рис. 2а), имеет двухфазную структуру, где одна фаза представляет собой твердый раствор ванадия в алюминии, а другая – интерметаллидные включения Al–V произвольной формы и размеров. Образец того же химического состава, но полученный методом СЛС (рис. 2б), вследствие послойного плавления порошка получил более гомогенную структуру, где интерметаллидные включения ограничены в размерах и равномерно распределены по объему. Различие морфологии этих сплавов сказывается на комплексной диэлектрической проницаемости исследуемой поверхности $\varepsilon(\omega)=N^2(\omega)=(n(\omega)-ik(\omega))^2$ и ее отражательной способности.

СЛС-образцы рис. 2б, г имеют следы проплавления лазером дорожек. Кроме этого, образцы, как отмечалось выше, характеризуются наличием пористости, которая минимизируется путем подбора оптимального режима сплавления на 3*D*-принтере, однако ввиду особенности процесса, не может быть полностью устранена.

На рис. 3 приведены зависимости толщин $d$ (нм) оксидных пленок СЛС-образцов от температуры их окисления на воздухе.

Видно, что интенсивное окисление СЛС-образца из первичного Al происходит при более низкой температуре, чем из сплава Al–2.3%V. Проведенные исследования термического окисления исходных прессованных порошков Al и Al–2.3%V (таблетки диаметром 10 мм, давление

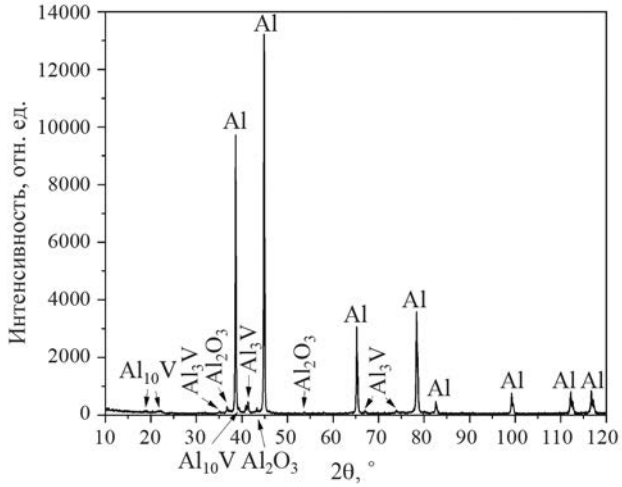


**Рис. 1.** Рентгенограмма материала Al–2.3%V, полученного 3*D*-печатью.

**Таблица 1.** Оптические постоянные образцов, полученных методом СЛС и переплава исходных порошков (Al, Al–2.3%V) при длине волны λ=0.6328 мкм

| Образец | Оксидная пленка | | Подложка (сплав) | |
|---|---|---|---|---|
| | $n_1$ | $k_1$ | $n_2$ | $k_2$ |
| Al (СЛС) | 1.82(±0.03) | 0.15(±0.04) | 1.83(±0.03) | 7.85(±0.05) |
| Al–2.3%V (СЛС) | 1.65(±0.03) | 0.15(±0.04) | 1.90(±0.01) | 6.95(±0.02) |
| Al (переплав) | 1.58(±0.03) | 0 | 1.80(±0.03) | 6.90(±0.04) |
| Al–2.3%V (переплав) | 1.65(±0.03) | 0 | 2.40(±0.03) | 7.34(±0.04) |

