

ISSN 0015-3230

Том 124, Номер 1

Январь 2023



ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 124, номер 1, 2023

Электрические и магнитные свойства

Высокочастотный магнитоимпеданс в (CoFeNi)BSi и (CoFeCrMo)BSi аморфных микропроводах в стеклянной оболочке вблизи температуры Кюри

Дж. Алам, А. Х. Х. Зедан, М. Г. Неъматов, Н. А. Юданов, А. С. Курочка, А. В. Нуриев, Л. В. Панина, В. Г. Костишин 3

Особенности проявления флексомагнитоэлектрического эффекта во внешнем магнитном поле

Р. М. Вахитов, Р. В. Солонецкий, А. Р. Низямова 10

Микроструктура и магнитные свойства сплава (Sm,Zr)(Fe,Co)_{10,3}Ti_{0,7}, изготовленного методом полосового литья

А. В. Протасов, А. Г. Попов, А. С. Волегов, В. С. Гавико, А. В. Шитов, О. А. Головня 17

Магнитная восприимчивость сплавов ниже порога перколяции

В. И. Белокоп, О. И. Дьяченко, Р. В. Лапенков 24

Нетривиальные формы мёссбауэровских спектров магнитных наночастиц с разными формами магнитной анизотропии

М. А. Чуев 29

Поведение двух магнитных состояний с температурой в “умных” антикоррозионных покрытиях

Ф. Ф. Чаусов, А. Л. Ульянов, И. С. Казанцева, Л. В. Добышева 36

Динамический эффект близости в гибридных структурах сверхпроводник/ферромагнитный диэлектрик

Я. В. Туркин, Н. Г. Пугач, Е. Г. Екомасов, Б. Г. Львов 42

Суперпарамагнетизм композитов Fe₃O₄–Fe_{3–x}Ti_xO₄: микромагнитное моделирование

П. В. Харитонский, К. Г. Гареев, А. Ю. Ралин, Е. С. Сергиенко 49

Критическая температура сверхпроводящих пленок алюминия

К. Ю. Арутюнов, Е. А. Седов, В. В. Завьялов, А. Ставренидис, Г. Ставренидис, З. Чатзопулос, А. Адикиминакис, Г. Константинидис, Н. Флорини, П. Чатзополоу, Т. Кехагис, Г. П. Димитракопулос, Ф. Комнину 56

Структура, фазовые превращения и диффузия

Оловянная бронза, упрочненная частицами Cu₉Al₄: механохимический синтез и консолидация методом спекания под давлением

Т. Ф. Григорьева, С. А. Ковалева, В. И. Квашинин, С. А. Петрова, Е. Т. Девяткина, С. В. Восмерилов, В. И. Жорник, П. А. Витязь, Н. З. Ляхов 61

Структура и свойства деформируемых алюминиевых сплавов системы Al–Mg–Sc с разным содержанием скандия

И. Бенариев, Н. В. Дынин, Д. В. Зайцев, С. В. Сбитнева 68

Модифицирование меди оксидом алюминия в ходе механически стимулированной реакции

Т. Ф. Григорьева, Т. Л. Талако, Е. Т. Девяткина, С. В. Восмерилов, А. И. Анчаров, С. В. Цыбуля, П. А. Витязь, Н. З. Ляхов 78

Влияние La на микроструктуру и механические свойства деформированных сплавов на базе системы (Al) + Al ₄ (Ca,La)	
<i>Н. В. Лелягин, Т. К. Акопян, З. Нгуен, Т. А. Свиридова, А. Н. Кошмин, А. А. Аксёнов</i>	84
Микроструктура и деформационное поведение упорядоченного сплава Cu–56 ат. % Au	
<i>О. В. Антонова, О. С. Новикова, А. Ю. Волков, А. А. Ливинец, П. О. Подгорбунская</i>	91
Влияние легирования Al на стабильность фаз D0 ₃ и L1 ₂ в сплавах Fe _{73.44} (Ga, Al) _{26.56} : <i>ab initio</i> расчет и Монте-Карло моделирование	
<i>М. В. Матюнина, М. А. Загребин, В. В. Соколовский, В. Д. Бучельников</i>	98
Температурно-скоростные условия деформации и структурообразующие процессы в никеле при сдвиге под давлением	
<i>К. Ю. Карамышев, Т. И. Чашухина, Л. М. Воронова, М. В. Дегтярев, В. П. Пилюгин</i>	106

Поправка

Поправка к статье	114
-------------------	-----

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 534.231.3

ВЫСОКОЧАСТОТНЫЙ МАГНИТОИМПЕДАНС В (CoFeNi)BSi И (CoFeCrMo)BSi АМОРФНЫХ МИКРОПРОВОДАХ В СТЕКЛЯННОЙ ОБОЛОЧКЕ ВБЛИЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ КЮРИ

© 2023 г. Дж. Алам^а, А. Х. Х. Зедан^а, М. Г. Неъматов^с, Н. А. Юданов^а, А. С. Курочка^а,
А. В. Нуриев^а, Л. В. Панина^{а, б, *}, В. Г. Костишин^а

^аНациональный исследовательский технологический университет “МИСИС”,
Ленинский просп., 4, Москва, 119991 Россия

^бБалтийский федеральный университет им. Иммануила Канта, ул. А. Невского, 14, Калининград, 236016 Россия

^сИнститут теоретической и прикладной электродинамики Российской академии наук,
ул. Ижорская, 13, Москва, 125412 Россия

*e-mail: drlpanina@gmail.com

Поступила в редакцию 12.07.2022 г.

После доработки 10.11.2022 г.

Принята к публикации 21.11.2022 г.

Проведено исследование температурного поведения высокочастотного магнитоимпеданса (МИ) в аморфных микропроводах в стеклянной оболочке вплоть до температуры Кюри T_C . Используются образцы из сплавов двух составов $\text{Co}_{27.4}\text{Fe}_5\text{B}_{12.26}\text{Si}_{12.26}\text{Ni}_{43.08}$ ($T_C \sim 48^\circ\text{C}$) и $\text{Co}_{64.82}\text{Fe}_{3.9}\text{B}_{10.2}\text{Si}_{12}\text{Cr}_9\text{Mo}_{0.08}$ ($T_C \sim 61^\circ\text{C}$) с разным знаком константы магнитострикции λ_s и с различным типом магнитной анизотропии. Для первого сплава $\lambda_s < 0$, что приводит к циркулярной анизотропии, для второго $\lambda_s > 0$ и формируется анизотропия типа “легкая ось” вдоль оси провода. В микропроводах с анизотропией типа “легкая ось” значительное уменьшение импеданса с температурой на повышенных частотах наблюдается вне зависимости от приложения магнитного поля, тогда как в проводах с циркулярной анизотропией изменение импеданса более значительно в присутствии внешнего поля. В этом случае изменение импеданса при повышении температуры от комнатной до T_C может достигать 200–300% в области частот 0.5–0.9 ГГц и магнитном поле ~ 10 Э. Полученные результаты могут представлять интерес для разработки миниатюрных температурных сенсоров.

Ключевые слова: аморфные магнитные микропровода, температура Кюри, магнитный импеданс, магнитная анизотропия

DOI: 10.31857/S0015323022600873, EDN: KOMAUL

ВВЕДЕНИЕ

Аморфные сплавы на основе кобальта с отрицательной константой магнитострикции перспективны как материалы с большим и чувствительным эффектом магнитоимпеданса (МИ) (см., напр., работы [1, 2]). В случае аморфных микропроводов за счет комбинации отрицательной магнитострикции и продольных растягивающих напряжений формируется анизотропия типа легкая плоскость, при этом легкое направление намагниченности соответствует азимутальному направлению. Такая анизотропия получила название циркулярной. В присутствии постоянного магнитного поля, направленного вдоль оси микропровода, возможен спин-ориентационный переход, вблизи которого наблюдается резкий рост магнитной проницаемости [3]. Это и обуславливает большую чувствительность импеданса к маг-

нитному полю в окрестности эффективного поля анизотропии (до 600%/Э [4]). Для применений МИ-эффекта в сенсорных системах МИ-характеристики должны быть температурно-устойчивыми [5, 6]. Прежде всего должны быть достаточно высокими температуры Кюри (T_C) и температуры кристаллизации (T_{cr}) применяемых сплавов. Как правило, значение T_C аморфных Co–Fe-сплавов превышает 300°C , а температуры кристаллизации – 500°C , поэтому такие материалы подходят для практических применений.

С другой стороны, аморфные материалы с низкой температурой Кюри представляют интерес для температурных измерений [7, 8]. При увеличении температуры вблизи температуры Кюри происходит уменьшение спонтанной намагниченности M_s и других магнитных параметров, та-

ких как константы анизотропии и магнитострикции. Соответственно, изменяется измеряемый магнитный отклик. Если предположить, что скин-эффект существенен, т.е. глубина скин-слоя меньше радиуса провода a , выражение для импеданса Z имеет вид [9]:

$$Z = R_{dc} \frac{(1-i)a}{2\delta} (\sqrt{\mu} \cos^2\theta + \sin^2\theta). \quad (1)$$

В формуле (1) R_{dc} — сопротивление постоянному току, параметр δ соответствует глубине скин-слоя немагнитного металла ($\mu = 1$), μ — динамическая магнитная проницаемость, θ — угол отклонения статической намагниченности от оси провода. При подходе к T_C оба магнитных параметра μ и θ , которые зависят от M_s , ориентации осей легкого намагничивания и эффективного поля анизотропии H_k , претерпевают изменения. Это приведет к изменениям в поведении МИ вблизи T_C , как было показано в ряде работ [10–14] для МГц частот.

Как правило, практически интересующий температурный диапазон не превышает 100°C. Если температурные изменения МИ обусловлены изменением характерных магнитных параметров вблизи температуры Кюри, то необходимо добиться ее снижения при сохранении определенной магнитной структуры и магнитомягких свойств. Этого можно добиться, варьируя состав аморфного сплава [15]. При увеличении концентрации металлоидов (SiB) выше 30% значение T_C становится меньше 100°C, но при этом значительно уменьшается и спонтанная намагниченность. Снижение T_C в аморфных Fe–Co-сплавах происходит и при увеличении концентрации Ni, Cr или Mn [8, 16, 17].

В данной работе исследуется температурное поведение МИ в гигагерцовом диапазоне частот в аморфных микропроводах в стеклянной оболочке из сплавов $\text{CoFeNi}(\text{BSi})_{24.52}$ и $\text{CoFeCrMo}(\text{BSi})_{22.2}$ с низкой температурой Кюри: $T_C \sim 48$ и 61°C соответственно. Микропровода первого состава имеют отрицательную магнитострикцию и циркулярную анизотропию. Микропровода второго состава обладают положительной магнитострикцией и анизотропией типа “легкая ось” с направлением вдоль оси провода. Таким образом, с помощью выбранных составов проанализировано поведение МИ при подходе к T_C для различных типов анизотропии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Исследования проводили с аморфными микропроводами в стеклянной оболочке двух соста-

вов: $\text{Co}_{27.4}\text{Fe}_5\text{B}_{12.26}\text{Si}_{12.26}\text{Ni}_{43.08}$ (образец № 1) и $\text{Co}_{64.82}\text{Fe}_{3.9}\text{B}_{10.2}\text{Si}_{12}\text{Cr}_9\text{Mo}_{0.08}$ (образец № 2) с разным типом магнитной анизотропии. Микропровода получены методом Тейлора–Улитовского [18]. Образец № 1 имел общий диаметр $D_1 = 37$ мкм и диаметр металлического сердечника $d_1 = 31$ мкм; образец № 2 имел общий диаметр $D_2 = 29$ мкм и диаметр металлического сердечника $d_2 = 17$ мкм.

Магнитострикция измерена методом малоуглового вращения намагниченности [19], ее значение составило -4.2×10^{-7} и 2.8×10^{-7} для образцов № 1 и № 2 соответственно.

Температуру Кюри определяли двумя способами по температурным зависимостям ac магнитной проницаемости и намагниченности $M(T)$. Первый метод удобен для быстрого определения T_C . Измерения проводили на частоте 1 кГц с помощью RLC-метра, помещенного в температурную камеру. Температуру измеряли с помощью термопары. Индуктивность катушки с образцом микропровода возрастала скачком при охлаждении образца. Эту температуру и принимали за температуру Кюри.

Температурные зависимости $M(T)$ измеряли с помощью вибрационного магнитометра (VSM, Lake Shore series 7400) в поле 30 Э. Поскольку резкой границы исчезновения намагниченности не наблюдается, для практического определения температуры Кюри проводится экстраполяция наиболее крутой части кривой $M(T)$ на ось температур, как показано на рис. 1. Оба метода давали близкие значения T_C в пределах $\pm 3^\circ\text{C}$. Следует отметить, что точное определение температуры Кюри не было задачей данного исследования, поскольку температурные зависимости высокочастотного импеданса анализировали в достаточно широкой области температур от комнатной до температур, при которых уже не наблюдали существенного изменения импеданса. В этой же области температур не определяли и петли гистерезиса.

Петли гистерезиса были измерены индукционным методом. В установке использовали две дифференциальные катушки с внутренним диаметром 3 мм. Образцы намагничивали полем с амплитудой 12.5 Э и частотой 500 Гц. Для исследования воздействия нагрева на петли гистерезиса дифференциальные катушки с образцом помещали внутрь термоизолированной камеры, производящей равномерный нагрев и управляемой переключателем. Для измерения температуры вблизи катушки с образцом устанавливали термопару. При интегрировании индуцированного напряжения для получения петель гистерезиса проводили нормировку на максимум сигнала при комнатной температуре.

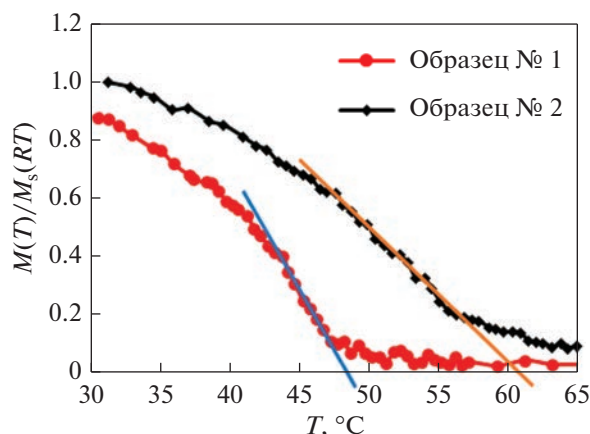


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности, измеренные в поле 30 Э. Угол наклона линий для определения температуры Кюри определялся по максимуму производной dM/dT . Образец № 1 – $\text{Co}_{27.4}\text{Fe}_5\text{B}_{12.26}\text{Si}_{12.26}\text{Ni}_{43.08}$; образец № 2 – $\text{Co}_{64.82}\text{Fe}_{3.9}\text{B}_{10.2}\text{Si}_{12}\text{Cr}_9\text{Mo}_{0.08}$.

Измерения МИ проводили с использованием векторного анализатора цепей Hewlett-Packard 8753E в диапазоне частот от 0.1 до 1.5 ГГц. Применяли усовершенствованную методику калибровки SOLT (Short-Open-Load-Thru) с использованием специально разработанных полосковых ячеек в качестве стандартов калибровки [20]. Необходимость этой калибровки обусловлена методом измерения, при котором измеряемый элемент (ферромагнитный провод) не может быть непосредственно соединен с коаксиальными кабелями. Калибровочные ячейки сделаны на основе печатной платы Rogers-RT5880 с диэлектрической проницаемостью 2.2 ± 0.02 , значение которой не изменяется с температурой до 300°C. Измерительная ячейка включает SMA-коннекторы, микрополосковые линии, микропровод, подсоединяемый к ползкам с помощью проводящей краски. Сопротивление (по постоянному току) измерительной ячейки и образца не зависит от температуры в исследуемом температурном интервале (с точностью до погрешности измерения мультиметром).

Спектры импеданса Z рассчитывали по параметру S_{21} стандартным образом с использованием эквивалентной схемы: $Z = 2Z_0(1 - S_{21})/S_{21}$, $Z_0 = 50$ Ом. Измерительную ячейку помещали внутрь катушки Гельмгольца, которая создавала медленно меняющееся магнитное поле до 45 Э. Температурные измерения проводили с использованием той же камеры, что и для измерения петель гистерезиса, при этом термopару устанавливали вблизи печатной платы с образцом, как показано на рис. 2.

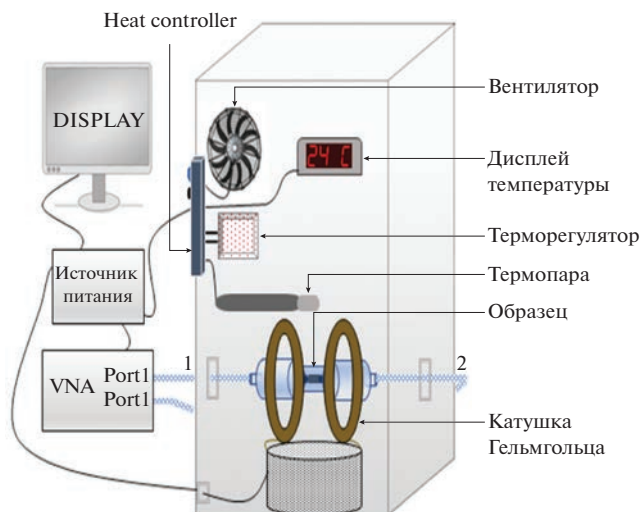


Рис. 2. Схематическое изображение измерительного комплекса с температурной камерой. VNA – векторный анализатор цепей Hewlett-Packard 8753E, Helmholtz coil – катушка Гельмгольца, которая создавала магнитное поле до 45 Э.

Длина провода для измерения импеданса составляла 10 мм. Между тем уже при частотах порядка 2 ГГц длина электромагнитной волны вдоль образца оказывается порядка его длины, и он уже не может рассматриваться как сосредоточенный. Необходимо учитывать время запаздывания [20]. В данной работе мы ограничились частотами до 1.5 ГГц и анализировали поведение действительной части импеданса, так как эффекты запаздывания дают максимальный вклад в мнимую часть импеданса.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И АНАЛИЗ

Петли гистерезиса исследуемых образцов для различных температур представлены на рис. 3 и 4. Поскольку образцы имеют относительно высокие константы магнитострикции, частичная релаксация внутренних напряжений при нагреве не влияет на магнитную анизотропию и форму петли гистерезиса. Температурные изменения обусловлены только близостью к температуре Кюри.

Образец № 1 имеет наклонную петлю гистерезиса, что соответствует циркулярной анизотропии в микропроводах из сплавов с отрицательной магнитострикцией (рис. 3). Из наклонной петли гистерезиса можно оценить эффективное поле анизотропии H_K , значение которого при комнатной температуре составляет около 2 Э. С увеличением температуры намагниченность насыщения уменьшается в соответствии с уменьшением M_s . Происходит уменьшение и H_K , но при этом форма петли гистерезиса сохраняется, то есть цирку-

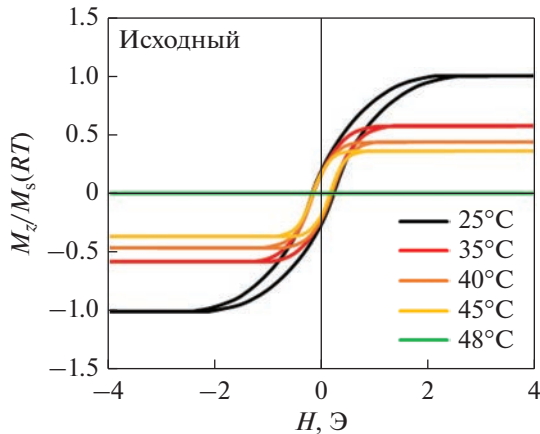


Рис. 3. Петли гистерезиса микропроводов состава $\text{Co}_{27.4}\text{Fe}_5\text{B}_{12.26}\text{Si}_{12.26}\text{Ni}_{43.08}$ (образец № 1) при различных температурах.

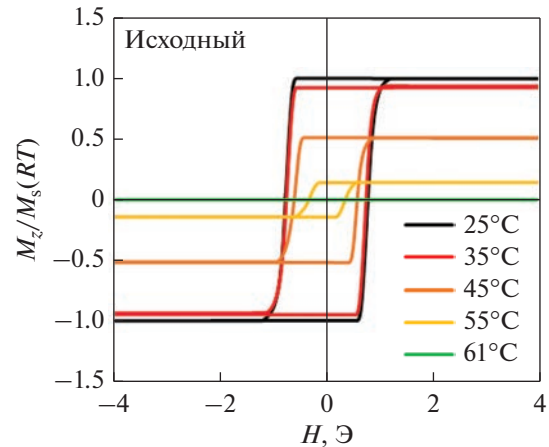


Рис. 4. Петли гистерезиса микропроводов состава $\text{Fe}_{3.9}\text{Co}_{64.82}\text{B}_{10.2}\text{Si}_{12}\text{Cr}_9\text{Mo}_{0.08}$ (образец № 2) при различных температурах.

лярная анизотропия существует до температур, очень близких к T_C . При увеличении температуры выше 46°C (т.е. $\left(1 - \frac{T}{T_C}(K)\right) < 0.009$) сигнал напряжения, индуцируемый при перемагничивании, становится нерегулярным, что не позволяет восстановить петлю гистерезиса.

Образец № 2 имеет прямоугольную петлю гистерезиса с относительно высокой коэрцитивной силой $H_c = 0.8$ Э, что свидетельствует о повышенной магнитоупругой анизотропии с $\lambda_s > 0$ и легкой осью намагничивания вдоль оси провода (рис. 4). Прямоугольная форма сохраняется даже для температур, достаточно близких к T_C , т.е. характер анизотропии не изменяется во всем диапазоне температур до $T \approx T_C$. Однако значение H_c уменьшается, что связано с уменьшением магнитострикции вблизи температуры Кюри.

При приближении к температуре Кюри константа анизотропии K (или магнитострикции λ_s) уменьшается быстрее, чем намагниченность. В случае классической модели анизотропии для системы локализованных спинов в широкой области температур $K(T) \propto M_s^{l(l+1)/2}$, где l – порядок сферической гармоники, определяющей угловую зависимость локальной анизотропии. Непосредственно вблизи T_C – $K(T) \propto M_s^l$ [21]. Для одноосных материалов $l = 2$. Теория хорошо описывает поведение анизотропии и магнитострикции в магнитных диэлектриках и также применима к аморфным сплавам переходных металлов [22]. Поэтому можно предположить, что константа анизотропии, обусловленная магнитострикцией, изменяется с температурой как $K \propto M_s^n$, $n = 2-3$.

Температурные изменения магнитных параметров приведут к изменениям в поведении магнитоимпеданса вблизи T_C . На рис. 5 приведены температурные зависимости магнитоимпеданса для образца № 1 с циркулярной анизотропией на различных частотах от 0.1 до 1.5 ГГц.

В отсутствие магнитного поля изменение импеданса при увеличении температуры минимально, так как в формуле (1) $\cos \theta \approx 0$ и импеданс слабо зависит от магнитных свойств.

Динамическая магнитная проницаемость в формуле (1) определяется следующим образом [12]:

$$\mu = 1 + \frac{\Omega_M (\Omega_1 - i\tau\omega)}{(\Omega_1 - i\tau\omega)(\Omega_2 - i\tau\omega) - \omega^2}; \quad (2)$$

$$\Omega_M = \gamma 4\pi M_s;$$

$$\Omega_1 = \gamma(H \cos \theta + H_K \cos^2(\alpha - \theta)) + \Omega_M;$$

$$\Omega_2 = \gamma(H \cos \theta + H_K \cos 2(\alpha - \theta)).$$

В формуле (2) α – угол между легкой осью анизотропии и осью провода, H – внешнее магнитное поле, направленное вдоль оси провода, $H_K = 2K/M_s$ – поле анизотропии, ω – круговая частота, τ – параметр релаксации, γ – гиромагнитное отношение. При низких частотах

$$\mu \approx 1 + \frac{4\pi M_s}{H \cos \theta + H_K \cos 2(\alpha - \theta)},$$

величина которой имеет максимум при $H \sim H_K$, что обуславливает максимум импеданса при низких частотах (рис. 5а). По мере возрастания температуры значение импеданса в максимуме уменьшается, пик уширяется, а его положение смещается в область низких полей. При увеличении частоты происходит насыщение МИ при всех температу-

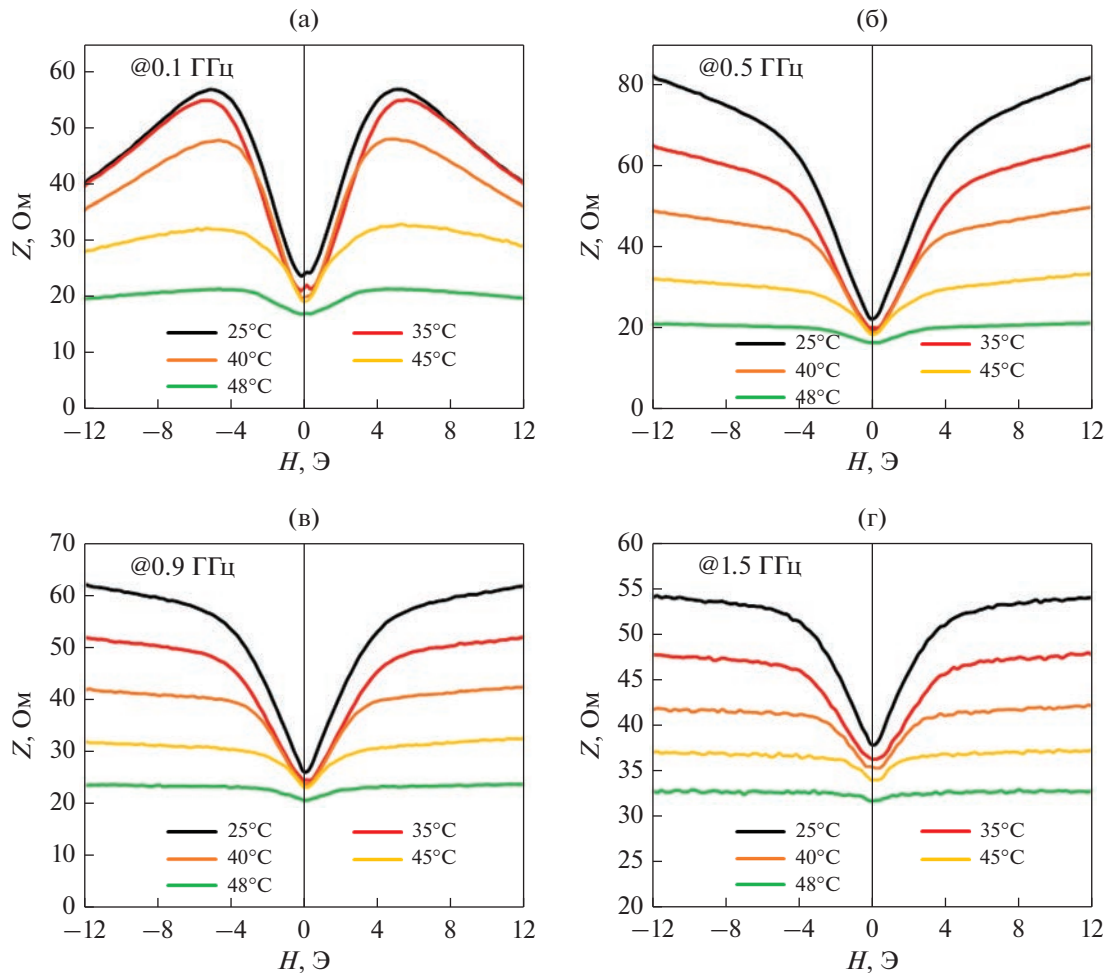


Рис. 5. МИ-характеристики для различных температур для аморфных микропроводов состава $\text{Co}_{27.4}\text{Fe}_5\text{B}_{12.26}\text{Si}_{12.26}\text{Ni}_{43.08}$ (образец № 1): (а) 0.1; (б) 0.5; (в) 0.9; (г) 1.5 ГГц. Представлена действительная часть импеданса.

рах, как видно из рис. 5б–5г. Для слабых магнитных полей и $\omega \gg \omega_{\text{res}} = \sqrt{\Omega_1 \Omega_2}$ импеданс пропорционален $Z \propto \sqrt{\mu\omega} \approx \sqrt{\omega + i\gamma 4\pi M_s \tau}$, т.е. зависимость от магнитного поля несущественна. Значение ω_{res} уменьшается при увеличении температуры ($\omega_{\text{res}} \rightarrow \gamma H$ при $T \rightarrow T_C$), т.е. насыщение МИ происходит при меньших частотах. При этом температурные изменения импеданса на повышенных частотах остаются значительными, особенно в присутствии поля. Относительное изменение импеданса с температурой определяется как

$$\frac{\Delta Z}{Z}(T, H) = \frac{Z(H, T) - Z(H, T_{\text{room}})}{Z(H, T)} \times 100\%.$$

Например, при частоте 0.1 ГГц и магнитном поле $H = 4$ Э, что соответствует пику импеданса, монотонное уменьшение импеданса при увеличении температуры от комнатной до T_C составляет около 145%. Такие высокие значения $\Delta Z/Z$ сохраняются до частот порядка 1 ГГц.

Это явление можно назвать температурный магнитоимпеданс (Т–МИ). При дальнейшем увеличении частоты температурная чувствительность импеданса уменьшается и на частоте 1.5 ГГц Т–МИ составляет примерно 60% при поле смещения $H = 4$ Э. Для увеличения температурного эффекта можно применять более высокие магнитные поля. Например, на частоте 0.5 ГГц и магнитном поле 12 Э Т–МИ составляет почти 300%.

Следует отметить, что при температуре 48°C все еще наблюдается изменение импеданса под действием поля, то есть значение T_C несколько выше.

На рис. 6 представлены МИ характеристики для различных температур для образца № 2 с легкой осью анизотропии вдоль провода. В этом случае $\alpha = 0, \theta = 0$. При низких частотах ($\omega \ll \omega_{\text{res}}$)

$$Z \propto \sqrt{\mu} \approx \sqrt{1 + \frac{4\pi M_s}{H + H_K}}. \quad (3)$$

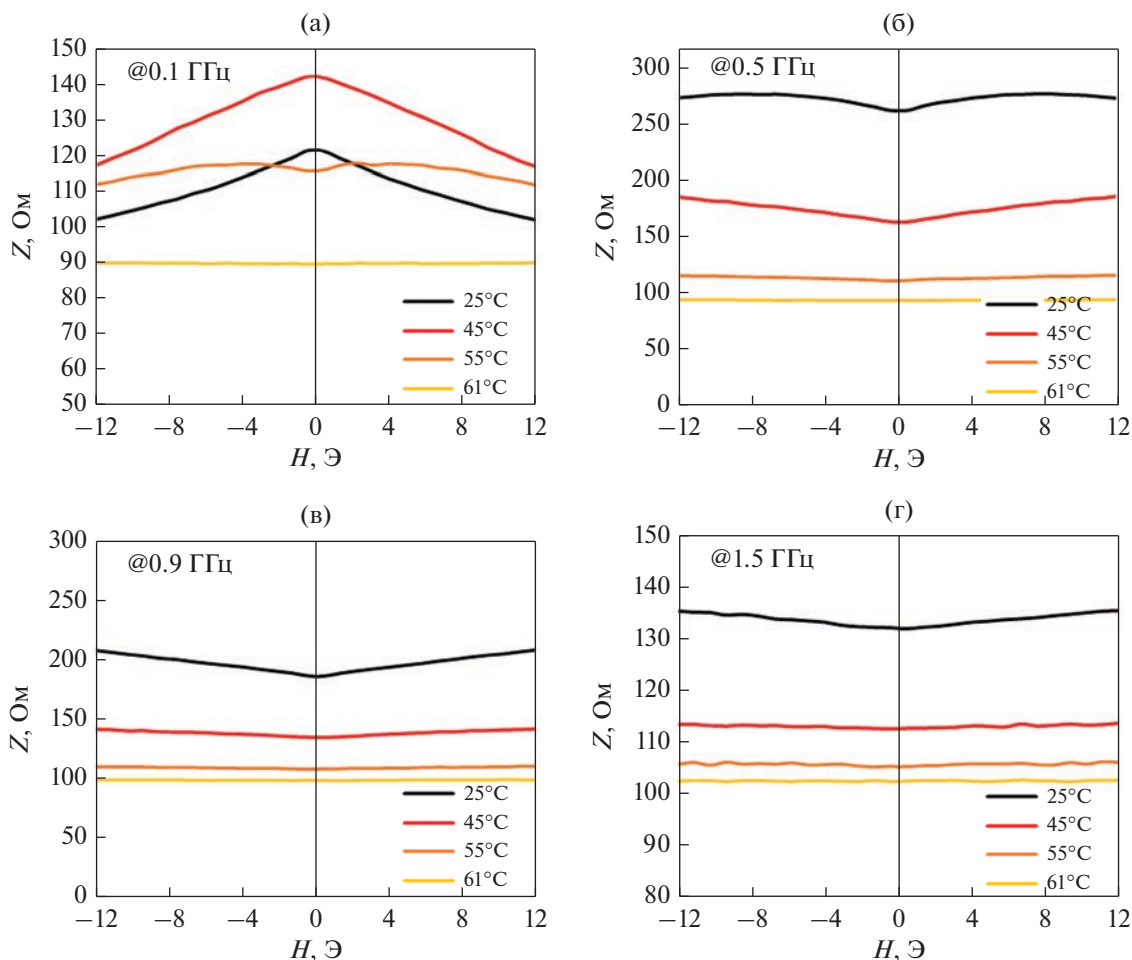


Рис. 6. МИ-характеристики для различных температур для аморфных микропроводов состава $\text{Fe}_{3.9}\text{Co}_{64.82}\text{B}_{10.2}\text{Si}_{12}\text{Cr}_9\text{Mo}_{0.08}$ (образец № 2): (а) 0.1; (б) 0.5; (в) 0.9; (г) 1.5 ГГц. Представлена действительная часть импеданса.

Если H_K уменьшается с температурой быстрее, чем намагниченность (т.е. $K \propto M_s^n$, $n > 2$), то при этой магнитной конфигурации импеданс на низких частотах может сначала возрастать с температурой, как видно из рис. 6а. Такое поведение также наблюдали в работах [13, 23]. В последнем случае это было обусловлено наличием двух фаз с различной температурой Кюри. При увеличении температуры резонансная частота уменьшается, соответственно, уменьшается и значение μ , т.е. значения импеданса также падают.

При увеличении частоты зависимость импеданса от магнитного поля становится несущественной, что обусловлено слабой зависимостью магнитной проницаемости от магнитного поля. Между тем при любых полях наблюдается монотонное уменьшение импеданса при приближении к температуре Кюри. Максимальное значение T –МИ для этого образца $\sim 180\%$ наблюдается на частоте 0.5 ГГц и снижается до 28% на частоте 1.5 ГГц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано температурное поведение магнитоимпеданса (МИ) в микропроводах с разными типами анизотропии из сплавов $\text{Co}_{64.82}\text{Fe}_{3.9}\text{B}_{10.2}\text{Si}_{12}\text{Cr}_9\text{Mo}_{0.08}$ ($T_C \sim 61^\circ\text{C}$) и $\text{Co}_{27.4}\text{Fe}_{5.12}\text{B}_{12.26}\text{Si}_{12.26}\text{Ni}_{43.08}$ ($T_C \sim 48^\circ\text{C}$). Сплавы были выбраны с разным знаком константы магнитострикции, чтобы реализовать два предельных типа анизотропии: анизотропию с легкой осью вдоль провода ($\lambda_s > 0$) и анизотропию с легким направлением намагниченности вдоль азимута ($\lambda_s < 0$).

Результаты показывают, что относительное изменение импеданса при повышении температуры от комнатной до T_C остается высоким (140–300%) вплоть до гигагерцовых частот, и зависит от типа магнитной анизотропии и наличия магнитного поля.

Температурный МИ может представлять интерес для создания бесконтактных сенсоров температуры в микроволновом диапазоне. Для исполь-

зования Т–МИ без дополнительного магнитного поля оптимальной является магнитная конфигурация с максимальным значением начальной магнитной проницаемости, т.е. направление легкой оси анизотропии близко к оси микропровода. Однако в некоторых применениях, связанных с пространственным сканированием температурных изменений, влияние внешнего поля может представлять значительный интерес. В этом случае следует использовать Т–МИ в микропроводах с циркулярным характером анизотропии.

Работа была поддержана грантом РФФИ (№ 20-31-70001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Derevyanko M.S., Bukreev D.A., Moiseev A.A., Kurlyandskaya G.V., Semirov A.V. Effect of heat treatment on the magnetoimpedance of soft magnetic $\text{Co}_{68.5}\text{Fe}_4\text{Si}_{15}\text{B}_{12.5}$ amorphous ribbons // *Phys. Met. Metal.* 2020. V. 121. P. 28–31.
2. Zhukov A., Ipatov M., Corte-Leon P., Gonzalez-Legarreta L., Churyukanova M., Blanco J.M., Gonzalez J., Taskaev S., Hernando B., Zhukova V. Giant magnetoimpedance in rapidly quenched materials // *J. Alloy Comp.* 2020. V. 814. № 152225.
3. Курляндская Г.В., Бебенин Н.Г., Васьковский В.О. Гигантский магнитный импеданс проволок с тонким магнитным покрытием // *ФММ.* 2011. Т. 111. С. 136–158.
4. Kraus L., Fraita Z., Pirotab K.R., Chiriac H. Giant magnetoimpedance in glass-covered amorphous microwires // *J. Magn. Magn. Mater.* 2003. V. 254–255. P. 399–403.
5. Julie Nabias, Aktham Asfour, Jean-Paul Yonnet. Temperature Dependence of Giant Magnetoimpedance in Amorphous Microwires for Sensor Application // *IEEE Trans. Magn.* 2017. V. 53. № 4001005.
6. Malátek M., Ripka P., Kraus L. Temperature offset drift of GMI sensors // *Sens. Actuators A Phys.* 2008. V. 147. P. 415–418.
7. Varga R., Klein P., Sabol R., Kammouni R.E., Vazquez M. Properties and applications for magnetic field, temperature, and stress sensing // *Springer Series in Mater. Sci.* 2017. P. 252, 169–212.
8. Zhukova V., Blanco J.M., Ipatov M., Zhukov A., García C., Gonzalez J., Varga R., Torcunov A. Development of thin microwires with low Curie temperature for temperature sensors applications // *Sens. Actuators B Chem.* 2007. V. 126. P. 318–323.
9. Makhnovskiy D.P., Panina L.V., Mapps D.J. Field-dependent surface impedance tensor in amorphous wires with two types of magnetic anisotropy: helical and circumferential // *Phys. Rev. B.* 2001. V. 63. № 144424.
10. Panina L.V., Dzhumazoda A., Evstigneeva S.A., Adam A.M., Morchenko A.T., Yudanov N.A., Kostishyn V.G. Temperature effects on magnetization processes and magnetoimpedance in low magnetostrictive amorphous microwires // *J. Magn. Magn. Mater.* 2018. V. 459. P. 147–153.
11. Chiriac H., Marinescu C.S., Óvári T.-A. Temperature dependence of the magneto-impedance effect // *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. V. 196–197. P. 162–163.
12. Semirov A.V., Derevyanko M.S., Bukreev D.A., Moiseev A.A., Kurlyandskaya G.V. Impedance and magnetic properties of CoFeCrSiB amorphous ribbons near the Curie point // *Tech. Phys.* 2013. V. 58. P. 774–777.
13. Kurniawan M., Roy R.K., Panda A.K., Greve D.W., Ohodnicki P., Mchenry M.E. Temperature-dependent giant magnetoimpedance effect in amorphous soft magnets // *J. Electron. Mat.* 2014. V. 43. P. 4576–4581.
14. Bukreev D.A., Moiseev A.A., Derevyanko M.S., Semirov A.V. High-frequency electric properties of amorphous soft magnetic cobalt-based alloys in the region of transition to the paramagnetic state // *Russian Physics Journal.* 2015. V. 58. P. 141–145.
15. Giselher H. *Modern soft magnets: Amorphous and nanocrystalline materials* // *Acta Materialia.* 2013. V. 61. P. 718–734.
16. Partha Sarkar, A. Basu Mallick, Roy R.K., Panda A.K., Mitra A. Structural and giant magneto-impedance properties of Cr-incorporated Co–Fe–Si–B amorphous microwires // *J. Magn. Magn. Mater.* 2012. V. 324. P. 1551–1556.
17. Stepanova E.A., Volchkov S.O., Lukshina V.A., Khudyakova D.M., Larrañaga A., Neznakhin D.S. Magnetic and magnetoimpedance properties of rapidly quenched ribbons of modified alloys based on FINEMET // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1389. № 012123.
18. Chiriac H., Óvári T.A. Amorphous glass-covered magnetic wires: preparation, properties, applications // *Prog. Mater. Sci.* 1996. V. 40. P. 333–407.
19. Duranka P., Ziman J., Onufer J., and Kardoš S. Magnetoelastic Anisotropy in Glass-Coated Microwires Studied using SAMR Method // *ACTA Physica Polonica A.* 2020. V. 137. № 5.
20. Zhao Y., Wang Y., Estevez D., Qin F., Wang H., Zheng X., Makhnovskiy D., Peng H. Novel broadband measurement technique on PCB cells for the field- and stress-dependent impedance in ferromagnetic wires // *Meas. Sci. Technol.* 2020. V. 31. № 025901.
21. Callen H.B., Callen E. The present status of the temperature dependence of magnetocrystalline anisotropy and the $l(l+1)/2$ power law // *J. Phys. Chem. Solids.* 1966. V. 27. P. 1271–1285.
22. O'Handley R.C. Magnetostriction of transition-metal-metalloid glasses: Temperature dependence // *Phys. Rev. B.* 1978. V. 18. P. 930–938.
23. Chen G., Yang X.L., Zeng L., Yang J.X., Gong F.F., Yang D.P., Wang Z.C. High-temperature giant magnetoimpedance in Fe-based nanocrystalline alloy // *J. Appl. Phys.* 2000. V. 87. P. 5263–5265.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.611.3

ОСОБЕННОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ ФЛЕКСОМАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ВО ВНЕШНЕМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

© 2023 г. Р. М. Вахитов^а, *, Р. В. Солонецкий^а, А. Р. Низямова^а

^аУфимский университет науки и технологий, ул. Заки Валиди, 32, Уфа, 450076 Россия

*e-mail: vakhitovrm@yahoo.com

Поступила в редакцию 20.07.2022 г.