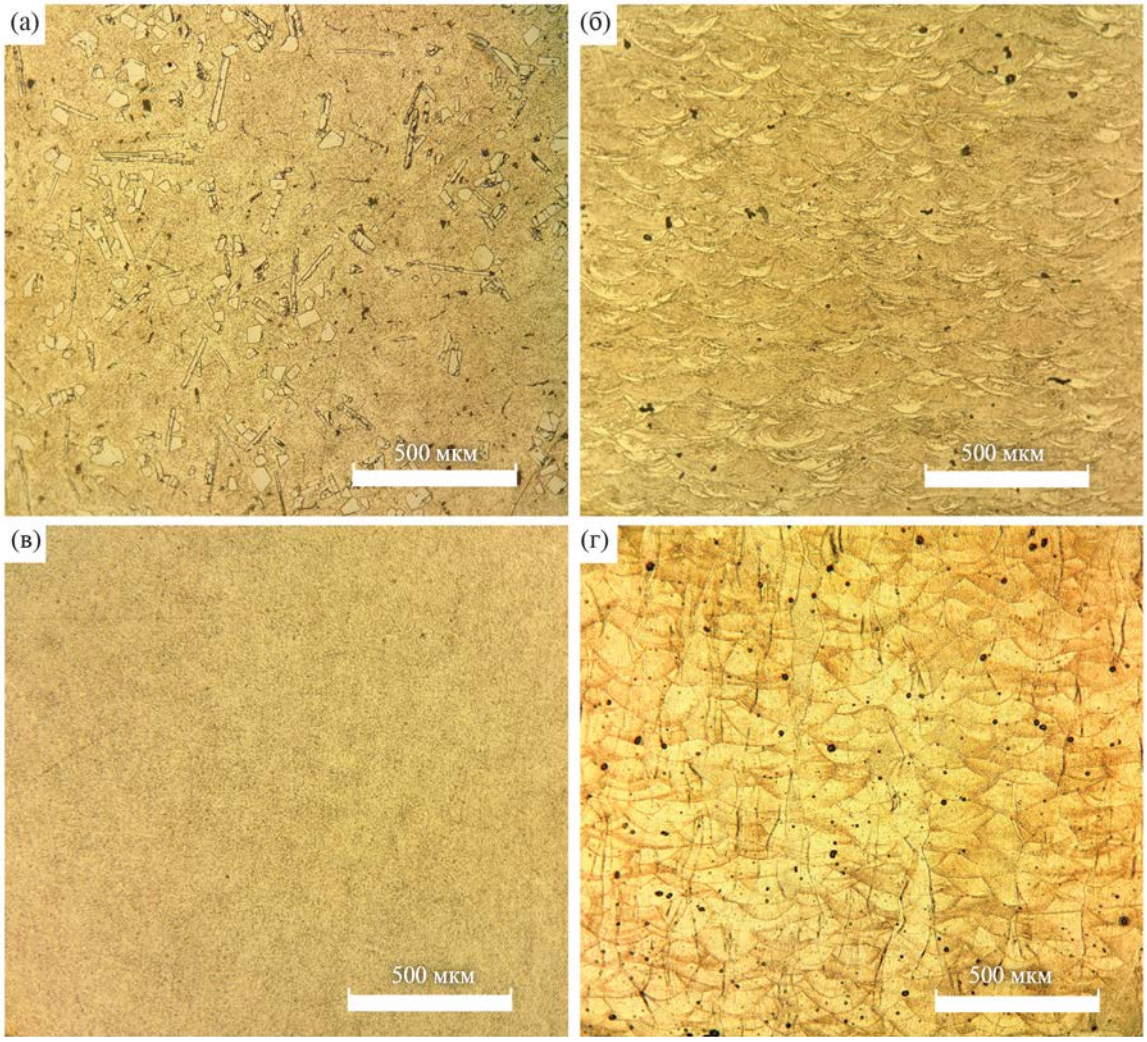


**Рис. 2.** Структура материала в поперечном сечении изделий из порошков Al–2.3%V (а, б) и первичного Al марки АПК (в, г). а) и в) образцы, полученные путем переплава; б) и г) СЛС-образцы.

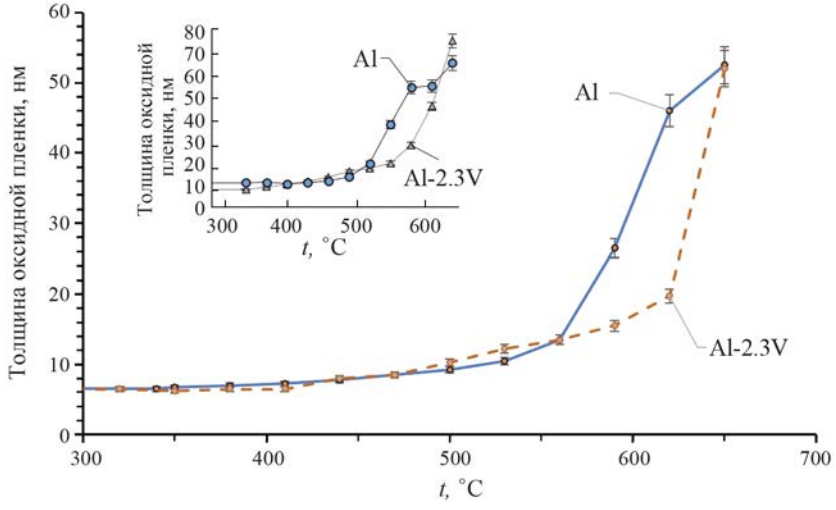


**Рис. 3.** Зависимость толщины оксидной пленки на поверхности СЛС-образцов от температуры окисления на воздухе. Вставка – исследование окисления аналогичных прессованных порошков.