После доработки 23.09.2022 г.

Принята к публикации 12.10.2022 г.

Исследуется влияние магнитного поля на поведение 180-градусных доменных границ в одноосной ферромагнитной пленке с неоднородным магнитоэлектрическим взаимодействием. Показано, что в зависимости от величины и направления поля можно усилить или ослабить флексомагнитоэлектрический эффект в исследуемом образце. Кроме того, было установлено, что в обратном поле возможен эффект переключения характера взаимодействия источника электрического поля с доменной стенкой с притяжения на отталкивание.

Ключевые слова: одноосная ферромагнитная пленка, флексомагнитоэлектрический эффект, 180-градусная доменная граница, неоднородное электрическое поле, магнитное поле

DOI: 10.31857/S0015323022601350, EDN: KQLORM

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время повышенный интерес вызывают исследования магнитоэлектрических эффектов, наблюдаемых в определенном классе магнетиков, называемых мультиферроиками [1, 2]. Они характеризуются двумя и более параметрами порядка и обладают рядом необычных свойств, которые могут найти применение в устройствах спинтроники и магнитной памяти нового поколения. К мультиферроикам, как известно, относятся и пленки ферритов-гранатов, в которых и был обнаружен гигантский магнитоэлектрический эффект (линейный) при комнатной температуре [3]. Спустя некоторое время в них был открыт новый эффект подобного типа, заключающийся в явлении смещения доменных границ (ДГ) под действием неоднородного электрического поля [4]. Анализируя данные эксперимента, авторы предположили, что их можно объяснить проявлением флексомагнитоэлектрического эффекта (ФМЭ) [1], т.е. наличием в исследуемых материалах неоднородного магнитоэлектрического взаимодействия (НМЭВ), впервые рассмотренного в работе [5]. Полученные в [4] результаты инициировали новые исследования в этом направлении [6–11], что позволило более основательно изучить влияние электрического поля на структуру и свойства магнитных неоднородностей различной топологии в магнитных пленках с НМЭВ.

В то же время в работах [12, 13] была предложена другая интерпретация опытных данных [3], ко-

торая не связана с “заряженными” ДГ. Она базируется на эффекте возможного изменения константы анизотропии материала, обусловленного смещением однотипных ионов относительно положения равновесия под действием неоднородного электрического поля. Необходимо отметить, что в работе [14] на основе флуоресцентной спектроскопии одиночных молекул была подтверждена флексомагнитоэлектрическая природа наведенной электрической поляризации в пленках ферритов-гранатов. Тем не менее сравнительный анализ приведенных механизмов показал [15], что они оба на качественном уровне вполне объясняют картину поведения ДГ в неоднородном электрическом поле. Отсюда следует, что каждый из механизмов вносит свой вклад в изучаемое явление. Однако какой из них является доминирующим, необходимо выяснить в ходе дальнейших исследований. Кроме того, представляет практический интерес изучение различных факторов (внешних или внутренних), существенно сказывающихся на степень проявления данного эффекта. В частности, в работах [15–19] было показано, что на некоторые свойства ДГ (величину смещения, скорость и т.д.), а также на ее трансформацию в неоднородном электрическом поле существенное влияние оказывает внешнее магнитное поле, и в особенности ее плоскостная компонента [15, 19]. С этой целью в данной работе проводится теоретический анализ влияния

внешнего магнитного поля на характер проявления ФМЭ в изучаемых магнетиках.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассматривается одноосный ферромагнетик в форме пленки толщиной D . Предполагается, что ось легкого намагничивания перпендикулярной анизотропии направлена вдоль нормали к пленке и параллельна оси Oz (рис. 1), ось Oy совпадает с направлением, вдоль которого образец неоднороден, т.е. вдоль нее происходит вращение магнитных моментов. Вектор намагниченности $\mathbf{M} = M_s \mathbf{m}$ (M_s — намагниченность насыщения) выражается через единичный вектор $\mathbf{m}$, определяемый через переменные θ и φ : $\mathbf{m} = (\sin\theta \cdot \cos\varphi, \sin\theta \cdot \sin\varphi, \cos\theta)$.

Энергия магнетика, приведенная к площади сечения пленки плоскостью xOz , берется в виде:

$$E = \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ A \left[\left(\frac{d\varphi}{dy} \right)^2 + \cos^2\varphi \left(\frac{d\theta}{dy} \right)^2 \right] + K_u \times \right. \quad (1)$$

$$\left. \times (\sin^2\theta \cos^2\varphi + \sin^2\varphi) + \varepsilon_{\text{int}} + \varepsilon_H + 2\pi M_s^2 \sin^2\varphi \right\} dy.$$

Здесь A — обменный параметр, K_u — константа одноосной анизотропии, ε_{int} , ε_H — плотности энергии НМЭВ и зеемановского взаимодействия, соответственно. Последнее слагаемое представляет плотность энергии размагничивающих полей от объемных зарядов [20, 21]. При этом предполагается, что пленка является толстой ($\Delta_0 \ll D < \Lambda_0$, $\Delta_0 = \sqrt{A/K_u}$ — характерный размер ДГ, $\Lambda_0 = \sqrt{A/2\pi M_s}$ — размер линии Блоха [22]) и пренебрегается вкладом размагничивающих и рассеивающих полей. Соответственно, формула для ε_H имеет вид:

$$\varepsilon_H = -M_s (\mathbf{mH}), \quad (2)$$

выражение для ε_{int} берется в форме [23]:

$$\varepsilon_{\text{int}} = M_s \mathbf{E} (b_1 \mathbf{m} \text{div} \mathbf{m} + b_2 [\mathbf{m} \times \text{rot} \mathbf{m}]), \quad (3)$$

где b_1 , b_2 — магнитоэлектрические постоянные, $\mathbf{E}$ и $\mathbf{H}$ — напряженности, соответственно, электрического и магнитного полей. В данном случае эти поля считаются неоднородными и действуют в ограниченных областях пространства:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 / \text{ch}^{-1}(y/L_1), \quad \mathbf{H} = H_0 / \text{ch}^{-1}(y/L_2), \quad (4)$$

где $\mathbf{E}_0 = \mathbf{E}(0)$, $H_0 = H(0)$ — значения соответствующих полей в центре полосы их действия, L_1, L_2 — характерные размеры соответствующих полос вдоль оси Oy . При этом предполагается, что поле $\mathbf{E}$ направлено вдоль оси Oz ($\mathbf{E} \parallel Oz$), поле $\mathbf{H}$ — произвольно.

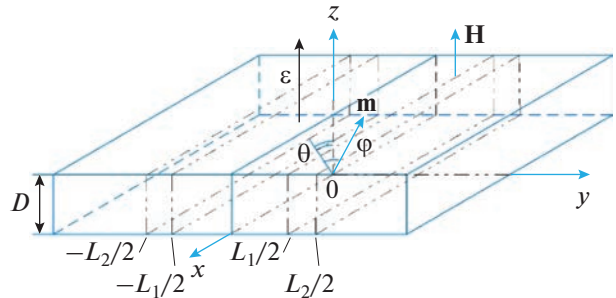


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая геометрию задачи.

Тогда выражение для ε_{int} , записанное через угловые переменные, примет вид:

$$\varepsilon_{\text{int}} = \mathbf{E} M_s^2 \left[(b_1 \cos^2\varphi + b_2 \sin^2\varphi) \cos\theta \frac{d\varphi}{dy} + \right. \quad (5)$$

$$\left. + b_2 \sin\theta \sin\varphi \cos\varphi \frac{d\theta}{dy} \right].$$

Структура и свойства магнитных неоднородностей определяются из уравнений Эйлера–Лагранжа, которые имеют вид:

$$\frac{d}{d\xi} \left(\cos^2\varphi \frac{d\theta}{d\xi} \right) - \sin\theta \cos\theta \cos^2\varphi +$$

$$+ (\lambda_1 + \lambda_2) f(\xi) \sin\theta \cos^2\varphi \frac{d\varphi}{d\xi} +$$

$$+ \lambda_2 \sin\theta \sin\varphi \cos\varphi \frac{df(\xi)}{d\xi} - \frac{\partial \varepsilon_H}{\partial \theta} \frac{1}{M_s H_u} = 0;$$

$$\frac{d^2\varphi}{d\xi^2} - \sin\varphi \cos\varphi \left[\cos^2\theta - \left(\frac{d\theta}{d\xi} \right)^2 \right] -$$

$$- (\lambda_1 + \lambda_2) f(\xi) \sin\theta \cos^2\varphi \frac{d\theta}{d\xi} +$$

$$+ (\lambda_1 \cos^2\varphi + \lambda_2 \sin^2\varphi) \cos\theta \frac{df(\xi)}{d\xi} - \frac{1}{M_s H_u} \frac{\partial \varepsilon_H}{\partial \varphi} -$$

$$- Q^{-1} \sin\varphi \cos\varphi = 0. \quad (6)$$

Здесь $\lambda_i = \mathbf{E}_0 / \mathbf{E}_i = \mathbf{E}_0 M_s^2 b_i / 2K_u \Delta_0$, $\mathbf{E}_i = 2K_u \times \Delta_0 / M_s^2 b_i$, $i = 1, 2$; $\xi = y/\Delta_0$, $l_i = L_i/\Delta_0$, $f(\xi) = \text{ch}^{-1}(\xi/l_i)$, $Q = K_u / 2\pi M_s^2$. Величины λ_i , ξ — соответственно, приведенные и характерные электрические поля, ξ — приведенная координата, Q — фактор качества материала, $H_u = 2K_u / M_s$ — поле одноосной анизотропии. В дальнейшем будет задействован еще один безразмерный параметр $h = H_0 / H_u$ (приведенное магнитное поле).

Численный анализ этих уравнений с учетом НМЭВ показал [21], что в одноосных ферромагнетиках при $h = 0$ в зависимости от выбранных

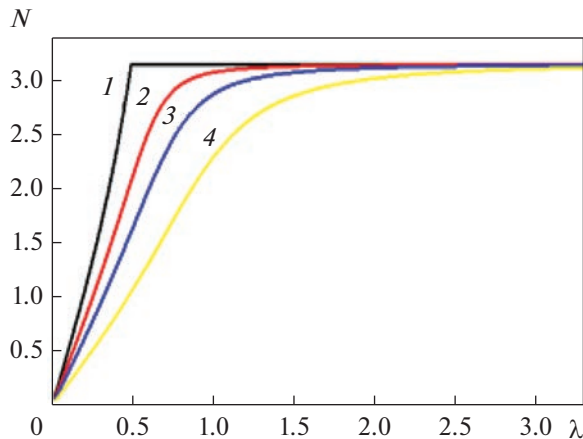


Рис. 2. Зависимости интегральной величины поляризации N 180° ДГ от параметра λ в магнитном поле $\mathbf{H} \parallel O_x$. Линия 1 (черная) соответствует $h = 0$, 2 (красная) — $h = 0.1$, 3 (синяя) — $h = 0.2$, 4 (желтая) $h = 0.4$. Здесь и в дальнейшем значения материальных параметров берутся следующие: $Q = 3$, $l_1 = 5$, $l_2 = 1000$.

граничных условий, налагаемых на θ и φ при $|\xi| \rightarrow \infty$, возможно существование трех типов микромагнитных структур. Таковыми являются 180° ДГ с некруговой траекторией вектора намагниченности [24], 0° ДГ с квазиблоховской структурой [24, 25], 0° ДГ неелевского типа [25]. В данной работе основное внимание будет уделено поведению 180° ДГ в исследуемом ферромагнетике во внешнем магнитном поле, что связано с аналогичными экспериментальными исследованиями ФМЭ [15, 19], в которых наблюдали только такой тип границ.

3. ТРАНСФОРМАЦИЯ 180° ДГ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ, $\mathbf{H} = 0$

Очевидно, 180° ДГ блоховского типа во внешнем магнитном поле $\mathbf{H}$ будет трансформироваться, однако характер этих изменений будет зависеть как от величины, так и от ориентации поля $\mathbf{H}$ относительно плоскости ДГ. При этом случай, когда $\mathbf{H} \parallel O_z$, для 180° ДГ не имеет смысла рассматривать, так как такое поле приведет лишь к смещению ДГ как целого.

Рассмотрим сначала случай $h = 0$. Численное исследование уравнений (6) (здесь рассматривается случай $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda$) показывает [21], что 180° ДГ блоховского типа при действии на нее неоднородного электрического поля претерпевает ряд трансформаций ее текстуры при возрастании величины λ : 180° ДГ блоховского типа $\rightarrow 180^\circ$ ДГ с квазиблоховской структурой $\rightarrow 180^\circ$ ДГ с квазинеелевской структурой $\rightarrow 180^\circ$ ДГ неелевского типа. Магнитные неоднородности, находящиеся в данной цепочке превращений в промежуточных

позициях, относятся к ДГ с некруговой траекторией вектора намагниченности [10, 21, 24]. Это означает, что магнитные моменты в обоих типах ДГ имеют как блоховскую ($m_x \neq 0$), так и неелевскую ($m_y \neq 0$) компоненты. Однако их отличие заключается в том, что 180° ДГ с квазиблоховской структурой не имеет участков с чисто неелевским законом поворота магнитных моментов ($m_y = 0$), а во втором типе такие участки имеются.

Следует отметить, что каскад трансформаций структуры 180° ДГ, возникающих при возрастании электрического поля, сопровождается вначале индуцированием в окрестности 180° ДГ связанных зарядов, и последующим возрастанием электрической поляризации (как ее дифференциальной величины $p = \nu p_0$, так и интегральной — $P = N p_0$, где ν и N — приведенные, дифференциальная и интегральная поляризации, $p_0 = M_s^2 b_f / \Delta_0$ — характерная величина поляризации [21]). При достижении полем значения $\lambda = \lambda_c$, при котором 180° ДГ становится полностью неелевской, на графике зависимости $N = N(\lambda)$ (рис. 2, черная кривая) имеется излом: резкий подъем сменяется участком медленного (адиабатического) возрастания величины N .

4. ТРАНСФОРМАЦИЯ 180° ДГ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ, $\lambda = 0$

Рассмотрим влияние внешнего магнитного поля на структуру и свойства 180° ДГ. Положим, что $\mathbf{H} \parallel O_x$ и совпадает с направлением магнитных моментов в плоскости ДГ при $y = 0$. При этом магнитные моменты образуют с полем угол ψ , лежащий в интервале $0 \leq \psi \leq \theta_0$, где $\theta_0 = \arcsin(h)$. Анализ уравнений (6) для данного случая показывает, что в отсутствие электрического поля ($\lambda = 0$) намагниченность в доменах $\mathbf{M}_0$ составляет с осью Oz угол θ_0 . Соответственно, 180° ДГ блоховского типа при действии магнитного поля h становится уже $(180^\circ - 2\theta_0)$ с законом поворота вектора $\mathbf{m}$ в стенке, определяемый выражениями (при $l_2 \rightarrow \infty$):

$$\theta = 2 \arctg \left\{ \left[1 - \sqrt{1 - h^2} \operatorname{th} \left(\frac{\sqrt{1 - h^2} \xi}{2} \right) \right] / h \right\}, \quad \varphi = 0. (7)$$

Отсюда видно, что при возрастании поля h максимальный угол разворота намагниченности θ_m в такой ДГ, равный $\theta_m = (180^\circ - 2\theta_0)$, будет непрерывно уменьшаться, а ее ширина Δ будет увеличиваться (рис. 3).

При достижении полем h критической величины $h = 1$ ($H = H_u$) предельные ориентации намагниченности в доменах $\mathbf{m}_1$ и $\mathbf{m}_2$ ($\mathbf{m}_1 = \mathbf{m}(-\infty)$, $\mathbf{m}_2 = \mathbf{m}(\infty)$) становятся параллельными ($\mathbf{m}_1 \parallel \mathbf{m}_2$),

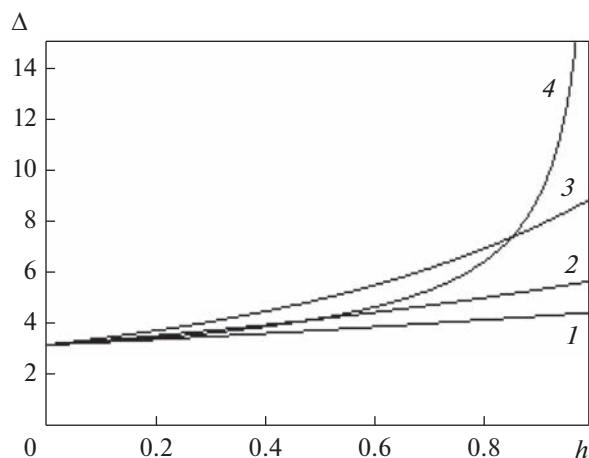


Рис. 3. Зависимости ширины 180° ДГ Δ от магнитного поля. ($\mathbf{H} \parallel O_x$). Здесь $\lambda = 0$, линия 1 соответствует $l_2 = 3$, $2 - l_2 = 5$, $3 - l_2 = 10$, $4 - l_2 = 1000$.

а ширина такой ДГ неограниченно возрастает. Соответственно, $\theta_m \rightarrow 0$ и стенка исчезает. Однако, если магнитное поле является неоднородным и действует в ограниченной области, представляющей полосу шириной l_2 (вдоль оси Oy), то в этом случае согласно расчетам при возрастании h ширина ДГ Δ будет также увеличиваться, но с меньшим углом наклона соответствующей кривой (рис. 3). В то же время угол разворота θ_m будет убывать, но предельного значения $\theta_m = 0$ он достигнет в значительно больших полях ($h > 1$).

Если магнитное поле направлено противоположно оси Ox , то 180° ДГ будет трансформироваться по другому сценарию. В данном случае магнитные моменты в доменах начнут также отклоняться от оси Oz в сторону направления поля $\mathbf{H}$, но разворот вектора $\mathbf{m}$ будет уже $\theta_m \geq \pi$. При этом структура 180° ДГ станет описываться уже другим распределением намагниченности, имеющем вид (при $l_2 \rightarrow \infty$):

$$\theta = -2\text{arctg} \left\{ \left[1 + \sqrt{1 - h^2} \text{cth} \left(\sqrt{1 - h^2} \xi / 2 \right) \right] / h \right\}, \quad (8)$$

$$\varphi = 0.$$

Соответственно, годограф вектора намагниченности $\mathbf{m}$ будет описывать более “длинную” траекторию на поверхности сферы единичного радиуса ($\theta_m = \pi + 2\theta_0$), чем в первом случае ориентации $\mathbf{H}$. Таким образом эта стенка представляет $(180^\circ + 2\theta_0)$ ДГ. При возрастании h угол θ_m будет увеличиваться и в пределе при $h = 1$ угол $\theta_m = 2\pi$, т.е. $(180^\circ + 2\theta_0)$ ДГ станет уже 360° ДГ. Соответственно, магнитные моменты, расположенные в центре стенки (вблизи $y = 0$), будут направлены противоположно полю $\mathbf{H}$. Как извест-

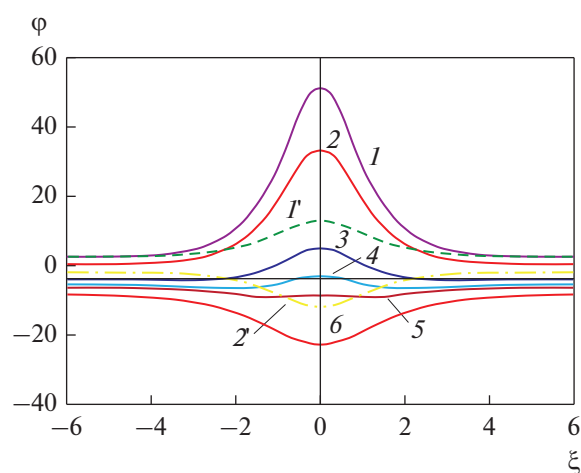


Рис. 4. Зависимости угла φ от приведенной координаты ξ в магнитном поле $\mathbf{H} \parallel Oy$ для разных значений h . Здесь $\lambda = 0$, линия Γ (зеленая штриховая) соответствует $h = 0.1$, Γ' (желтая штрих-пунктирная) — $h = -0.1$, $\lambda = 0.3$: линия 1 (фиолетовая) соответствует значению $h = 0.1$, линия 2 (красная) — $h = 0$, линия 3 (зеленая) — $h = -0.2$, линия 4 (голубая) — $h = -0.26$, линия 5 (желтая) — $h = -0.3$, линия 6 (черная) — $h = -0.4$.

но, такая стенка становится неустойчивой относительно флуктуаций вектора намагниченности неелевского типа и при определенной величине поля h [26] схлопывается и исчезает.

Если магнитное поле $\mathbf{H}$ направлено вдоль оси Oy , то происходит качественное изменение структуры 180° ДГ в магнитном поле. В этом случае стенка, оставаясь 180° -градусной, преобразуется из блоховского типа в квазиблоховскую стенку, т.к. происходит выход намагниченности $\mathbf{M}$ из плоскости ДГ ($\varphi \neq 0$). Кроме того, намагниченность в доменах $\mathbf{M}_0$ отклоняется от плоскости xOz (совпадающая с плоскостью ДГ) на угол $\varphi_0 = \varphi(\infty) \neq 0$ (рис. 4, зеленая штриховая линия (Γ)).

С возрастанием h максимальный угол выхода φ_m увеличивается и при некотором $h = h_1$ достигает значения $\varphi_m = \pi/2$. При дальнейшем увеличении поля вплоть до $h = h_2$ (при $Q = 3$, $l_2 = 1000$, $h_2 = 0.4$) неелевский вклад в структуру ДГ возрастает (m_y увеличивается), а блоховский — убывает ($m_x \rightarrow 0$). Наконец при $h = h_2$ стенка становится полностью неелевской. Последующее увеличение h приводит к тому, что стенка становится неустойчивой и схлопывается. При уменьшении размера полосы неоднородности магнитного поля l_2 это критическое поле возрастает. В обратном поле процесс трансформации 180° ДГ полностью повторяется, однако угол φ_m в этом случае будет принимать значения противоположного знака.

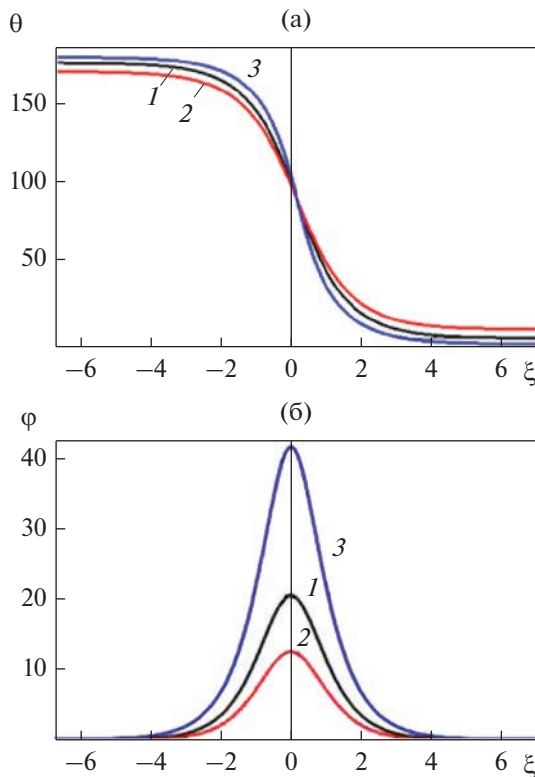


Рис. 5. Профили 180° ДГ, определяемые зависимостями угловых переменных θ (а) и φ (б) от приведенной координаты ξ в магнитном поле $\mathbf{H} \parallel O_x$: линия 1 (черная) — $h = 0$, линия 2 (красная) — $h = 0.2$, линия 3 (синяя) — $h = -0.13$. Здесь $\lambda = 0.2$.

5. ПРЕОБРАЗОВАНИЕ 180° ДГ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ, ($\lambda \neq 0$)

Изучим теперь влияние внешнего магнитного поля на флексомагнитоэлектрический эффект. Будем считать, что $\mathbf{H} \parallel O_x$, и киральность ДГ такова, что направление магнитных моментов (при $y = 0$) совпадают с $\mathbf{H}$. Тогда при “включении” поля будет иметь место аналогичная трансформация, рассмотренная в предыдущем разделе: 180° ДГ с квазиблоховской структурой преобразуется в $(180^\circ - 2\theta_0)$ ДГ также с выходом $\mathbf{m}$ из плоскости вращения магнитных моментов (рис. 5а). Однако при этом с возрастанием величины h , которое стремится повернуть магнитные моменты вдоль поля (т.е. вернуть их снова в плоскость ДГ при неизменном значении параметра λ) максимальный угол выхода φ_m уменьшается (рис. 5б).

Кроме того, понижается и максимальная величина дифференциальной поляризации p_m (рис. 6).

Последнее приводит к уменьшению интегральной поляризации N . Однако с возрастанием напряженности электрического поля $\mathcal{E}_0$ (увеличивается λ) относительное убывание $\Delta N/N$ ($\Delta N = N(h_2) - N(h_1)$, $N(h_i)$ — значения интегральной поляризации, рассматриваемые

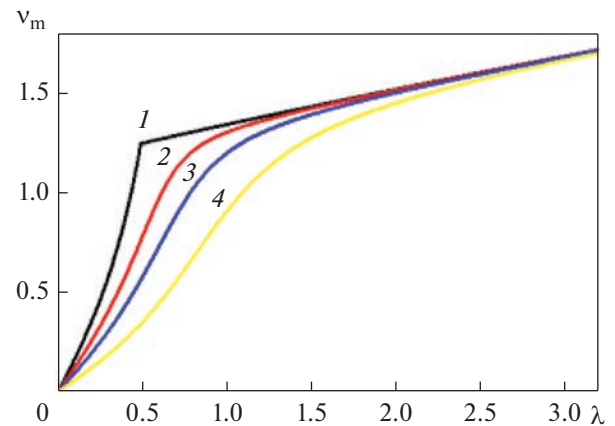


Рис. 6. Зависимости величины v_m для 180° ДГ от параметра λ в магнитном поле $\mathbf{H} \parallel O_x$. Линия 1 (черная) соответствует $h = 0$, 2 (красная) — $h = 0.1$, 3 (синяя) — $h = 0.2$, 4 (желтая) — $h = 0.4$.

для разных величин h_i ($i = 1, 2$), но при одинаковом значении λ) будет уменьшаться, пока в пределе не достигнет нуля. В этом случае все кривые $N = N(\lambda)$ сходятся в пределе ($\lambda \rightarrow \infty$) к одной и той же асимптоте (рис. 2), которой соответствует кривая зависимости 180° ДГ неелевского типа ($h = 0$). Такое же поведение демонстрируют и кривые зависимости $\varphi_m = \varphi_m(\lambda)$ и $v_m = v_m(\lambda)$. Отсюда следует, что воздействие магнитного поля с $\mathbf{H} \parallel O_x$, ослабляет ФМЭ. Кроме того, наличие магнитного поля приводит к сглаживанию перехода от 180° ДГ квазинеелевского типа в 180° ДГ типа Нееля (на графиках зависимости $N = N(\lambda)$), (рис. 2) отсутствует “излом” кривых), а также — к понижению критического поля λ_c такого перехода.

Если магнитное поле направить противоположно оси O_x , то магнитные моменты в доменах будут отклоняться от оси O_z в обратную сторону и 180° ДГ также преобразуется в $(180^\circ - 2\theta_0)$ ДГ. При этом угол выхода намагниченности из плоскости стенки существенно возрастает (рис. 5), соответственно, возрастает и дифференциальная поляризация v , что ведет к увеличению интегральной поляризации N (рис. 2). Таким образом, в обратном поле ФМЭ в исследуемом образце значительно усиливается.

Рассмотрим теперь ситуацию, когда на исходный магнетик действует магнитное поле $\mathbf{H} \parallel O_y$. В этом случае 180° ДГ типа Блоха преобразуется под действием магнитного поля в квазиблоховскую стенку уже при $\lambda = 0$. При этом намагниченность в доменах $\mathbf{M}_0$ отклоняются от плоскости xOz на угол φ_0 (рис. 4). При $\lambda \neq 0$ процесс изменения топологии стенки усиливается; с возрастанием величины h увеличивается как угол φ_0 и максимальный угол отклонения от однородного состояния $(\varphi_m - \varphi_0)$, так и максимальное значение диффе-

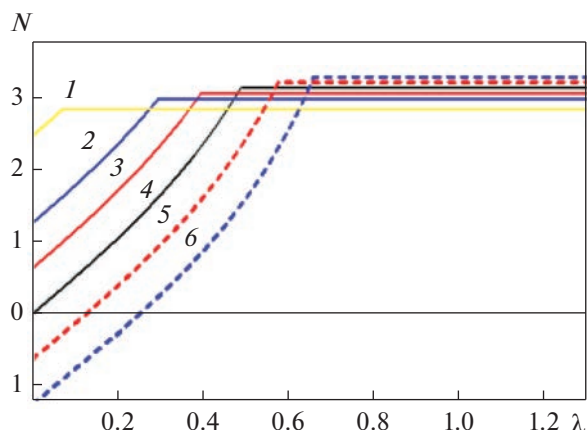


Рис. 7. Зависимости интегральной поляризации 180° ДГ от параметра λ в магнитном поле $H \parallel Oy$. Линия 4 (черная) соответствует $h = 0$, 3 (красная) — $h = 0.1$, 2 (синяя) — $h = 0.2$, 1 (желтая) — $h = 0.4$, 5 (красная штриховая) — $h = -0.1$, 6 (синяя штриховая) — $h = -0.2$.

рениальной поляризации v_m . Соответственно, повышается и величина интегральной поляризации N (рис. 7).

При этом наблюдается интересная закономерность: чем больше значение h , тем при меньших электрических полях достигается переход квазиблоховской 180° ДГ в неелевскую стенку, в то же время максимальное значение интегральной поляризации уменьшается (рис. 8).

При достижении электрическим полем его критического значения $\lambda = \lambda_c$ структура 180° ДГ становится неелевской. При этом на графике зависимости интегральной поляризации N от λ также имеет место излом, аналогично тому, что было при $h = 0$. Отсюда следует, что при действии магнитного поля $\mathbf{H}$ вдоль оси Oy ФМЭ усиливается, но происходит это в малых полях h , а в больших — эффект ослабевает.

В случае, когда направление $\mathbf{H}$ противоположно оси Oy , магнитные моменты, поворачиваясь в сторону поля, в результате образуют угол $\varphi_0 = \varphi(\infty)$, который становится отрицательным и понижает максимальный угол выхода намагненности из плоскости ДГ φ_m (рис. 4). В итоге уменьшаются величины v_m и N . При дальнейшем возрастании h , величина N понижается и при некотором значении $h = h_0$, она становится нулевой, а при $h > h_0$ — отрицательной (рис. 8). Это означает, что 180° ДГ должна будет отталкиваться от источника неоднородного электрического поля. Таким образом, путем переключения направления магнитного поля можно осуществить смену знака поляризации и тем самым изменить характер взаимодействия 180° ДГ с внешним электрическим полем. Полученный результат хорошо согласуется с экспериментальными данными [4]. Он позволяет с помощью электрического и магнитного полей ре-

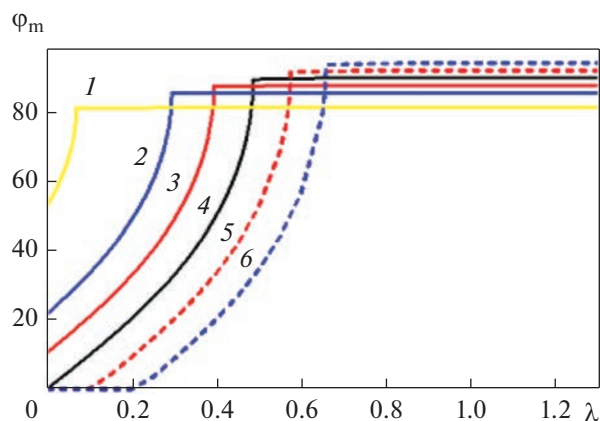


Рис. 8. Зависимости максимального угла отклонения от однородного состояния φ_m 180° ДГ от параметра λ в магнитном поле $H \parallel Oy$. Линия 4 (черная) соответствует $h = 0$, 3 (красная) — $h = 0.1$, 2 (синяя) — $h = 0.2$, 1 (желтая) — $h = 0.4$, 5 (красная штриховая) — $h = -0.1$, 6 (синяя штриховая) — $h = -0.2$.

гулировать движение ДГ, что представляет практический интерес.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Таким образом, из приведенных результатов следует, что наличие внешнего магнитного поля оказывает существенное влияние на флексомагнитоэлектрический эффект, наблюдаемый в пленках ферритов-гранатов с НМЭВ. Степень его воздействия зависит как от величины, так и от ориентации магнитного поля относительно плоскости 180° ДГ. В частности, в данной работе структуру 180° ДГ изучали при двух взаимно перпендикулярных направлениях: $\mathbf{H} \parallel Ox$, $\mathbf{H} \parallel Oy$. Согласно расчетам существенное (многократное) усиление эффекта будет иметь место при действии на 180° ДГ электрических и магнитных полей в следующей геометрии: $E \parallel Oz$, $\mathbf{H} \parallel Oy$, причем наибольший эффект усиления можно достичь уже в малых магнитных полях. Это согласуется с экспериментальными данными [15, 19], из которых следует, что наибольшее смещение ДГ в неоднородном электрическом поле происходит при действии магнитного поля, перпендикулярного плоскости стенки. В данном случае эффект усиления интегральной поляризации N достигается за счет возрастания угла выхода вектора намагненности из плоскости ДГ. Соответственно, повышается величина объемных магнитных зарядов, определяемая выражением $\rho_v = -M_s \text{div} \mathbf{m}$ [18, 26], что в итоге и приводит к возрастанию параметров и N .

Из полученных результатов следует также, что, меняя ориентацию магнитного поля на противоположную, можно изменить характер проявления флексомагнитоэлектрического эффекта: либо его усилить (в случае $\mathbf{H} \parallel Ox$), либо ослабить.

Однако переключением направления $\mathbf{H}$ можно достичь также и изменения характера взаимодействия ДГ с электрическим полем с притяжения ДГ на ее отталкивание и наоборот. Данное свойство может иметь важное значение в прикладных разработках. С другой стороны, это свойство указывает на то, что флексомагнитоэлектрический механизм является доминирующим и при воздействии на ДГ неоднородного электрического поля. Дело в том, что перпендикулярное магнитное поле может изменять ширину ДГ, его топологию, но не перемещать его.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания на выполнение научных исследований лабораториями (Приказ МН-8/1356 от 20.09.2021).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пятаков А.П., Звездин А.К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // УФН. 2012. Т. 182. № 6. С. 593–620.
2. Spaldin N.A., Ramesh R. Advances in magnetoelectric multiferroics // Nature Mater. 2019. V. 18. P. 203–212.
3. Кричевцов Б.Б., Павлов В.В., Писарев Р.В. Линейное воздействие электрического поля на процессы намагничивания в пленках ферритов-гранатов // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 31. № 7. С. 77–88.
4. Логгинов А.С., Мешков Г.А., Николаев А.В., Пятаков А.П. Магнитоэлектрическое управление доменными границами в пленке феррита-граната // Письма в ЖЭТФ. 2007. Т. 86. № 2. С. 124–127.
5. Барьяхтар В.Г., Львов В.А., Яблонский Д.А. Теория неоднородного магнитоэлектрического эффекта // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 37. № 12. С. 565–567.
6. Meshkov G.A., Pyatakov A.P., Belanovsky A.D., Zvezdin K.A., Logginov A.S. Writing Vortex Memory Bits Using Electric Field // J. Magn. Soc. Jpn. 2012. V. 36. P. 45–48.
7. Вахитов Р.М., Харисов А.Т., Николаев Ю.Е. Влияние электрического поля на структуру доменных границ в магнетиках с флексомагнитоэлектрическим эффектом // ДАН. Физика. 2014. Т. 455. № 2. С. 150–152.
8. Борич М.А., Танкеев А.П., Смагин В.В. Структура и динамические свойства скрученной магнитной доменной границы в электрическом поле // ФТТ. 2016. Т. 58. № 1. С. 63–72.
9. Борич М.А., Танкеев А.П., Смагин В.В. Микромагнитная структура доменной границы с блоховскими линиями в электрическом поле // ФТТ. 2016. Т. 58. № 7. С. 1329–1337.
10. Вахитов Р.М., Исхакова Р.Р., Юмагузин А.Р. Магнитные фазы и неоднородные микромагнитные структуры в феррит-гранатовой пленке с ориентацией (210) // ФТТ. 2018. Т. 60. № 5. С. 923–932.
11. Pyatakov P., Belotelova V.I., Kulikova D.P., Khokhlova N.E., Pyatakova Z.A. Magnetoelectricity in topological magnetic textures // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 440. P. 60–62.
12. Кабыченок А.Ф., Лисовский Ф.В., Мансветова Е.Г. Магнитоэлектрический эффект в пленках гранатов с наведенной магнитной анизотропией в неоднородном электрическом поле // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 9. № 5. С. 304–308.
13. Арзамасцева Г.В., Балашов А.М., Лисовский Ф.В., Мансветова Е.Г., Темирязов А.Г., Темирязова М.П. Свойства обладающих магнитоэлектрическим эффектом эпитаксиальных пленок ферритов-гранатов с (210)-ориентацией // ЖЭТФ. 2015. Т. 147. № 4. С. 793–810.
14. Veshchunov I.S., Mironov S.V., Magrini W., Stolyarov V.S., Rossolenko A.N., Skidanov V.A., Trebbia J.B., Buzdin A.I., Tamarat P., Lounis B. Direct Evidence of Flexomagnetoelectric Effect Revealed by Single-Molecule Spectroscopy // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 115. P. 027601(5).
15. Пятаков А.П., Сергеев А.С., Николаева Е.П., Косых Т.Б., Николаев А.В., Звездин А.К. Микромагнетизм и топологические дефекты в магнитоэлектрических средах // УФН. 2015. Т. 185. № 10. С. 1077–1088.
16. Сергеев А.С., Сечин Д.А., Павленко О.В., Николаева Е.П., Николаев А.В., Косых Т.Б., Пятаков А.П. Влияние магнитного поля на микромагнитную структуру и электростатические свойства доменных границ // Изв. РАН. Сер. физическая. 2013. Т. 77. С. 1523–1526.
17. Куликова Д.П., Пятаков А.П., Николаева Е.П., Сергеев А.С., Косых Т.Б., Пятакова З.А., Николаев А.В., Звездин А.К. Зарождение цилиндрических магнитных доменов в пленках ферритов-гранатов с помощью электрического зонда // ЖЭТФ. 2016. Т. 104. С. 196–200.
18. Sechin D.A., Nikolaeva E.P., Pyatakov A.P., Nikolaev A.B., Kosykh T.B. The Influence of the Magnetic Field on Electrically Induced Domain Wall Motion // Solid State Phenomena. 2015. V. 233–234. P. 443–446.
19. Vakhitov R.M., Solonetsky R.V., Gurjanova V.R., Nizyatova A.R., Sechin D.A., Gareev T.T., Pyatakov A.P. Magnetic-field tuning of domain-wall multiferroicity // Phys. Rev. 2021. B 104. P. 144407(1–5).
20. Магадеев Е.Б., Вахитов Р.М. Топология уединенных магнитных неоднородностей в тонкой ферромагнитной пленке // ТМФ. 2012. Т. 171. № 3. С. 511–518.
21. Вахитов Р.М., Гареева З.В., Солонецкий Р.В., Мажитова Ф.А. Микромагнитные структуры, индуцированные неоднородным электрическим полем, в магнитодносных пленках с флексомагнитоэлектрическим эффектом // ФТТ. 2019. Т. 61. № 6. С. 1120–112.
22. Малоземов А., Слонзуски Дж. Доменные стенки в материалах с цилиндрическими магнитными доменами. Мир, 1982. С. 382.
23. Dzyaloshinskii I.E. Magnetoelectricity in ferromagnets // Europhys. Lett. 2008. V. 83. № 6. P. 67001(1–2).
24. Плавский В.В., Шамсутдинов М.А., Филиппов Б.Н. Структура и ориентация доменных границ в (111)-пластинах кубических ферромагнетиков // ФММ. 1999. Т. 88. № 3. С. 22–29.
25. Maksutova F.A., Solonetskiy R.V., Vakhitov R.M., Pyatakov A.P. The electric-field-induced “zero-degree domain walls” in ferromagnets // Europhys. Lett. 2020. V. 129. P. 27004(1–5).
26. Khodunkov H.E., Kudelkin N.N., Randoskin V.V. The Break-Down of the 360° Bloch Domain Wall in Bubble Magnetic Films // Phys. Status Solidi A. 1984. V. 84. K13.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622.4

МИКРОСТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВА (Sm,Zr)(Fe,Co)_{10.3}Ti_{0.7}, ИЗГОТОВЛЕННОГО МЕТОДОМ ПОЛОСОВОГО ЛИТЬЯ

© 2023 г. А. В. Протасов^{a, b, *}, А. Г. Попов^{a, b}, А. С. Волегов^{a, b}, В. С. Гавико^{a, b},
А. В. Шитов^{a, c}, О. А. Головня^{a, b}

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

^bУральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

^cАО “Уральский электромеханический завод”, ул. Студенческая, 9, Екатеринбург, 620137 Россия

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

Поступила в редакцию 26.07.2022 г.

После доработки 02.11.2022 г.

Принята к публикации 14.11.2022 г.

Сплавы с малым содержанием редкоземельных металлов на основе соединений Sm(Fe,Co,Ti)₁₂ являются хорошими кандидатами для получения высокоэнергоемких постоянных магнитов. Методом полосового литья (strip casting), позволяющего реализовать низкие скорости закалки, получен сплав (Sm,Zr)(Fe,Co)_{10.3}Ti_{0.7}. Структура и магнитные свойства сплава исследованы методами сканирующей микроскопии, рентгеноструктурного и термомагнитного анализа. Исходный негомогенный сплав удается гомогенизировать отжигом при 1150°C. Полученный сплав сохраняет высокоанизотропное состояние, типичное для фазы Sm(Fe,Co,Ti)₁₂.