прессования 4500–5000 кПа) в аналогичных условиях нагрева дали похожие результаты (рис. 3, вставка). Таким образом, термическая устойчивость СЛС-материалов из первичного алюминия и сплава с ванадием сохраняется до температуры около 520°С. При температурах близких к плавлению, процесс окисления сплава ускоряется, что может быть связано с появлением оксида ванадия $V_2O_5$.

На рис. 4, 5 представлены диаграммы "Напряжение при растяжении-деформация" СЛС-образцов из первичного Al и сплава Al–2.3%V без ТО и после ТО соответственно.

Для всех СЛС-изделий определены средние значения предела текучести условного, временного сопротивления, относительного удлинения после разрыва и относительного сужения после разрыва (табл. 2).

По результатам испытаний на растяжение установлено, что термическая обработка практически не влияет на прочностные и пластические свойства СЛС-изделий из сплава Al–2.3%V. Отличие средних значений прочностных характеристик образцов без ТО и после ТО не более 1%, средние значения пластических характеристик различаются в пределах 5%, что вполне допустимо для отдельной партии образцов.

Термическая обработка также не оказала влияния на прочностные свойства СЛС-материала из первичного Al, средние значения предела текучести и временного сопротивления для партий образцов без ТО и после ТО различаются ~ на 1%. В пределах 2% отличаются средние значения относительного сужения после разрыва. Однако, выявлено некоторое влияние термической обработки на величину относительного удлинения после разрыва. Среднее значение относительного удлинения после разрыва в партии СЛС-образцов из чистого алюминия после ТО на 17% выше, чем в партии СЛС-образцов без ТО.

Относительное удлинение СЛС-образца из чистого алюминия после ТО на 17% выше, чем из его сплава Al–2.3%V.

Выявлено существенное влияние легирующей добавки ванадия на прочностные свойства исследованных материалов, полученных мето-

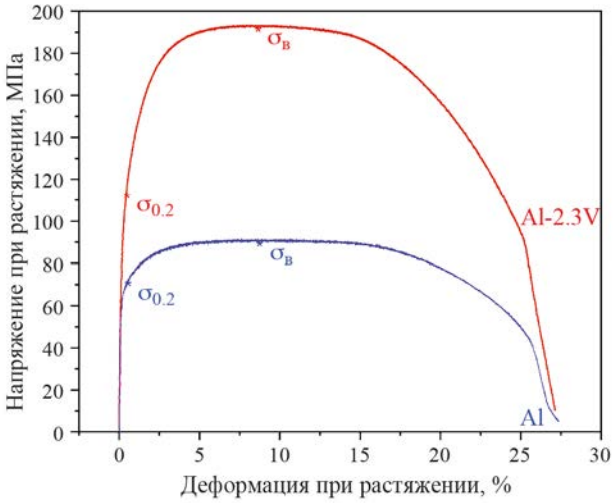


**Рис. 4.** Диаграммы "Напряжение при растяжении-деформация" СЛС-образцов первичного Al (синий) и его сплава Al–2.3%V (красный) без ТО.