Ключевые слова: ThMn₁₂, редкоземельные магниты, микроструктура, XRD, strip-casting

DOI: 10.31857/S001532302260099X, **EDN:** KPHKYE

ВВЕДЕНИЕ

Повышение мировых цен на неодим и особенно диспрозий, а также низкая рабочая температура магнитов (Nd,Dy)–Fe–В привели к поиску новых композиций магнитотвердых сплавов, содержащих редкоземельные элементы (R) в минимальном количестве. В последнее время ведется активная разработка композиций многокомпонентных магнитотвердых сплавов с тетрагональной структурой типа ThMn₁₂ (1 : 12), в которых часть атомов R замещена атомами циркония. Основная проблема формирования фазы 1 : 12 заключается в необходимости ее стабилизации дополнительными немагнитными элементами, из которых наиболее привлекательные гистерезисные свойства сплавов обеспечивают Ti и V [1–20].

Реализованные значения коэрцитивной силы в системе сплавов RFe_{12–x}M_x без ванадия пока не превосходят 6.5 кЭ. Количество V, необходимое для стабилизации структуры ThMn₁₂, практически в два раза превосходит необходимое содержание Ti, что, соответственно, приводит к большему уменьшению намагниченности насыщения M_s [21]. На основе сплавов, легированных V, были успешно реализованы первые спеченные магни-

ты [6, 22], однако сплавы, легированные Ti, обладают большим потенциалом свойств.

Намагниченность насыщения M_s и поле магнитокристаллической анизотропии H_a сплавов Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₁Ti и Sm_{0.8}Zr_{0.2}(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{11.5}Ti_{0.5} проявляют более высокую термостабильность по сравнению со сплавами Nd₂Fe₁₄B [23]. По данным работы [24], M_s порошка (Sm,Zr)(Fe,Co)_{11.5}Ti_{0.5} достигает 16.3 кГс, H_a = 74 кЭ при комнатной температуре, а температура Кюри составляет 607°C.

В работе [12] исследованы быстрозакаленные сплавы Sm_{1.1–x}Zr_x(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{11.3–y}Ti_{0.7} (x = 0, 0.2, 0.4, 0.6 и y = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9), полученные при разных скоростях движения поверхности закалочного барабана 0.75–6.0 м/с. В работе продемонстрировано, что микроструктура образцов морфологически меняется при изменении как скорости закалки, так и толщины ленты. При этом полученные материалы представляют собой лабораторные образцы, в которых масса одной разливки не превышала 2.5 г. Результаты работы явно показывают, что несмотря на достигнутый успех в получении высоких магнитных гистерезисных свойств на быстрозакаленных наноструктурированных лентах [5, 8, 12, 14, 17, 18, 25, 26], необходимо исследование возможностей получе-

Таблица 1. Химический состав шихты и приготовленного сплава

	Sm, вес. %	Fe, вес. %	Co, вес. %	Zr, вес. %	Ti, вес. %	Al, вес. %	O, вес. %
Сплав 1							
Шихта	19.9	66.5	8.0	1.2	4.4	—	—
Ожидаемый состав	17.9	68.5	8.0	1.2	4.4	—	—
Химический анализ	14.8	71.36	8.4	0.19	4.5	1.15	0.008
Сплав 2							
Шихта	20.9	65.5	8.0	1.2	4.4	—	—
Ожидаемый состав	17.9	68.5	8.0	1.2	4.4	—	—
Химический анализ	18.2	67.38	8.4	1.1	4.6	0.32	0.017

ния таких свойств с более медленной скоростью закалки, которые можно реализовать на больших разливочных барабанах.

Целью данной работы является изготовление сплава $(\text{Sm}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{10.3}\text{Ti}_{0.7}$ по технологии полосового литья (strip casting), исследование его структуры и фазового состава. Наличие дисперсной кристаллической структуры в таком сплаве должно упрощать процедуру его гомогенизации, а также способствовать более легкому получению мелкозернистого порошка с однородным распределением монокристаллических частиц по размеру [28, 29].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплав выплавлен в индукционной печи FMI-I-2R для получения сплавов методом полосового литья (strip casting). Шихтовый и химический составы сплавов 1 и 2 представлены в табл. 1.

Шихту из Fe, Co, Zr, Ti загружали в алундовый тигель и в печи создавали предварительный вакуум 3.5×10^{-3} и 1.6×10^{-3} Па в случае сплавов 1 и 2 соответственно. При разогреве шихты приблизительно до 1000°C в плавильный блок закачивали

аргон до давления около 1.0×10^3 Па. После расплавления шихты ее перегревали до 1550°C . Самарий загружали в расплав из дозатора.

Разливку расплава на закалочный барабан проводили от температуры 1440 и 1485°C (для сплавов 1 и 2 соответственно) через промежуточный ковш, нагретый до 800°C . Скорость вращения поверхности медного водоохлаждаемого барабана составляла 2.2 м/с. С барабана в приемник сплав попадал в форме пластинок, показанных на рис. 1. Пластины сплава имели толщину 0.2 – 0.3 мм и ширину 1.5 – 2 см. Химические составы шихты и сплава приведены в табл. 1. Формула состава сплава 2 $(\text{Sm}_{0.91}\text{Zr}_{0.09})(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{10.14}\text{Ti}_{0.72}$.

Данные рентгеновской дифракции образцов получены на рентгеновском дифрактометре Empyrean (PANalytical) в $\text{Cu K}\alpha$ -излучении. Микроскопия выполнена в режиме обратно отраженных электронов на сканирующем электронном микроскопе AURIGA CrossBeam. Магнитные свойства сплава измеряли на установке PPMS DynaCool (Quantum Design) в полях напряженности до 90 кЭ на текстурованных порошках со средним размером частиц порядка 5 мкм, фиксированных в эпоксидной смоле. Температурные зависимости начальной ac магнитной восприимчивости измеряли методом трансформатора с компенсированными катушками в переменном магнитном поле амплитудой 3 Э и частотой 800 Гц в интервале температур 20 – 900°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изображение полученных пластинок полосового литья сплавов показано на рис. 1. Полосы сплава 1 оказались перегреты, так что после попадания в приемник произошло их спекание. Кроме того, из табл. 1 видно, что состав сплава 1 отличается от ожидаемого по самарию на 17% , а по цирконию на 80% , что связано с крайней неоднородностью лент по составу. Технологически пришлось повысить температуру расплава (на 40°C) для получения хорошей ленты. Состав сплава 2 соответствовал ожидаемому в пределах 5% , по-

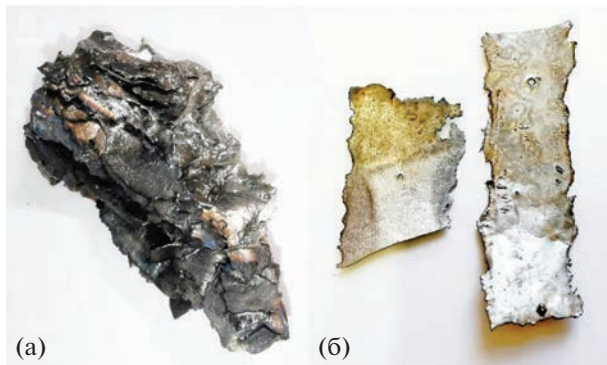


Рис. 1. Пластины сплава $(\text{Sm}_{0.91}\text{Zr}_{0.09})(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{10.14}\text{Ti}_{0.72}$, приготовленного по технологии strip-casting: Сплав 1 (а) и Сплав 2 (б).

Таблица 2. Фазовый состав и параметры решеток фаз сплава (Sm_{0,91}Zr_{0,09})(Fe_{0,9}Co_{0,1})_{10,14}Ti_{0,72} после термообработок

№ образца	Термообработка	Фаза	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	Весовая доля, %
1	Исходный сплав	ThMn ₁₂	8.5425		4.7864	83.3
		Sm ₃ (Fe,Ti) ₂₉	9.7402	8.5750	10.5763	9.9
		1-7	8.5273		12.4164	5.1
		α(Fe,Co,Ti)	2.8753			0.9
		Sm ₂ O ₃	14.242	3.627	8.8765	0.8
2	Исходный сплав	ThMn ₁₂	8.5564		4.7856	62.3
		Sm ₃ (Fe,Ti) ₂₉	9.7156	8.6415	10.5783	11.7
		1-7	8.5337		12.4213	5.2
		α(Fe,Co,Ti)	2.8819			20.8
		Sm ₂ O ₃	14.294	3.6402	8.8876	0.8
3	Отжиг 1050°C	ThMn ₁₂	8.5444		4.7844	76.4
		Sm ₃ (Fe,Ti) ₂₉	9.7382	8.583	10.561	18.5
		1-7	8.5300		12.390	0.9
		α(Fe,Co,Ti)	2.878			4.1
		Sm ₂ O ₃	14.294	3.6402	8.8876	0.8
4	Отжиг 1150°C	ThMn ₁₂	8.5572		4.7869	78.8
		α(Fe,Co,Ti)	2.8826			21.2

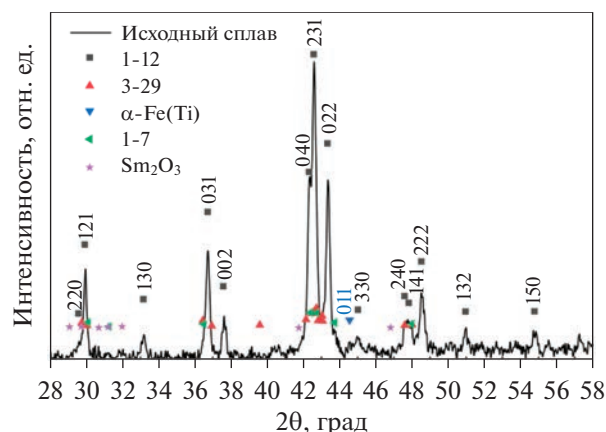
этому далее в исследованиях использовали пластины данного образца.

В табл. 2 приведены данные рентгеновского фазового анализа разных пластинок исходного сплава 2. Образцы № 1 и № 2 соответствуют рентгенограммам для разных пластинок исходного сплава 2. Рентгенограмма порошка № 1 исходного сплава 2, приготовленного по технологии strip casting, показана на рис. 2. Исходный сплав сильно неоднороден и содержит до пяти фаз, кроме того, он неоднороден по объему. Составы образцов 1 и 2 сильно отличаются; доля α-(Fe,Co,Ti) образца № 1 не превышает 1 вес. %, а в образце № 2 достигает 20 вес. %. Основной фазой исходного сплава является фаза Sm(Fe,Co,Ti,Zr)₁₂ со структурой типа ThMn₁₂, ее весовая доля достигает 83% (образец 1). Кроме нее в сплаве содержится 10 вес. % фазы (Sm,Zr)₃(Fe,Co,Ti)₂₉ (3-29), 5 вес. % фазы (Sm,Zr)(Fe,Co,Ti)₇ (1-7), а также следы оксида самария Sm₂O₃. В отличие от работы [12], при более медленной закалке в сплаве дополнительно выпадает фаза 3-29, при этом не было обнаружено фаз Ti₁₋₈Zr₈Fe₂.

С целью оптимизации фазового состава исходного сплава 2 было проведено исследование влияния отжига при температурах 800–1150°C в течение 1–4 ч. Отжиг при температурах вплоть до 1100°C не приводит к гомогенизации сплава. После отжига при 1050°C в течение 1ч в обедненной железом части сплава происходит только увеличение фазы α-(Fe,Co,Ti) от ~0.9 до ~4.1%. По-видимому, происходило испарение Sm с поверхно-

сти пластинок сплава. После отжига при температуре 1150°C фазы 3-29 и 1-7 исчезают, однако увеличивается количество фазы α-(Fe,Co,Ti).

Влияние отжига на фазовый состав хорошо коррелирует с результатами измерений температурной зависимости *ac* магнитной восприимчивости $\chi(T)$, представленными на рис. 3. Зависимость $\chi(T)$ исходного сплава (Sm_{0,91}Zr_{0,09})(Fe_{0,9}Co_{0,1})_{10,14}Ti_{0,72} демонстрирует верхняя кривая. Температура Кюри *T*_С фазы 1 : 12 составляет 406°C. На кривой восприимчивости при повышении температуры выше 400–430°C (пик фазы 1 : 12) наолюдается ещё один пик на 840–850°C, что, вероятно, указывает на присутствие фазы α-(Fe,Co,Ti). Кроме того, в


Рис. 2. Рентгенограмма порошка исходного сплава.

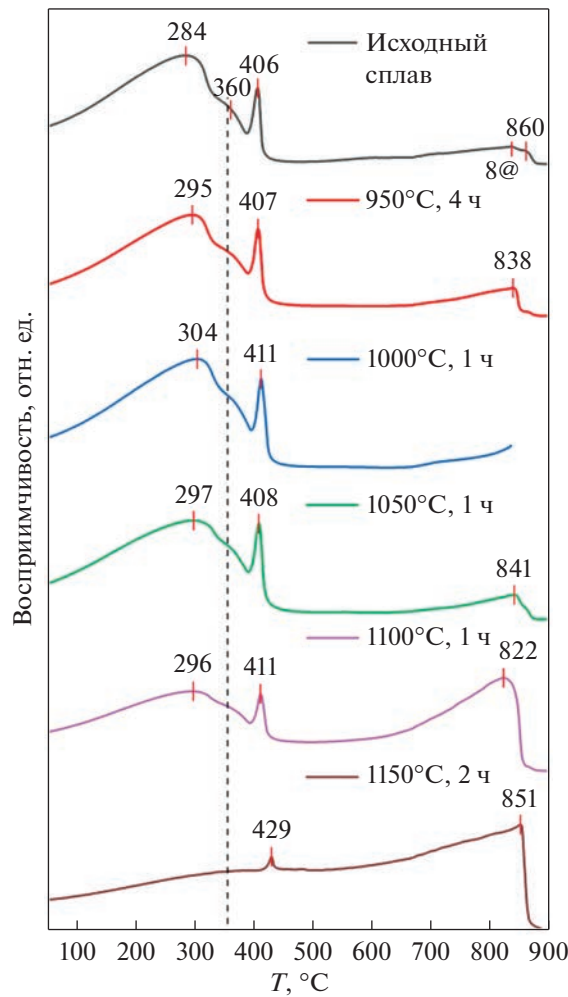


Рис. 3. Температурная зависимость магнитной восприимчивости образцов.

области температур 250–400°С видны два широких максимума при температурах около 360 и 280°С. Дополнительные фазы представляют со-

бой фазы $(\text{Sm,Zr})_3(\text{Fe,Co,Ti})_{29}$ (3-29) и $(\text{Sm,Zr})(\text{Fe,Co,Ti})_7$ (1-7) с температурами Кюри 370°С и 318°С соответственно. Эти значения превосходят известные данные (192°С и 180°С [27, 28]) для сплавов Sm-Fe-Ti , что, видимо, связано с замещением части атомов Fe атомами Co. При повышении температуры отжига до 1150°С происходит качественное изменение температурной зависимости χ магнитной восприимчивости. После отжига при 1150°С на зависимости магнитной восприимчивости исчезают пики фаз типа 3–29 и 1–7. Кроме того, температура Кюри фазы 1:12 возрастает на 18°С, это должно быть связано с перераспределением элементов в отожженном образце.

На рис. 4 показаны изображения поперечных сечений пластинок сплава, полученные методом сканирующей микроскопии. Изображения получены вблизи областей, богатых железом. Структура содержит 3 типа фаз разного контраста. Результаты микроанализа представлены в табл. 3.

Темно-серые области A1 и A2 имеют составы $(\text{SmZr})(\text{Fe}_{0.88}\text{Co}_{0.12})_{11}\text{Ti}_{0.8}$ и $(\text{Sm})(\text{Fe}_{0.88}\text{Co}_{0.12})_6\text{Ti}_{0.42}$ и соответствуют структурам ThMn_{12} и SmFe_7 соответственно. Эти два состава не отличаются по контрасту, поскольку изменение содержания Fe и Co сопровождается разным содержанием Ti и Sm. Светло-серые области B с составом $(\text{Sm})(\text{Fe}_{0.87}\text{Co}_{0.13})_9\text{Ti}_{0.44}$ соответствуют структуре $\text{Sm}_3(\text{Fe,Ti})_{29}$. Ранее образование этой фазы было показано в структуре типа 1-12 на основе Nd [29]. Черные области C представляют собой фазу $\alpha\text{-Fe}$ с частичным замещением на Co и Ti. Химический состав пластинок сплава, определенный методом EDX, не соответствует химическому анализу, что объясняется не учётом Zr в проведенном энерго-дисперсионном анализе ввиду малого количества первого. Микроструктура полученного сплава качественно подобна структуре сплавов полосового литья Nd-Fe-B [30, 31] и отличается от быстрозакаленных лент структуры 1–12 [12], для которых наблюда-

Таблица 3. Результаты микроанализа исходного и гомогенизированного при 1150°С сплавов

Область измерения	Sm, ат. %	Fe, ат. %	Co, ат. %	Ti, ат. %	Zr, ат. %	O, ат. %	Формула состава фаз
Исходный сплав							
A1	7.8	75.9	10.1	6.1	2.1	4.4	Sm(Fe _{0.88} Co _{0.12}) ₁₁ Ti _{0.8}
A2	13.5	71.1	9.7	5.7			Sm(Fe _{0.88} Co _{0.12}) ₆ Ti _{0.42}
A2	12.6	69.7	9.5	6.1			(Sm _{0.86} Zr _{0.14})(Fe _{0.88} Co _{0.12}) _{5.4} Ti _{0.42}
B	9.5	75.3	11.0	4.2			Sm(Fe _{0.87} Co _{0.13}) ₉ Ti _{0.44}
B	9.7	76.2	9.9	4.1			Sm(Fe _{0.89} Co _{0.11}) ₉ Ti _{0.42}
C	0.4	88.0	7.0	4.6			α-(Fe,Co,Ti)
C		87.5	7.7	4.8			α-(Fe,Co,Ti)
Среднее	6.0	74.4	9.4	5.7			Sm(Fe _{0.89} Co _{0.11}) ₁₄ Ti _{0.95}
Сплав после гомогенизации при 1150°С							
A	7.3	76.8	10.8	5.1			Sm(Fe _{0.88} Co _{0.12}) ₁₂ Ti _{0.7}
C	1.3	87.6	7.0	4.2			α-(Fe,Co,Ti)

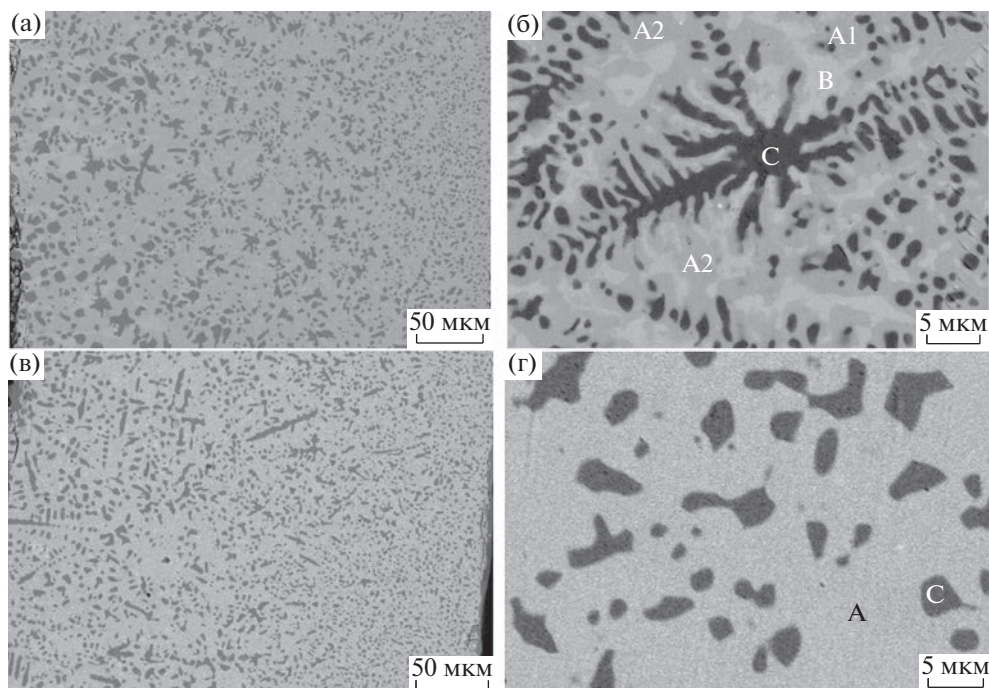


Рис. 4. Микроструктура сплава до (а, б) и после гомогенизации 1150°C (в, г).

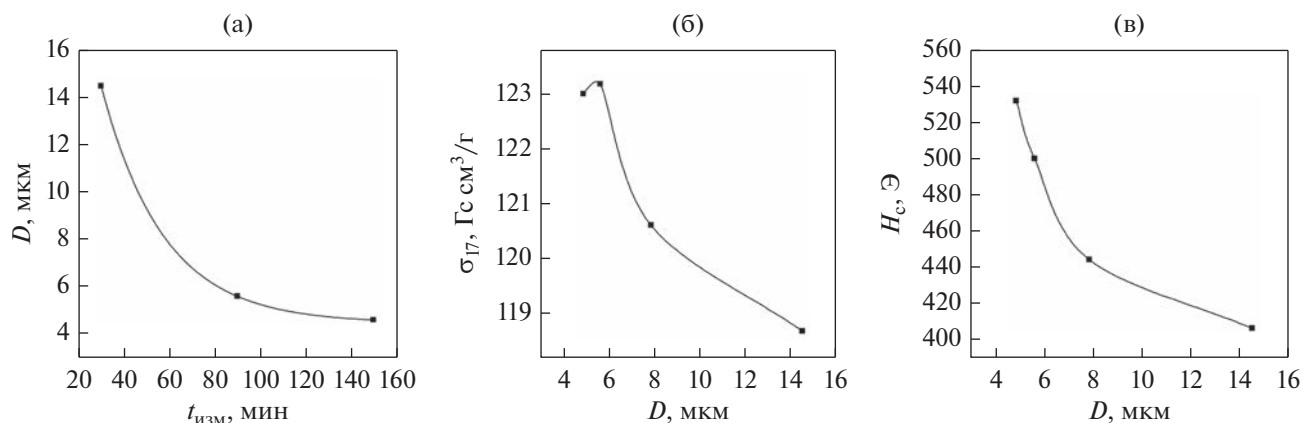


Рис. 5. Зависимости размера частиц порошка от времени измельчения в шаровой мельнице (а); σ_{17} (б) и H_c (в) от среднего размера частиц D .

ется либо рентгеноаморфное состояние, либо нанокристаллическое. Дендритная структура оказывается более выраженной, чем в литых сплавах.

После отжига при 1150°C в соответствии с результатами температурных измерений ac восприимчивости микроструктура содержит области А и области С. Однако состав областей А обедняется самарием, а области С обогащаются Ti.

На рис. 5 показаны зависимости размера частиц порошка от времени измельчения сплава 2. Размер частиц порошка от времени измельчения изменяется по экспоненциальной зависимости.

Результаты измерения намагниченности в поле 17 кЭ σ_{17} и коэрцитивной силы H_c порошков сплава $(\text{Sm}_{0.91}\text{Zr}_{0.09})(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{10.14}\text{Ti}_{0.72}$ в зависимости от среднего размера частиц представлены на рис. 5б, 5в. Значения σ_{17} возрастают по мере уменьшения размера частиц D до 5.3 мкм. Это свидетельствует о том, что текстуруемость порошка улучшается. При дальнейшем уменьшении D до 4.9 мкм значение σ_{17} незначительно уменьшается, так что на зависимости появляется максимум. Значения H_c экспоненциально возрастают с уменьшением размера частиц порошка. Су-

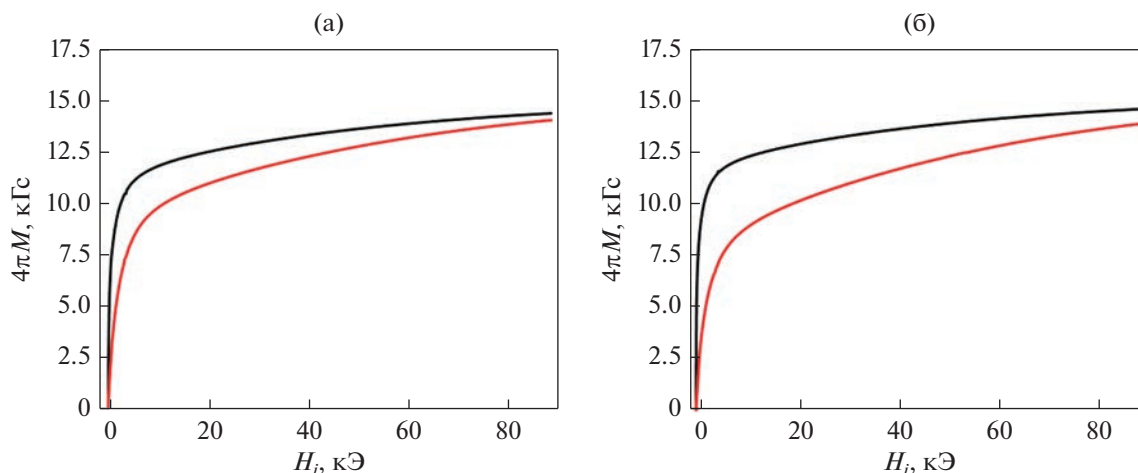


Рис. 6. Первый квадрант петель гистерезиса текстурированных порошков исходного сплава до (а) и после гомогенизации 1150°C (б) измеренные вдоль (—) и поперек (—) текстуры.

ществование максимума на зависимости намагниченности свидетельствует о достижении оптимального размера частиц порошка, который должен соответствовать среднему размеру монокристаллов strip cast сплава 2, который составляет 5.8 мкм.

На рис. 6 показаны первые квадранты петель гистерезиса, измеренных на текстурированных порошках со средним размером частиц порядка 5 мкм. Порошки приготовлены из сплава в исходном состоянии и после гомогенизации при 1150°C, соответственно. Для оценки анизотропии петли гистерезиса были измерены вдоль и перпендикулярно направлению текстуры. В обоих состояниях получено высокоанизотропное состояние, характерное для фазы 1–12.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате работы впервые был изготовлен сплав $(\text{Sm}, \text{Zr})(\text{Fe}, \text{Co})_{10}\text{Ti}_{0.7}$ методом полосового литья (strip casting).

Полученный высокоанизотропный сплав $\text{Sm}-\text{Zr}-\text{Fe}-\text{Co}-\text{Ti}$ оказался многофазным и неоднородным по составу, наблюдаются пластинки как обогащенные, так и обедненные железом. Несмотря на то, что весовая доля фазы 1–12 достигла ~83%, даже при температуре гомогенизации 1150°C полностью устранить выпадение фазы типа $\alpha-(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ti})$ не удалось.

Показано, что измельчением в вибрационной мельнице можно получить оптимальный размер частиц 5.8 мкм, соответствующий размерам монокристаллических зерен фазы 1–12.

Микроструктура сплава не содержит нанокристаллических зерен и морфологически подобна strip casting сплаву $\text{Nd}-\text{Fe}-\text{B}$.

Полученный сплав сохраняет высокоанизотропную фазу и при помоле до 5.8 мкм имеет мак-

симум намагниченности, поэтому может быть использован для реализации жидкофазного спекания с легкоплавкой добавкой.

Рентгеноструктурные исследования и измерения магнитных свойств выполнены с использованием оборудования ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УРО РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке МИНОБРНАУКИ России в рамках государственного задания Института физики металлов УрО РАН (тема “Магнит” № 122021000034-9) и Программы стратегического академического лидерства УрФУ “Приоритет-2030”.

А.С. Волегов благодарит проект РНФ 21-72-10104 за поддержку исследований микроструктуры, фазового состава и магнитных свойств образцов в сильных магнитных полях в Уральском центре коллективного пользования “Современные нанотехнологии” Уральского федерального университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tozman P., Sepehri-Amin H., Hono K. Prospects for the development of SmFe_{12} -based permanent magnets with a ThMn_{12} -type phase // *Scr. Mater.* 2021. V. 194. P. 113686.
2. Schönhöbel A.M., Madugundo, R., Barandiarán J.M., Hadjipanayis G.C., Palanisamy D., Schwarz T., Gault B., Raabe D., Skokov K., Gutfleisch O., Fischbacher J., Schrefl T. Nanocrystalline Sm-based 1:12 magnets // *Acta Mater.* 2020. V. 200. P. 652–658.
3. Kuno T., Suzuki S., Urushibata K., Kobayashi K., Sugimoto S. Experimental determination of the saturation polarization and the anisotropy field in ThMn_{12} -type magnets using the LAFS method // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 498. P. 166114.

4. Saito T., Watanabe F., Nishio-Hamane D. High-coercivity Sm(Fe,V,Ti)₁₂ bulk magnets // Mater. Res. Bull. 2021. V. 133. P. 111060.
5. Gabay A.M., Hadjipanayis G.C. Isotropic nanocrystalline Sm(Fe,Co)_{11,3}Ti_{0,7} magnets modified with B and Zr // J. Magn. Magn. Mater. 2021. V. 529. P. 167867.
6. Otsuka K., Kamata M., Nomura T., Iida H., Nakamura H. Coercivities of Sm–Fe–M Sintered Magnets with ThMn₁₂-Type Structure (M = Ti, V) // Mater. Trans. 2021. V. 62. P. 887–891.
7. Qian H.-D., Lim J.T., Kim J.-W., Yang Y., Cho K.M., Park J., Choi C.-J. Phase transformation and magnetic properties of fully dense Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})₁₁Ti bulk magnets // Scr. Mater. 2021. V. 193. P. 17–21.
8. Tang X., Li J., Srinithi A.K., Sepehri-Amin H., Ohkubo T., Hono K. Role of V on the coercivity of SmFe₁₂-based melt-spun ribbons revealed by machine learning and microstructure characterizations // Scr. Mater. 2021. V. 200. P. 113925.
9. Zhang J.S., Tang X., Sepehri-Amin H., Srinithi A.K., Ohkubo T., Hono K. Origin of coercivity in an anisotropic Sm(Fe,Ti,V)₁₂-based sintered magnet // Acta Mater. 2021. V. 217. P. 117161.
10. Srinithi A.K., Sepehri-Amin H., Tang X., Tozman P., Li J., Zhang J., Kobayashi S., Ohkubo T., Nakamura T., Hono K. Phase relations and extrinsic magnetic properties of Sm–(Fe,Co)–Ti–(Ga)-based alloys for ThMn₁₂-type permanent magnets // J. Magn. Magn. Mater. 2021. P. 167866.
11. Li Y., Yu N., Wu Q., Pan M., Zhang S., Ge H. Role and optimization of thermal annealing in Sm_{0,74}Zr_{0,26}(Fe_{0,8}Co_{0,2})₁₁Ti alloys with ThMn₁₂ structure // J. Magn. Magn. Mater. 2022. V. 549. P. 169065.
12. Gabay A.M., Hadjipanayis G.C. Microstructure and Hard Magnetic Properties of Sm_{1-x}Zr_x(Fe,Co)_{11,3-y}Ti_{0,7}ByIn-gots and Thick Melt-Spun Ribbons // IEEE Trans. Magn. 2022. V. 58. P. 3–7.
13. Tozman P., Fukazawa T., Ogawa D., Sepehri-Amin H., Bolyachkin A., Miyake T., Hirose S., Hono K., Takahashi Y.K. Peculiar behavior of V on the Curie temperature and anisotropy field of SmFe_{12-x}V_x compounds // Acta Mater. 2022. V. 232. P. 117928.
14. Lee H., Kang M.K., Lee G., Kim J. Magnetic properties and microstructures of Sm–Fe–Ti alloys with ThMn₁₂ structure prepared by melt-spinning method // IEEE Trans. Magn. 2022. V. 9464. P. 1–1.
15. Gabay A.M., Han C., Ni C., Hadjipanayis G.C. Effect of alloying with Sc, Nb and Zr on reduction-diffusion synthesis of magnetically hard Sm(Fe,Co,Ti)₁₂-based monocrystalline powders // J. Magn. Magn. Mater. 2022. V. 541. P. 168550.
16. Hagiwara M., Sanada N., Sakurada S. Structural and magnetic properties of rapidly quenched (Sm,R)(Fe,Co)_{11,4}Ti_{0,6} (R = Y, Zr) with ThMn₁₂ structure // AIP Adv. 2019. V. 9. P. 035036.
17. Neznakhin D.S., Andreev S.V., Semkin M.A., Selezneva N.V., Volochaev M.N., Bolyachkin A.S., Kudrevatykh N.V., Volegov A.S. Structure and magnetic properties of (Sm_{0,9}Zr_{0,1})Fe₁₁Ti alloys with ThMn₁₂-type structure // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 484. P. 212–217.
18. Popov A.G., Protasov A.V., Gaviko V.S., Kolodkin D.A., Terentev P.B., Gerasimov E.G., Zhang T., Jiang C. Magnetic properties of melt-spun ribbons (Sm_{1-x}Zr)(Fe_{0,92}Ti_{0,08})₁₀ with ThMn₁₂ structure and their hydrides // J. Rare Earths. 2019. V. 37. P. 1066–1071.
19. Urzhumtsev A., Anikin M., Tarasov E., Semkin M., Cherepkov M., Kudrevatykh N., Zinin A., Moskalev V. Effect of alloying elements (Zr, Hf, Co), heat and mechanical treatment conditions on the phase composition and magnetic properties of SmFe₁₁Ti compounds with ThMn₁₂ structure // EPJ Web Conf. 2018. V. 185. P. 04026.
20. Takahashi Y., Sepehri-Amin H., Ohkubo T. Recent advances in SmFe₁₂-based permanent magnets // Sci. Technol. Adv. Mater. 2021. V. 22. P. 449–460.
21. Coehoorn R. Electronic structure and magnetism of transition-metal-stabilized YFe_{12-x}M_x intermetallic compounds // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 11790–11797.
22. Zhang J.S., Tang X., Bolyachkin A., Srinithi A.K., Ohkubo T., Sepehri-Amin H., Hono K. Microstructure and extrinsic magnetic properties of anisotropic Sm(Fe,Ti,V)₁₂-based sintered magnets // Acta Mater. 2022. V. 238. P. 118228.
23. Tozman P., Sepehri-Amin H., Takahashi Y.K., Hirose S., Hono K. Intrinsic magnetic properties of Sm(Fe_{1-x}Co_x)₁₁Ti and Zr-substituted Sm_{1-y}Zr_y(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{11,5}Ti_{0,5} compounds with ThMn₁₂ structure toward the development of permanent magnets // Acta Mater. 2018. V. 153. P. 354–363.
24. Kuno T., Suzuki S., Urushibata K., Kobayashi K., Sakuma N., Yano M., Kato A., Manabe A. (Sm,Zr)(Fe,Co)_{11,0–11,5}Ti_{1,0–0,5} compounds as new permanent magnet materials // AIP Adv. 2016. V. 6. P. 0–5.
25. Chen C., Huang Y.L., Yao Y.F., Fu X.K., Li W., Hou Y.H. Effects of thermal annealing on improved magnetic properties and microstructure for SmFe₁₁Ti alloy // J. Magn. Magn. Mater. 2021. V. 530. P. 167950.
26. Qian H.-D., Lim J.T., Kim J.-W., Yang Y., Zhou T.H., Jeon H.K., Park J., Choi C.-J. Physical and Magnetic Properties of ThMn₁₂-Type Sm(Fe_{0,8}Co_{0,2})₁₀Si₂ Melt-Spun Ribbons // Metals (Basel). 2022. V. 12. P. 753.
27. Shcherbakova Y.V., Ivanova G.V., Bartashevich M.I., Khrabrov V.I., Belozero V.V. Magnetocrystalline anisotropy and exchange interactions in the novel R₃(Fe,V)₂₉ compounds (R = Y, Nd, Sm) // J. Alloys Compd. 1996. V. 240. P. 101–106.
28. Saito T., Kamagata Y. Synthesis and magnetic properties of Sm₃(Fe, Ti)₂₉ compound // J. Alloys Compd. 2008. V. 454. P. 210–213.
29. Maccari F., Schäfer L., Radulov I., Diop L.V.B., Ener S., Bruder E., Skokov K., Gutfleisch O. Rapid solidification of Nd_{1+x}Fe₁₁Ti compounds: Phase formation and magnetic properties // Acta Mater. 2019. V. 180. P. 15–23.
30. Vasilenko D.Y., Shitov A.V., Bratushev D.Y., Podkorytov K.I., Gaviko V.S., Golovnya O.A., Popov A.G. Magnetic Hysteresis Properties and Microstructure of High-Energy (Nd,Dy)–Fe–B Magnets with Low Oxygen Content // Phys. Met. Metal. 2021. V. 122. P. 1173–1182.
31. Kolchugina N.B., Lukin A.A., Kaminskaya T.P., Burkhanov G.S., Skotnicova K., Kursu M., Dormidontov N.A., Prokofev P.A., Zelezhnyi M.V., Cegan T., Ginzburg B.A., Bakulina A.S. Morphological Peculiarities of R–Fe–B (R = Nd, Pr) Alloys Formed upon Solidification by Strip-Casting // Phys. Met. Metal. 2020. V. 121. P. 772–782.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.611.4

МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ СПЛАВОВ НИЖЕ ПОРОГА ПЕРКОЛЯЦИИ

© 2023 г. В. И. Белоконов^а, О. И. Дьяченко^{б, *}, Р. В. Лапенков^а

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

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

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

Поступила в редакцию 19.08.2022 г.

После доработки 18.11.2022 г.

Принята к публикации 21.11.2022 г.

В рамках теории случайных полей взаимодействия показана возможность определения точки Кюри и парамагнитной точки Кюри, соответствующей появлению ближнего порядка. В ферромагнитных сплавах существует интервал концентраций, для которого разрушается дальний порядок, но еще сохраняется ближний. Это приводит к появлению фазы кластерного стекла, для которой характерна зависимость магнитной восприимчивости от времени и появление вязкой намагниченности. На примере сплава AuFe исследуется поведение начальной магнитной восприимчивости как функции температуры и концентрации, проводится сравнение с данными, полученными экспериментально.

Ключевые слова: магнитная восприимчивость, фаза кластерного стекла, теория случайных полей взаимодействия, температура Кюри, магнитная вязкость, сплавы

DOI: 10.31857/S0015323022601131, **EDN:** KPUOJZ

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время активно изучаются магнетики с конкурирующим взаимодействием, такие как спиновые, структурные, сверхпроводящие стекла и т.д. Среди неупорядоченных магнетиков и сплавов большинство веществ относится к спиновым стеклам, которых на данный момент известно огромное количество — металлы, диэлектрики, полупроводники, разбавленные и концентрированные сплавы, кристаллические и аморфные вещества [1–4].

Для развития теории фазовых переходов в магнитных материалах используются различные модели. Так модель Изинга, получившая решение для одномерного случая в 1925 г., ожидала появления точного решения для двумерных решеток до 1944 г., а для объемных решеток точное решение до сих пор не найдено.

Существуют несколько моделей, описывающих спиновые стекла: модель Эдвардса–Андерсона и модель бесконечного радиуса, предложенная Шеррингтоном и Киркпатриком. Также существует эвристическая модель состояния спинового стекла, основанная на результатах численного моделирования [5, 6].

Целью данного исследования является изучение возможности использования метода случайных полей взаимодействия и модели Изинга для описания магнитной восприимчивости магнетика, находящегося в состоянии спинового стекла, на примере часто обсуждаемого сплава AuFe.

ДАЛЬНИЙ И БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК

Как было показано в работе [7], в приближении теории случайных полей взаимодействия в рамках модели Изинга критическая концентрация обменно-взаимодействующих ионов приближенно определяется выражением:

$$p_c = \frac{2}{z}, \quad (1)$$

где z — координационное число, зависящее от типа решетки. В свою очередь магнитная восприимчивость χ при температуре выше температуры Кюри T_C вычисляется как [8]:

$$\chi = \frac{\frac{1}{mB} \operatorname{th} \left[\frac{mB}{kT} \right]}{1 - \frac{mH_0}{mB} \operatorname{th} \left[\frac{mB}{kT} \right]}. \quad (2)$$

В этом соотношении принято считать магнитный момент m и постоянную Больцмана k равными единице. Тогда температура T , поле H_0 и поле B измеряются в энергетических единицах и определяются как:

$$H_0 = p \sum_k \varphi_k, \quad (3)$$

$$B^2 = 2p \sum_k \varphi_k^2, \quad (4)$$

где φ_k — обменное поле, p — концентрация обменно-взаимодействующих частиц, T — абсолютная температура.

При $B \rightarrow 0$ формула (2) переходит в известное из теории молекулярного поля выражение:

$$\chi = \frac{1}{T - H_0}. \quad (5)$$

Соответственно, $1/\chi$ обращается в 0 при $T = T_C$ и асимптотически при $T \rightarrow \infty$ стремится к $T - H_0$. В теории молекулярного поля дальний и ближний порядок возникает одновременно. По нашему представлению, точка Кюри определяется соотношением (2), а из соотношения (5) определяется парамагнитная точка Кюри, соответствующая температуре появления ближнего порядка.

Таким образом, теория случайных полей взаимодействия позволяет различать точку Кюри и парамагнитную точку Кюри $\theta > T_C$, соответствующую появлению ближнего порядка [13].

МАГНИТНАЯ ВЯЗКОСТЬ И НАЧАЛЬНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ

В отсутствие протекающего кластера при $p < p_c$ дальний порядок невозможен, однако группы взаимодействующих обменно ионов (кластеры) будут сохранять магнитный момент при $T < 0$ и обеспечивать магнитные свойства сплава. Как следует из экспериментальных данных [14], при достаточно низких температурах магнитный момент растет пропорционально $\lg t$, где t время действия постоянного поля H . Очевидно, что ансамбль кластеров должен обладать широким спектром времен релаксации, который обусловлен их разбросом по числу ионов и полям перемагничивания H_c . В этом случае время релаксации τ , магнитный момент кластера m и его критическое поле H_c будут связаны простым соотношением:

$$\frac{1}{\tau} = f_0 \exp \left[\frac{-m H_c}{k T} \right], \quad (6)$$

где f_0 — частотный фактор, k — константа Больцмана. Относительно частотного фактора в литературе существуют различные мнения, в данной работе мы связываем его с температурой Дебая,

которая, например, для золота или железа имеет порядок 10^2 К. Вероятность необратимого поворота магнитного момента кластера определяется “частотой попыток флуктуаций”, которая связана с упругими колебаниями ионов в кристаллической решетке. По определению частота Дебая — это максимально возможная частота фононного спектра, поэтому мы связываем частотный фактор именно с частотой Дебая. Соответственно, из выражения $\hbar \omega_D = k T_D$ оценка для $\omega_D \sim f_0$ имеет порядок 10^{13} с^{-1} .