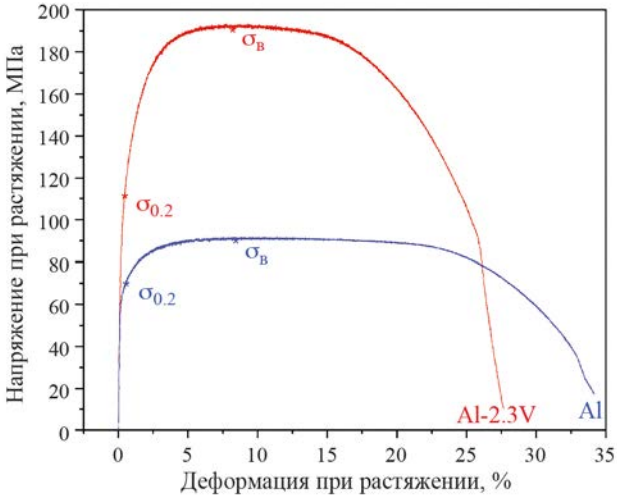


**Рис. 5.** Диаграммы "Напряжение при растяжении-деформация" СЛС-образцов первичного Al (синий) и его сплава Al–2.3%V (красный) после ТО.

**Таблица 2.** Результаты испытаний на растяжение СЛС-образцов

| $\sigma_{0.2}$, МПа | $\sigma_в$, МПа | δ, % | ψ, % |
|---|---|---|---|
| Al–2.3%V без термообработки | | | |
| 112 | 193 | 29 | 87 |
| Al–2.3%V после термообработки | | | |
| 112 | 195 | 28 | 86 |
| Al марки АПК без термообработки | | | |
| 70 | 92 | 28 | 87 |
| Al марки АПК после термообработки | | | |
| 69 | 91 | 33 | 89 |

дом селективного лазерного сплавления. Так, предел текучести условный ($\sigma_{0.2}$) сплава Al–2.3%V в среднем на 60% выше, а временное его сопротивление ($\sigma_в$) ~ в два раза выше, по сравнению с соответствующими характеристиками образцов из первичного Al марки АПК (табл. 2)

Известно, что модифицированный материал, у которого были существенно улучшены прочностные свойства, значительно теряет в пластичности [23–26]. Для исследованного СЛС-материала данный недостаток отсутствует, пластические свойства сплава Al–2.3%V практически не изменились по сравнению со свойствами первичного Al без ТО (отличие не превышает 1.2%).

СЛС-материал из сплава Al–2.3%V близок по прочности к сплаву АМГ2 ($\sigma_в$ =190 МПа; $\sigma_{0.2}$ = 100МПа [27]) и несколько превосходит его по пластическим свойствам ($\delta$ =23%).

Исследованный СЛС-образец Al–2.3%V также близок по прочности к силумину АЛ9 ($\sigma_в$ = 200 МПа; $\sigma_{0.2}$ =140 МПа [28]), однако сплав АЛ9 значительно уступает по пластическим свойствам ($\delta$ =5%).

В работе [29] приведены механические свойства силумина AL–12%Si, полученного методом СЛС. $\sigma_{0.2}$ материала, полученного 3*D*-печатью из сплава Al–2.3V или из силумина, практически одинаковы, однако $\sigma_в$ силумина на 78% выше. При этом силумин значительно уступает по пластическим свойствам ($\delta$ сплава Al–2.3%V в три раза выше, чем у Al–12%Si).

Изгиб образцов, напечатанных на 3*D*-принтере, осуществляли на угол около 90°. В процессе испытаний на изгиб разрушение образцов не происходило. Диаграммы “Напряжение при изгибе – деформация” СЛС-образцов из первичного Al и сплава Al–2.3%V без ТО и после ТО показаны на рис. 6, 7.

Средние значения предела текучести условного, временного сопротивления представлены в табл. 3.

По результатам испытаний СЛС-материалов на изгиб установлено, что термическая обработка практически не влияет на прочностные свойства сплава Al–2.3%V. Отличие средних значений прочностных свойств образцов, по-