Будем предполагать, что магнитный момент кластера подобно магнитному моменту однодоменной частицы зависит от температуры следующим образом: $m(T) = m_0 \left(1 - \frac{T}{\theta}\right)^\beta$, где $\beta = 1/3$ [9].

Аналогично, $H_c = H_{c,0} \left(1 - \frac{T}{\theta}\right)^\beta$ ($H_{c,0}$ — поле при $T = 0$).

Таким образом:

$$\ln [f_0 \tau] = \frac{m H_c}{k T}; \quad (7)$$

$$m = m_0 \left(1 - \frac{T}{\theta}\right)^{1/3}; \quad (8)$$

$$H_c = H_{c,0} \left(1 - \frac{T}{\theta}\right)^{1/3}; \quad (9)$$

$$\lg [f_0 \tau] = \alpha m_0 \left(1 - \frac{T}{\theta}\right)^{2/3}. \quad (10)$$

Полагая распределение кластеров по αm_0 равномерным (m_0 — магнитный момент частицы при $T = 0$), получим при постоянной температуре T равномерное распределение по $\lg [f_0 \tau]$, которое подтверждается опытом [12].

Если время релаксации τ меньше 10^{-2} с (характерного времени измерения магнитной восприимчивости), то восприимчивость системы частиц в случае отсутствия взаимодействия между кластерами может быть представлена следующим образом:

$$\chi \sim \frac{N \langle m^2 \rangle}{T}, \quad (11)$$

$$\chi = \frac{A \left(1 - \frac{T}{\theta}\right)^{1/3}}{T}, \quad (12)$$

где N — число кластеров, вовлеченных в процесс намагничивания: $N \sim 1/B(T) \sim 1/m(T)$, $\chi \sim m \sim \left(1 - \frac{T}{\theta}\right)^{1/3}$ [10], $\langle m^2 \rangle$ — среднее значение квадрата магнитных моментов кластеров.

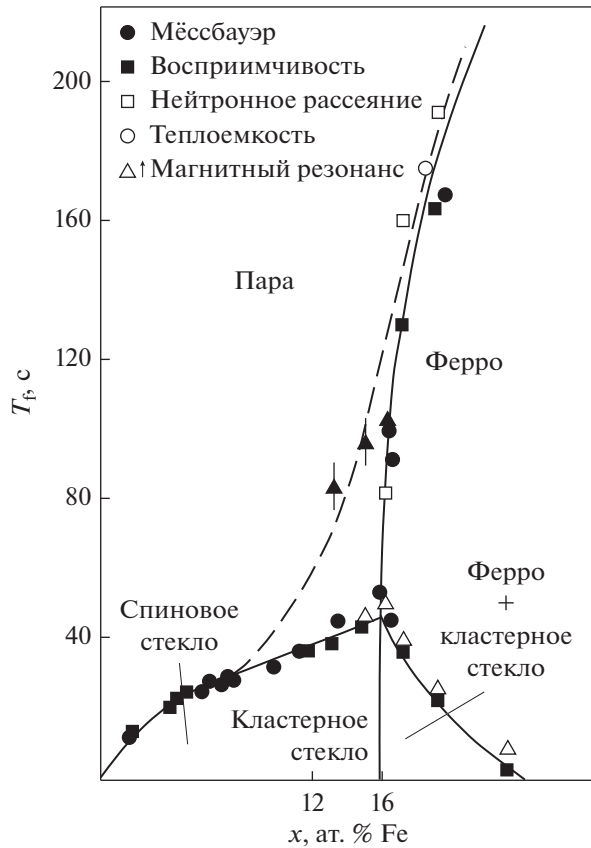


Рис. 1. Экспериментальная магнитная фазовая диаграмма сплава AuFe [11].

Соотношение (12) справедливо при $\tau < 10^{-2}$ с ($\lg[f_0\tau] < 11$). В противном случае определенная часть магнитных моментов не будет успевать реагировать на внешнее поле, что приведет к уменьшению магнитной восприимчивости.

Рассмотрим зависимость времени релаксации от температуры для кластера с максимальным значением αm_0 :

$$x_1 = \lg[f_0\tau_1] = \alpha m_0 \frac{\left(1 - \frac{T}{\theta}\right)^{2/3}}{T}. \quad (13)$$

При температуре $T + \Delta T$:

$$\begin{aligned} x_2 = \lg[f_0\tau_2] &= \alpha m_0 \frac{\left(1 - \frac{T + \Delta T}{\theta}\right)^{2/3}}{T + \Delta T} = \\ &= \alpha m_0 \left(\frac{\left(1 - \frac{T}{\theta}\right)^{2/3}}{T} + \frac{(T - 3\theta)\Delta T}{3T^2\theta\left(1 - \frac{T}{\theta}\right)^{1/3}} \right). \end{aligned} \quad (14)$$

Таким образом,

$$\Delta x = \alpha m_0 \frac{(T - 3\theta)\Delta T}{3T^2\theta\left(1 - \frac{T}{\theta}\right)^{1/3}}, \quad (15)$$

$$x_2(T_2) - x_1(T_1) = \alpha m_0 \left(\frac{\left(1 - \frac{T_2}{\theta}\right)^{2/3}}{T_2} - \frac{\left(1 - \frac{T_1}{\theta}\right)^{2/3}}{T_1} \right). \quad (16)$$

Если при температуре T_1 максимальное время релаксации было 10^{-2} с, то

$$\alpha m_0 \frac{\left(1 - \frac{T_1}{\theta}\right)^{2/3}}{T_1} = 11. \quad (17)$$

Обратимся к хорошо известной зависимости точки Кюри от концентрации железа в сплаве AuFe при низких температурах (рис. 1) [11]. Очевидно, что концентрация частиц Fe $p = 0.16$ соответствует концентрационному фазовому переходу для ГЦК-решетки частиц Au ($p_c = 2/z = 0.17$). В то же время в области $0.16 < p < 0.24$ при низких температурах обнаруживаются элементы кластерного стекла, характерные для концентрационного фазового перехода ОЦК-решетки частиц Fe ($p_c = 2/z = 0.25$). Это обстоятельство отражает конкуренцию ОЦК- и ГЦК-решеток при уменьшении концентрации частиц Fe.

Использование полученных соотношений возможно при условии известных из экспериментальных данных температур T_1 и θ . В качестве примера рассмотрим полученную экспериментально зависимость магнитной восприимчивости от температуры для сплава AuFe с различной концентрацией железа [12] (рис. 2).

Как следует из рис. 2, при концентрации Fe $p = 0.08$ максимальная восприимчивость соответствует температуре $T_1 = 30$ К. Парамагнитная точка Кюри для железа с концентрацией 0.08 составляет приблизительно $\theta = 90$ К. Будем считать, что минимальным временем релаксации $\tau \approx 10^{-13}$ с обладают изолированные ионы железа.

В этом случае, как следует из уравнений (16) и (17):

$$\begin{aligned} x_2(T_2) - x_1(T_1) &= \\ &= \frac{11T_1}{\left(1 - \frac{T_1}{\theta}\right)^{2/3}} \left(\frac{\left(1 - \frac{T_2}{\theta}\right)^{2/3}}{T_2} - \frac{\left(1 - \frac{T_1}{\theta}\right)^{2/3}}{T_1} \right). \end{aligned} \quad (18)$$

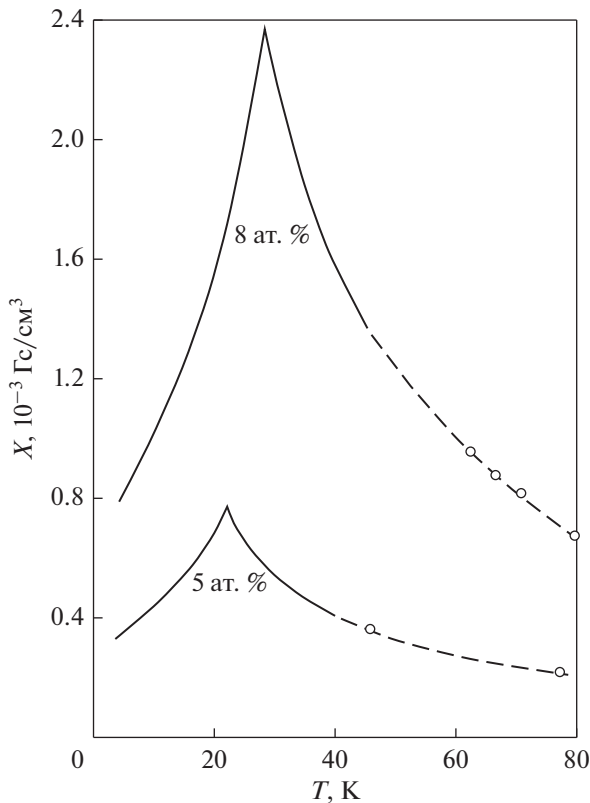


Рис. 2. Низкополевая магнитная восприимчивость $\chi(T)$ сплавов AuFe с концентрацией железа 5 и 8% [12].

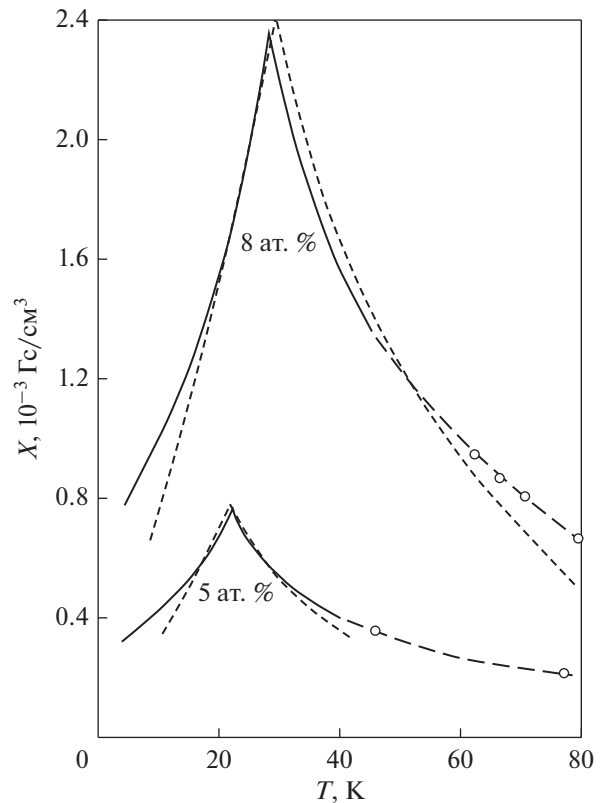


Рис. 3. Графики зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ сплава AuFe с концентрацией железа 5 и 8%. Сплошная линия – экспериментальные данные [12], пунктирная линия – результаты расчета.

В качестве примера рассмотрим случай при $T < T_1$. Пусть $T = T_2 = 20$ К, $T_1 = 30$ К, $\theta = 90$ К:

$$x_2(T_2) - x_1(T_1) = \lg[f_0\tau_2] - \lg[f_0\tau_1] = 7.29. \quad (19)$$

Таким образом, в создании магнитного момента не примут участие кластеры, для которых время релаксации определяется соотношением:

$$11 \leq \lg[f_0\tau] \leq 18.29. \quad (20)$$

Их число составляет:

$$\bar{N} = N \frac{7.29}{18.29} = 0.4N. \quad (21)$$

Соответственно магнитная восприимчивость при $T_2 = 20$ К должна составлять 0.6 от максимального значения 2.4, т.е. приблизительно 1.44, что согласуется с данными, представленными на графике.

При $T > T_1$:

$$\frac{\chi_2(T)}{\chi_1(T_1)} = \frac{T_1}{T} \left(\frac{1 - \frac{T}{\theta}}{1 - \frac{T_1}{\theta}} \right)^{1/3}. \quad (22)$$

Полагая $T_1 = 30$ К и $\chi_1(T_1) = 2.4$, можно построить зависимость восприимчивости от температуры $\chi(T)$ при $T > 30$ К.

Соответственно, при $T < 30$ К отношение $\frac{\chi_2(T_2)}{\chi_1(T_1)}$ определяется долей кластеров, имеющих $\tau \approx 10^{-2}$ с.

Таким образом, используя формулы с (16) по (20), можно построить график зависимости $\chi(T)$ для концентрации железа 8% (рис. 3). Результаты расчета хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными в статье [12].

В случае сплава AuFe с концентрацией железа $p = 0.05$ температура, соответствующая максимальной восприимчивости может быть получена из следующих соображений:

$$\alpha m_0 \sim \frac{1}{p_c - p}, \quad \text{при } p_c > p, \quad (23)$$

$$\frac{(\alpha m_0)_1}{(\alpha m_0)_2} = \frac{p_c - p_2}{p_c - p_1}, \quad (24)$$

$$\lg[f_0\tau] = 11. \quad (25)$$

Таким образом, используя формулы (13), (23)–(25), найдем температуру T_2 из соотношения:

$$1 = \frac{p_c - p_2}{p_c - p_1} \frac{\left(1 - \frac{T_1}{\theta_1}\right)^{2/3}}{T_1} \frac{T_2}{\left(1 - \frac{T_2}{\theta_2}\right)^{2/3}}, \quad (26)$$

где $T_1 = 30$ К, $\theta_1 = 90$ К, $\theta_2 = 56$ К, $p_c = \frac{2}{12}$,
 $p_1 = 0.08$, $p_2 = 0.05$.

Из формулы (26) следует, что $T_2 = 21$ К. Полученный результат согласуется с экспериментальными данными (см. рис. 2).

В соответствии с формулами (8), (23)–(26), для определения магнитной восприимчивости при $p = 0.05$ воспользуемся следующим соотношением:

$$\chi_2 = \chi_1 \frac{(p_c - p_1)^2 \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^2}{(p_c - p_2)^2} \frac{T_1}{T_2} \frac{\left(1 - \frac{T_2}{\theta_2}\right)^{1/3}}{\left(1 - \frac{T_1}{\theta_1}\right)^{1/3}} = 0.72, \quad (27)$$

где $\chi_1 = 2.4$.

Для концентрации $p = 0.05$ график зависимости $\chi(T)$ представлен на рис. 2 пунктирной линией.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании проведенных расчетов можно утверждать:

1. Поведение магнитной восприимчивости сплава AuFe в интервале концентраций от 5 до 8% удовлетворяет предположению о существенном влиянии прямого обмена на магнитное упорядочение в кластерах. На этом интервале концентраций реализуется упорядочение типа кластерного стекла с размером кластеров $\sim \frac{1}{p_c - p}$;

2. Как следует из формулы (1), критическая концентрация для ОЦК-решетки, характерной для железа, равна $p_c = 0.25$. В то же время для ГЦК-решетки золота $p_c = 0.17$. Постепенное разбавление железа золотом приводит к конкуренции ОЦК- и ГЦК-решеток, что отражается на зависимости точки Кюри от концентрации железа и приводит к появлению кластерного стекла при концентрации ниже 0.25.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Keim N.C., Paulsen J.D., Zeravcic Z., Sastry S., Nagel S.R. Memory formation in matter // Rev. Mod. Phys. 2019. V. 91. P. 035002.
2. Morgan I.L., Avinery R., Rahamim G., Beck R., Saleh O.A. Glassy Dynamics and Memory Effects in an Intrinsically Disordered Protein Construct // Phys. Rev. Lett. 2020. V. 125. P. 058001.
3. Kumar R., Sharma J., Iyer K., Sampathkumaran E. Re-entrant spin-glass and transport behavior of Gd_4PtAl , a compound with three sites for Gd // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 490. P. 165515.
4. Binder K. Spin Glasses: Experimental Facts, Theoretical Concepts, and Open Questions // Review of Modern Phys. 1986. V. 58(4). P. 801–976.
5. Доценко В.С. Физика спин-стекольного состояния // Успехи физ. наук. 1993. Т. 163. № 6. С. 1–37.
6. Коренблит И.Я., Шендер Е.Ф. Спиновые стекла и неэргодичность // Успехи физических наук. 1989. Т. 157. № 2. С. 267–310.
7. Белоكونь В.И., Дьяченко О.И., Лапенков Р.В. Влияние диффузии на возникновение перколяционного кластера в магнетиках с прямым обменом // ФММ. 2021. Т. 122. С. 1257–1260.
8. Belokon V., Lapenkov R., Chibiriak E., Dyachenko O. Oguchis Magnetic susceptibility of systems with different types of interactions: The random interaction fields method // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 512. P. 167051.
9. Иудин Д.И. Фракталы: от простого к сложному. Н. Новгород: ННГАСУ. 2012. С. 200.
10. Белоكونь В.И., Дьяченко О.И., Лапенков Р.В., Чибиряк Е.В. Многообразие видов магнитного упорядочения: метод случайных полей обменного взаимодействия // ФММ. 2020. Т. 121. С. 802–806.
11. Hagiwara M., Nagata K. Magnetism and Magnetic Interaction in a Complex Oxide Glass System Containing Deposited Clusters of Magnetite at the Superparamagnetic State // J. Phys. Soc. Japan. 1998. V. 67. P. 3590–3600.
12. Cannella V., Mydosh J.A. Magnetic ordering in gold-iron alloys // Phys. Rev. B-Solid State. 1972. V. 6. P. 4220.
13. Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука. 1971. 1032 с.
14. Петраковский Г.А. Спиновые стекла // Соросовский образовательный журн. 2001. Т. 7. № 9.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 543.429.3

НЕТРИВИАЛЬНЫЕ ФОРМЫ МЁССБАУЭРОВСКИХ СПЕКТРОВ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ С РАЗНЫМИ ФОРМАМИ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИИ

© 2023 г. М. А. Чув*

Физико-технологический институт РАН им. К.А. Валиева, Нахимовский просп., 36-1, Москва, 117218 Россия

*e-mail: m_a_chuev@mail.ru

Поступила в редакцию 28.09.2022 г.

После доработки 08.11.2022 г.

Принята к публикации 10.11.2022 г.

Рассмотрены континуальные и квантово-механические модели магнитной динамики системы ферромагнитных наночастиц для разных типов магнитной анизотропии, а также соответствующая теория для описания мёссбауэровских спектров таких материалов. Расчеты спектров в этих моделях демонстрируют разнообразные формы магнитной сверхтонкой структуры в процессе эволюции спектров поглощения наночастиц от хорошо разрешенной магнитной сверхтонкой структуры (секстет линий для ядер ^{57}Fe) при низких температурах к одиночной линии или пятиступенчатому пьедесталу — при высоких. Эти модели существенно расширяют методическую базу диагностики магнитных наноматериалов методом мессбауэровской спектроскопии.

Ключевые слова: магнитные наночастицы, магнитная анизотропия, магнитная динамика, мессбауэровская спектроскопия

DOI: 10.31857/S0015323022601453, **EDN:** KRCTYP

ВВЕДЕНИЕ

Системы магнитных наночастиц широко используются в современной нанотехнологии благодаря целому ряду специфических структурных, магнитных и термодинамических свойств, обнаруженных в процессе многолетних фундаментальных исследований. Мёссбауэровская спектроскопия является одним из основных методов исследования таких материалов. При этом высокая чувствительность самого метода определяется тем обстоятельством, что малый размер частиц часто оказывается решающим фактором в реализации весьма разнообразных форм спектров поглощения таких материалов [1]. Основой методических достижений в решении прикладных задач является специфический характер эволюции спектров наночастиц от хорошо разрешенной магнитной сверхтонкой структуры (секстет линий для ядер ^{57}Fe) при низких температурах к одиночной линии (или квадрупольному дублету линий) — при высоких. Такое поведение наблюдали еще 50 лет назад, и оно было интерпретировано в рамках теории ферромагнитных однодоменных частиц, основы которой были заложены Неелем в конце 40-х прошлого века [2]. Практически сразу для описания температурной эволюции мессбауэровских спектров была предложена

простейшая двухуровневая модель релаксации однодоменной частицы с энергией аксиальной магнитной анизотропии [1]:

$$E = -KV \cos^2 \theta, \quad (1)$$

где K — положительная константа магнитной анизотропии, V — объем частицы, θ — угол между вектором однородной намагниченности частицы и осью анизотропии.

В дальнейшем был предложен целый ряд моделей различной степени сложности для описания разнообразных форм мессбауэровских спектров наночастиц разной магнитной природы, ферромагнитных [3–5], антиферромагнитных [6, 7] и ферримагнитных [8] в зависимости от температуры, а также магнитного поля [9]. Однако во всех этих моделях была рассмотрена простейшая форма магнитной анизотропии (1), так что вопрос о влиянии различных форм магнитной анизотропии, широко используемых в магнетизме, до сих пор фактически остался за кадром. Этот недостаток теории наиболее остро проявляется в последнее время, поскольку вектор исследований непрерывно смещается от диагностики самих магнитных частиц к изучению их функционального поведения в различных приложениях [10–12].