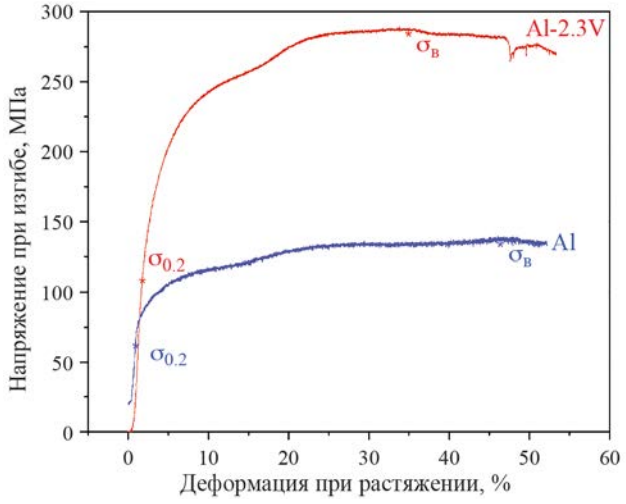


**Рис. 6.** Диаграммы “Напряжение при изгибе-деформация” СЛС-образцов первичного Al и его сплава Al–2.3%V без ТО.

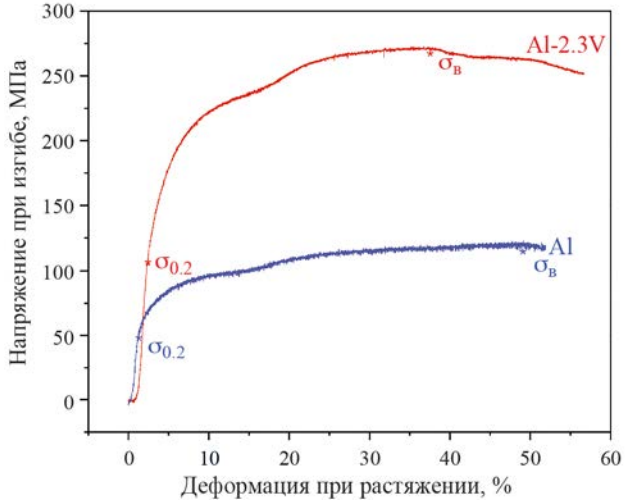


**Рис. 7.** Диаграммы “Напряжение при изгибе-деформация” СЛС-образцов первичного Al и его сплава Al–2.3%V после ТО.

**Таблица 3.** Результаты испытаний на изгиб СЛС-образцов

| $\sigma_{0.2}$, МПа | $\sigma_в$, МПа | $\alpha$° |
|---|---|---|
| Al–2.3%V без термообработки | | |
| 117 | 285 | 90 |
| Al–2.3%V после термообработки | | |
| 118 | 290 | 90 |
| Al марки АПК без термообработки | | |
| 57 | 125 | 90 |
| Al марки АПК после термообработки | | |
| 53 | 122 | 90 |

лученные 3*D*-печатью, без ТО и после ТО не превышает 2%. Среднее значение предела текучести условного ($\sigma_{0.2}$) для образцов первичного алюминия после ТО на 8% ниже, чем у образцов Al без ТО. Отличие по временному сопротивлению ($\sigma_в$) не превышает 2.6 %. Таким образом, для чистого алюминия есть некоторое влияние термической обработки на значения предела текучести условного, но оно незначительное.

Испытания на сдвиг показали, что легирующая добавка ванадия, так же, как и в испытаниях на растяжение, способствует значительному увеличению прочностных свойств материала, полученного методом селективного лазерного сплавления из алюминия. При этом временное сопротивление и предел текучести условный для сплава Al–2.3%V возросли более чем в два раза по сравнению с прочностными характеристиками образцов из первичного алюминия. Как было показано в работе [15], V воздействует на разрушение оксидной оболочки на поверхности частиц порошка Al в момент их плавления при СЛС, что положительно сказывается на консолидации частиц порошка. Интерметаллидные включения Al–V дисперсно упрочняют структуру матрицы, при этом пластичность изделия сохраняется на уровне пластичности первичного Al.

Выявлены также некоторые различия в значениях прочностных свойств для разных видов испытаний у СЛС-образцов. Так, например, временное сопротивление сплава Al–2.3%V без ТО, полученное по результатам испытаний на растяжение, на 32% ниже, чем полученное по результатам испытаний на изгиб. Данные отличия, вероятно, связаны с разными условиями деформирования (существенным отличием в напряженном состоянии), а также с различиями условий кристаллизации СЛС-образцов, связанными с отличием в их форме.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Благодаря легированию алюминия ванадием значительно улучшаются прочностные свойства материала, полученного 3*D*-печатью методом селективного лазерного сплавления. Его твердость по Виккерсу увеличивается на ~ 56%.

Предел текучести условный ($\sigma_{0.2}$) в испытаниях на растяжение СЛС-образцов из сплава Al–2.3%V в среднем на 60% больше, а временное сопротивление ($\sigma_в$) в среднем в два раза выше, по сравнению с прочностными характеристиками СЛС-образцов из первичного Al. При этом пластические свойства сплава не ухудшились и примерно равны свойствам чистого алюминия без ТО. В испытаниях на изгиб, наблюдается увеличение прочностных свойств СЛС-изделий из сплава Al–2.3%V в два раза, в отличие от СЛС-образцов из первичного Al марки АПК. Также повышается стойкость СЛС-материалов из сплава алюминия с ванадием к окислению на воздухе при нагреве до 650°C.

Установлено отсутствие влияния термической обработки на прочностные и пластические свойства напечатанных на 3*D*-принтере изделий как из сплава Al–2.3%V, так и чистого Al.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Пластометрия” Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института машиноведения им. Э.С. Горкунова Уральского отделения Российской академии наук.

Исследование выполнено за счет грана Российского научного фонда № 22-23-20013, https://rscf.ru/project/22-23-20013.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Русин Н.М., Скоренцев А.Л., Акимов К.О.* Сплав AL-40SN, полученный методом селективного лазерного сплавления смеси элементарных порошков // ФММ. 2023. Т. 124. № 9. С. 846–853.
2. *Зельдович В.И., Хомская И.В., Хейфец А.Э., Абдуллина Д.Н.* Структурные изменения при нагреве в аустенитной нержавеющей стали, полученной методом селективного лазерного плавления // ФММ. 2022. Т. 123. № 9. С. 971–977.
3. *Zhang B., Dembinski L., Gobbet C.* The Study of the Laser Parameters and Environment Variables Effect on Mechanical Properties of High Compact Parts Elaborated by Selective Laser Melting // Mater. Sci. Eng.: A. 2013. V. 584. P. 21–31.
4. *Казанцева Н.В., Коэмец Ю.Н., Шишкин Д.А., Ежов И.В., Давыдов Д.И., Ригмант М.Б., Кочнев А.В.* Магнитное исследование деформированной медицинской аустенитной стали, изготовленной на лазерном 3*D*-принтере // ФММ. 2022. Т. 123. № 11. С. 1210–1217.
5. *DebRoy T., Wei H.L., Zuback J.S., Mukherjee T., Beese A.M., Wilson-Heid A., Elmer J.W., Milewski J.O., De A., Zhang W.* Additive Manufacturing of Metallic Components – Process, Structure and Properties // Progress in Mater. Sci. 2018. V. 92. P. 112–224.
6. *Казанцева Н.В., Крахмалев П.В., Ядройцева И.А., Ядройцев И.А.* Лазерная аддитивная 3*D*-печать титановых сплавов: современное состояние, проблемы, тенденции // ФММ. 2021. Т. 122. № 1. С. 8–30.
7. *Вол А.Е.* Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Физматгиз. Наука, 1959. 3306 с.
8. *Omran A.M.* Preparation of Al–V master alloys from reduction of vanadium pentoxide by aluminum // Al-Azhar University Eng. J. Jaues. 2007. V. 2. № 6. P. 36–44.
9. *Stolecki B., Borodziuk-Kulpa A., Zahorowski W.* Thin vanadium-aluminum alloys film resistivity saturation // J. Mater. Sci. 1987. V. 22. № 8. P. 2933–2936.
10. *Woo K.D., Lee H.B.* Fabrication of Al Matrix Composite Reinforced with Submicrometr-sized $Al_2O_3$

Particles Formed by Combustion Reaction between HEMM Al and $V_2O_5$ Composite Particles during Sintering // Met. Mater. Int. 2010. V. 16. № 2. P. 213–218.

11. *Omran A.M.* Fabrication and characterization of Al-based in situ composites reinforced by $Al_3V$ intermetallic compounds // E3 Journal of Scientific Research. 2014. V. 2. № 2. P. 026–034.
12. *Okamoto H.* Al-V (Aluminum-Vanadium) // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2012. V. 33. № 6. P. 491.
13. *Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Бакланов М.Н., Сидоров В.Е., Русанов Б.А.* Исследование плотности сплавов системы Al–V для оптимизации режимов получения порошков для 3*D*-печати // Расплавы. 2021. № 5. С. 460–468.
14. Патент РФ № 2754258. Способ получения порошков на основе алюминия для 3*D*-печати / *Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Бакланов М.Н.* Опубл. 28.10.2021.
15. *Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Попов Н.А., Бакланов М.Н., Винокуров З.С., Ким Г.А.* Термическая устойчивость порошка Al-2.3%V в сравнении с Al, применяемым на 3D-принтерах, в зависимости от скорости нагрева // Журнал физич. химии. 2023. Т. 97. № 10. С. 1528–1534.
16. ГОСТ 1497–84. Металлы. Методы испытаний на растяжение. М.: Стандартинформ, 2008. 26 С.
17. ГОСТ 14019–2003. Материалы металлические. Метод испытаний на изгиб М.: Стандартинфор., 2006. 11 с.
18. *Fujiwara H.* Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications. John Wiley & Sons Ltd, England. 2007. 369 p.
19. *Ржанов А.В.* Основы эллипсометрии. Новосибирск: Наука, 1979. С. 61–66.
20. *Popov N.A., Skachkov V.M., Akashev L.A., Eselevich D.A., Baklanova I.V.* A study of oxide layer growth on the surface of aluminium alloys with Ti, Zr, Hf during heating in air // Thin Solid Films. 2021. V. 738. P. 138961.
21. *Rietveld H.A.* A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // J. Appl. Crystal. 1969. V. 2. P. 65–71.
22. *Popa N.C., Balzar D.* An analytical approximation for a size-broadened profile given by the lognormal and gamma distribution // J. Appl. Crystal. 2002. V. 35. P. 338–346.
23. *Hashiguchi D., Tricker D., Tarrant A., Campbell J., Pokross C.* Discontinuously Reinforced Aluminum MMC Extrusions // Metal Powder Report. 2017. V. 72. № 4. P. 252–258.
24. *Pandey U., Purohit R., Agarwal P., Dhakad S.K., Rana R.S.* Effect of TiC Particles on The Mechanical Properties of Aluminium Alloy Metal Matrix Composites (MMCs) // Mater. Today: Proceedings. 2017. V. 4. P. 5452–5460.
25. *Bharath V., Nagaral M., Auradi V., Kori S.A.* Preparation of 6061Al-Al2O3 MMC's by Stir Casting and Evaluation of Mechanical and Wear Properties // Procedia Mater. Sci. 2014. V. 6. P. 1658–1667.
26. *Chen B., Shen J., Ye X., Jia L., Li S., Umeda J., Takahashi M., Kondoh K.* Length Effect of Carbon Nanotubes on The Strengthening Mechanisms in Metal Matrix Composites // Acta Mater. 2017. V. 140. P. 317–325.
27. *Филиппов М.А., Бараз В.Р., Гервасьев М.А.* Методология выбора металлических сплавов и упрочняющих технологий в машиностроении: учебное пособие: в 2 т. Т. II. Цветные металлы и сплавы. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2013. 236 с.
28. *Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П.* Материаловедение: Учебник для машиностроительных вузов – 2-е изд., перераб. и доп. М.: Машиностроение, 1980. 493 с.
29. *Бродова И.Г., Чикова О.А., Петрова А.Н., Меркушев А.Г.* Структурообразование и свойства эвтектического силумина, полученного селективным лазерным спеканием // ФММ. 2019. Т. 120. № 11. С. 1204–1209.

# THE EFFECT OF VANADIUM ON THE PERFORMANCE PROPERTIES OF Al–2.3% V ALLOY MANUFACTURED BY 3D PRINTING

**V. G. Shevchenko[1, *], D. A. Eselevich[1, **], N. A. Popov[1], M. N. Baklanov[1], D. I. Vichuzhanin[2]**

*[1]Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620990 Russia*

*[2]Institute of Engineering Science, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620049 Russia*

**e-mail: shevchenko@ihim.uran.ru*

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

X-ray diffraction analysis, ellipsometry and optical microscopy have been used to study aluminum alloys samples (Al and Al–2.3% V) fabricated by 3D printing using selective laser melting. The mechanical properties of the resulting products have been compared. The strength and plastic properties of parts made from pure Al and Al–2.3% V alloys have been found to be insensitive to heat treatment. The addition of vanadium to pure Al showed that the Al–2.3% V alloy has significantly improved performance properties compared to those of primary aluminum, without affecting its initial plasticity.

*Keywords*: selective laser melting, aluminum, alloy, X-ray diffraction, ellipsometric analyses, hardness and strength properties, morphology