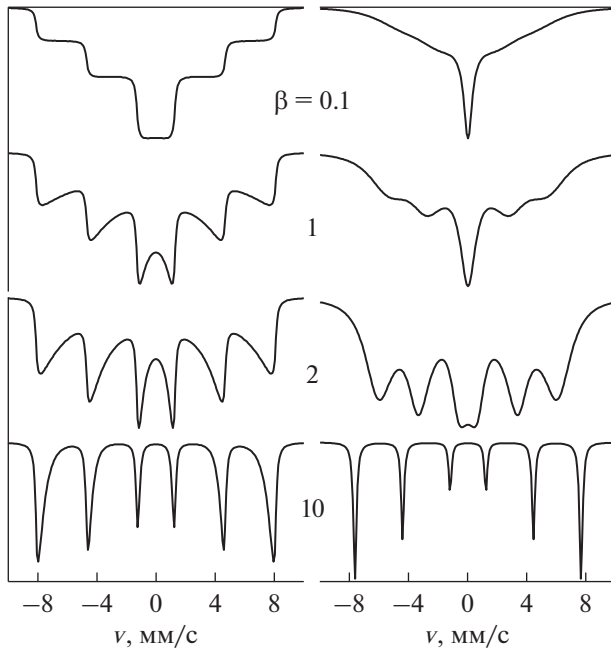


Рис. 1. Спектры поглощения ядер ^{57}Fe в ансамбле одноподоменных частиц с энергией анизотропии (1), рассчитанные в пределе медленной диффузии при $D \leq \Gamma_0$ (слева) и при $D = 10^8 \text{ с}^{-1}$ (справа) для разных значений β . Здесь и далее $H_{\text{hf}}^{(0)} = 500 \text{ кЭ}$.

СПЕКТРЫ ЧАСТИЦ С АКСИАЛЬНОЙ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ (1)

Наиболее адекватной с физической точки зрения моделью для описания магнитной динамики ансамбля ферромагнитных наночастиц с энергией анизотропии (1) является многоуровневая модель [3, 4], которая учитывает температурные возбуждения каждой частицы в виде орбит прецессии однородной намагниченности частицы $\mathbf{M}$ с постоянной энергией $E(\theta)$ в эффективном магнитном поле:

$$\mathbf{H}_{\text{eff}}(\theta) = H_C \cos \theta \mathbf{n}_z, \quad (2)$$

где $\mathbf{n}_z$ — единичный вектор вдоль оси анизотропии и введено критическое поле полного перемагничивания частиц с произвольной ориентацией [13]:

$$H_C = 2K/M_0, \quad (3)$$

M_0 — намагниченность частиц. Критическое поле (3) определяет характерную частоту прецессии в локальных минимумах энергии (1):

$$\Omega_0 = -\gamma H_C, \quad (4)$$

где γ — гиромагнитное отношение.

Наиболее простая ситуация реализуется в режиме медленной релаксации [4], когда скорость

диффузии D вектора $\mathbf{M}$ существенно меньше скорости распада возбужденного состояния ядра:

$$D \ll \Gamma_0, \quad (5)$$

где Γ_0 — ширина уровня возбужденного состояния ядра в частотных единицах. В этом случае релаксация не оказывает существенного влияния на формирование спектров сверхтонкой структуры, а сама форма спектров определяется распределением Гиббса эффективного поля (2) по равновесной заселенности стохастических состояний [4]:

$$W(\theta) = C \sin \theta \exp[-E(\theta)/k_B T], \quad (6)$$

где T — температура, C — нормировочная константа. В этом случае спектр поглощения гамма-кванта с энергией $E = \hbar\omega$ ансамблем хаотически ориентированных частиц сводится к усреднению по распределению эффективного сверхтонкого поля на ядре H_{hf} [4]:

$$\sigma(\omega) = \int_0^1 L(\omega, h_{\text{hf}}) P(h_{\text{hf}}) dh_{\text{hf}}; \quad (7)$$

$$L(\omega, x) = A \sum_{\alpha} \frac{|C_{\alpha}|^2}{(\tilde{\omega} - \omega_{\alpha} x)^2 + \Gamma_0^2/4}; \quad (8)$$

$$P(x) = \exp(-\beta x^2). \quad (9)$$

Здесь $A = \sigma_a \Gamma_0^2/4$, σ_a — эффективная толщина поглотителя, $\alpha = (m_e, m_g)$ нумерует переходы с проекциями спина ядра m_e и m_g на направление $\mathbf{H}_{\text{hf}}$, $\tilde{\omega} = \omega - E_0/\hbar$, E_0 — энергия резонансного перехода. Интенсивности переходов на резонансных частотах $\omega_{\alpha} = (m_e \omega_e - m_g \omega_g) H_{\text{hf}}^{(0)}$ ($H_{\text{hf}}^{(0)}$ — максимальная величина H_{hf} в пределе низких температур) определяются коэффициентами Клебша–Джордана C_{α} , $\beta = KV/k_B T$ — эффективный энергетический барьер. С помощью выражений (1), (7)–(9) можно рассчитать форму спектров поглощения с заданными параметрами.

Типичные расчетные спектры для случая (5) показаны в левой колонке рис. 1 и демонстрируют часто наблюдаемую в эксперименте трансформацию хорошо разрешенного секстета линий при низких температурах к сильно асимметричным линиям с резкими внешними фронтами и сильно размытыми к центру спектра внутренними фронтами при промежуточных температурах (или к комплексу шести перевернутых трамплинов), и наконец, к форме спектра поглощения в виде перевернутого пятиступенчатого пьедестала при высоких температурах [4]. Отметим, что в предельном случае высоких температур, $KV \ll k_B T$, для каждого перехода в интервале частот $\tilde{\omega} \in [0, \omega_{\alpha}(1)]$ выраже-

ние для спектра поглощения сводится к простому выражению:

$$\sigma(\omega) = \pi A \sum_{\alpha} \frac{|C_{\alpha}|^2}{\omega_{\alpha}} \left(1 - \beta \frac{\omega^2}{\omega_{\alpha}^2} \right), \quad (10)$$

которое как раз и описывает нетривиальные формы спектров поглощения в виде комплекса шести трамплинов и пятиступенчатого пьедестала.

В общем случае, когда условие (5) не выполняется и релаксационными переходами между орбитами прецессии вектора $\mathbf{M}$ пренебрегать нельзя, наиболее простой с точки зрения реализации моделью для описания мёссбауэровских спектров является многоуровневая релаксационная модель [3, 4], основанная на квантово-механическом описании однородно намагниченной частицы с полным спином S и $(2S + 1)$ стохастическими состояниями проекции $\hat{S}_z$ в рамках гамильтониана:

$$\hat{H} = -KV\hat{S}_z^2/S^2. \quad (11)$$

Фактически эта модель является квантовым аналогом общей теории релаксации однородной намагниченности статистического ансамбля одноподоменных частиц в магнитном поле [14]. В этом случае спектр поглощения ансамбля хаотически ориентированных частиц описывается следующим выражением [3]:

$$\sigma(\omega) = -\frac{\sigma_a \Gamma_0}{2} \text{Im} \sum_{\alpha} |C_{\alpha}|^2 \langle W | \hat{A}_{\alpha}^{-1}(\omega) | 1 \rangle. \quad (12)$$

Здесь $\langle W |$ и $| 1 \rangle$ – вектор заселенности и единичный столбец стохастических состояний; оператор

$$\hat{A}_{\alpha}(\omega) = \tilde{\omega} + i\Gamma_0/2 - \hat{\omega}_{\alpha} + i\hat{P} \quad (13)$$

определяется диагональной матрицей соответствующего сверхтонкого перехода

$$(\hat{\omega}_{\alpha})_{mm'} = \delta_{mm'} \omega_{\alpha} m / S \quad (14)$$

и трехдиагональной релаксационной матрицей

$$P_{mm\pm 1} = -p_{mm\pm 1} f_{mm\pm 1}, \quad P_{mm} = -P_{mm-1} - P_{mm+1}. \quad (15)$$

Элементы этой матрицы определяются коэффициентом диффузии D :

$$p_{mm+1} = p_{m+1m} = D[S(S+1) - m(m+1)] \quad (16)$$

и энергией анизотропии:

$$f_{ij} = \begin{cases} \exp[-(E_j - E_i)/k_B T], & E_j > E_i \\ 1, & E_j < E_i \end{cases}, \quad (17)$$

$$E_m = -KVm^2/S^2, \quad (18)$$

которая также задает вектор заселенности стохастических состояний:

$$W_m = e^{-E_m/k_B T} / \sum_k e^{-E_k/k_B T}. \quad (19)$$

Отмечу, что в пределе (5) и больших $S \gg 1$ оба набора формул (1), (7)–(9) и (11)–(19) дают идентичный результат.

Типичные спектры, рассчитанные в этой модели, показаны в правой колонке рис. 1. При достаточно низких температурах, когда магнитные моменты частиц “заморожены” в локальных минимумах энергии (1), наблюдается хорошо разрешенный магнитный секстет линий. С повышением температуры существенную роль начинают играть переходы между состояниями, и в случае слабой релаксации секстет линий остается хорошо разрешенным с одинаково уширенными линиями, немного сдвинутыми к центру спектра на величину $p^2/2\omega_{\alpha}$, где $\bar{p} = De^{-KV/k_B T}$ [5]. С дальнейшим повышением температуры, когда скорость релаксационных переходов становится сравнима с ларморовскими частотами прецессии спина ядра в сверхтонком поле, сверхтонкая структура спектра размывается. В пределе высоких температур происходит поочередный коллапс магнитных компонент сверхтонкой структуры для разных α в единичную центральную линию.

АКСИАЛЬНАЯ МАГНИТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ С ДВУМЯ КОНСТАНТАМИ

Рассмотрим ансамбль наночастиц с аксиальной магнитной анизотропией, которая описывается двумя константами K и k_2 :

$$E = -KV \cos^2 \theta (1 + k_2 \cos^2 \theta). \quad (20)$$

В этом случае эффективное магнитное поле, в котором прецессирует вектор $\mathbf{M}$, принимает вид:

$$\mathbf{H}_{\text{eff}}(\theta) = H_C \cos \theta (1 + 2k_2 \cos^2 \theta) \mathbf{n}_z. \quad (21)$$

Из этих выражений видно, что как локальные минимумы энергии (20), так и характер прецессии вектора $\mathbf{M}$ в поле (21) существенным образом зависят от величины второй константы k_2 . В частности, для значений

$$k_2 < -0.5 \quad (22)$$

магнитный момент частицы в локальных минимумах энергии будет отклоняться в соответствии с выражением:

$$\cos^2 \theta = -1/(2k_2). \quad (23)$$

В частности, для $k_2 = -1$ двум локальным минимумам энергии (20) будет соответствовать однородная прецессия вектора $\mathbf{M}$ под углом $\theta = 45^\circ$ к двум направлениям оси анизотропии. Нетрудно догадаться, что как раз в диапазоне значений (22) следует ожидать появления необычных форм мёссбауэровских спектров поглощения.

Что же касается расчета спектра поглощения ансамблем хаотически ориентированных магнит-

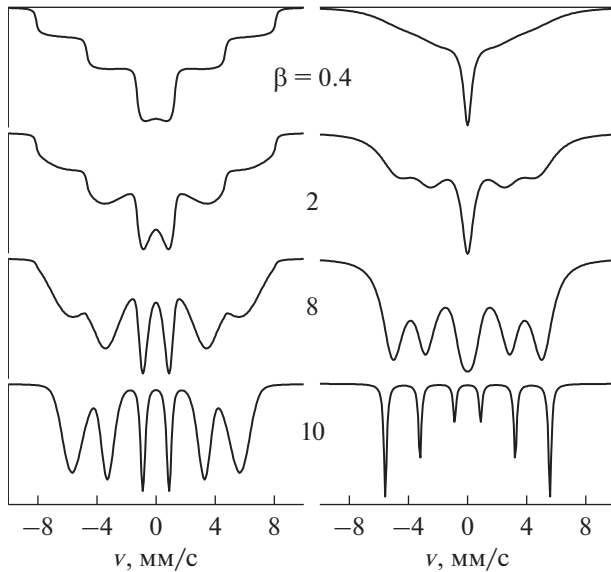


Рис. 2. Спектры поглощения ядер ^{57}Fe в ансамбле однодоменных частиц с энергией анизотропии (20) и $k_2 = -1$, рассчитанные в пределе медленной диффузии при $D \leq \Gamma_0$ (слева) и при $D = 10^8 \text{ с}^{-1}$ (справа) для разных значений β .

ных наночастиц с энергией (20), то в предельном случае медленной релаксации (5) его можно провести по формулам (7) и (8), в которых выражение (9) надо заменить на

$$P(h_{\text{hf}}) = \exp\left[-\beta h_{\text{hf}}^2 (1 + k_2 h_{\text{hf}}^2)\right]. \quad (24)$$

В общем случае для расчета спектров ансамбля наночастиц можно использовать квантово-механическое описание с помощью набора формул (12)–(17) и (19), а выражение (18) заменить на

$$E_m = -KVm^2 (1 + k_2 m^2) / S^2. \quad (25)$$

Типичные спектры, рассчитанные для двух этих случаев при $k_2 = -1$, показаны в левой и правой колонках рис. 2 соответственно. Для расчетов были взяты увеличенные в четыре раза значения β , поскольку энергетический барьер между локальными минимумами энергии (20) с $k_2 = -1$ в четыре раза меньше, чем для энергии (1). Как видно на этом рисунке, форма спектров поглощения для $k_2 = -1$ в предельном случае (5) (левая колонка) существенно поменялась по сравнению с формой спектров для $k_2 = 0$ (рис. 1, левая колонка). Во-первых, спектральные линии при низких температурах существенно уширились, магнитное сверхтонкое расщепление спектров при низких и промежуточных температурах значительно уменьшилось вследствие отклонения магнитных моментов частиц в локальных минимумах энергии в соответствии с (23). При этом максимумы линий

поглощения соответствуют эффективному уменьшению величины сверхтонкого поля $H_{\text{hf}} = H_{\text{hf}}^{(0)} / \sqrt{2}$ в соответствии с усреднением величины магнитного момента на ядре за счет однородной прецессии вектора $\mathbf{M}$ под углом $\theta = 45^\circ$ к оси анизотропии.

Во-вторых, с повышением температуры спектры поглощения приобретают еще одну нетривиальную форму дюн, перевернутых в экспериментальной геометрии на пропускание. В предельном случае высоких температур, $KV \ll k_B T$, в интервале частот $\tilde{\omega} \in [0, \omega_\alpha(1)]$ выражение для спектра поглощения также сводится к довольно простому выражению:

$$\sigma(\omega) = \pi A \sum_{\alpha} \frac{|C_{\alpha}|^2}{\omega_{\alpha}} \left(1 - \beta \frac{\omega^2}{\omega_{\alpha}^2} \left(1 + k_2 \frac{\omega^2}{\omega_{\alpha}^2} \right) \right). \quad (26)$$

Это выражение и описывает нестандартную форму спектров поглощения в виде дюн с максимумами линий поглощения, соответствующих величине

$$H_{\text{hf}} = H_{\text{hf}}^{(0)} / \sqrt{2|k_2|}. \quad (27)$$

В то же время в пределе экстремально высоких температур форма спектра поглощения стремится к пятиступенчатому пьедесталу с исходным магнитным сверхтонким расщеплением, которое соответствует величине сверхтонкого поля $H_{\text{hf}}^{(0)}$, также в соответствии с (26).

В случае, когда условие (5) не выполняется, т.е. скорость релаксационных переходов (коэффициент диффузии D) сравнима или превышает обратное время жизни ядра в возбужденном состоянии (ширину Γ_0), наблюдается температурная эволюция формы спектров (рис. 2, правая колонка), качественно характерная для спектров для $k_2 = 0$ (рис. 1, правая колонка). А единственным и очень существенным различием является уменьшение магнитного сверхтонкого расщепления спектров при низких температурах вследствие отклонения магнитных моментов частиц в локальных минимумах энергии в соответствии с (23). При этом максимумы линий поглощения, которые соответствуют уменьшению величины H_{hf} в (27) в пределе низких температур, с повышением температуры постепенно смещаются к центру спектра за счет релаксационных процессов, стремясь к универсальной релаксационной форме с поочередным коллапсом магнитных компонент сверхтонкой структуры, которая практически не зависит от k_2 .

АКСИАЛЬНАЯ МАГНИТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ С РОМБИЧЕСКИМ ИСКАЖЕНИЕМ

Рассмотрим ансамбль наночастиц с аксиальной магнитной анизотропией с ромбическим искажением, когда главные значения тензора магнитной анизотропии вдоль соответствующих декартовых осей связаны соотношением:

$$K_{xx} < K_{yy} < K_{zz}, \quad (28)$$

а энергию частицы можно записать в следующем виде:

$$E = -KV(\cos^2 \theta + k_{yy} \sin^2 \theta \sin^2 \varphi) = -KV(m_z^2 + k_{yy} m_y^2). \quad (29)$$

Здесь $K = K_{zz} - K_{xx}$, φ – азимутальный угол, m_z и m_y – декартовы компоненты вектора $\mathbf{m} = \mathbf{M}/M_0$,

$$k_{yy} = (K_{yy} - K_{xx})/(K_{zz} - K_{xx}) < 1. \quad (30)$$

Тогда вектор $\mathbf{M}$ будет совершать прецессию в эффективном магнитном поле

$$\mathbf{H}_{\text{ан}} = H_C(k_{yy} m_y \mathbf{n}_y + m_z \mathbf{n}_z), \quad (31)$$

которая определяется уравнением движения:

$$\dot{\mathbf{M}} = \gamma[\mathbf{H}_{\text{ан}} \times \mathbf{M}]. \quad (32)$$

В нашем случае для конкретных расчетов удобно использовать уравнение для одной из компонент:

$$\frac{dm_z}{dt} = 2\gamma M_0 k_{yy} m_x m_y \quad (33)$$

$$\text{или } \frac{dm_x}{dt} = -2\gamma M_0 (1 - k_{yy}) m_z m_y. \quad (34)$$

Траектории движения магнитного момента частицы с заданной энергией E показаны на рис. 3. Отмечу, что вращения вокруг осей x и z имеют разные знаки в соответствии с (33) и (34).

Используя (29), уравнение (32) можно свести к уравнению для одной компоненты:

$$dm_z = \pm \omega_0 \sqrt{F(m_z, E')} dt, \quad (35)$$

где $\omega_0 = 2\gamma M_0 \sqrt{1 - k_{yy}}$, $E' = E/KV$,

$$F(m_z, E') = (m_z^2 + \tilde{E}')(-E' - m_z^2), \quad (36)$$

$$\tilde{E}' = (E' + k_{yy})/(1 - k_{yy}), \quad -1 \leq E' \leq 0.$$

Анализ этих выражений показывает, что существует два типа решений уравнения (35): вращение вокруг оси z в интервале $-1 \leq E' < -k_{yy}$ и вокруг оси x в интервале $-k_{yy} < E' \leq 0$. Уравнение (35) определяет временную зависимость и диапазон изменений продольной компоненты намагниченностей, которые, в свою очередь, определяют тип и характеристики траекторий движения вектора $\mathbf{M}$ в виде нутаций [15], т.е. самосогласо-

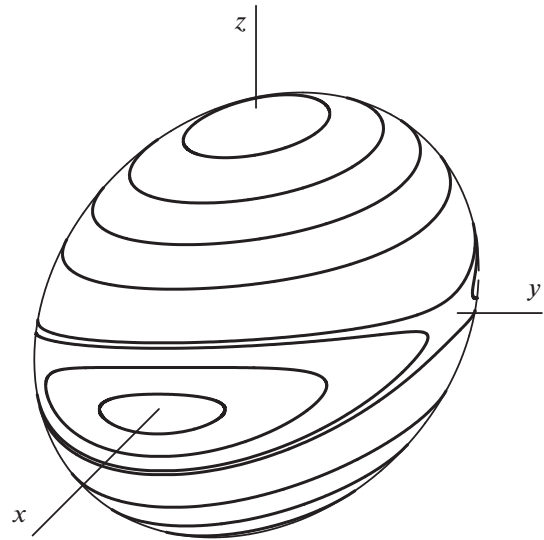


Рис. 3. Траектории прецессии магнитного момента наночастицы с энергией анизотропии (29) и $k_{yy} = 0.1$.

ванной прецессии этого вектора вокруг оси z или x с одновременными колебаниями по полярному углу в диапазоне, заданном параметрами E' и $\tilde{E}'$. Поскольку период высокочастотных нутаций существенно меньше характерных времен в большинстве экспериментальных методик для исследования наночастиц (в частности, в мёссбауэровской спектроскопии), нас будут интересовать средние по периоду нутаций значения компонент вектора $\mathbf{M}$, заданные уравнением (35).

Следуя рутинным процедурам, подробно описанным в [7, 8, 15], и опуская промежуточные выкладки, можно получить выражения для средних значений компонент:

$$\bar{m}_z(E') = \frac{\pi}{2I_1(\gamma)} \sqrt{|E'|}, \quad (37)$$

для заданных значений E в интервале $-1 < E' < -k_{yy}$ и

$$\bar{m}_x(E') = \frac{\pi}{2I_2(\gamma)} \sqrt{|E'| (1 - k_{yy}) / k_{yy}} \quad (38)$$

в интервале $-k_{yy} < E' \leq 0$. Здесь $\gamma = \sqrt{|\tilde{E}'/E'|} \leq 1$ и введены полные эллиптические интегралы первого рода:

$$I_1(\gamma) = \int_{\gamma}^1 \frac{ds}{\sqrt{(s^2 - \gamma^2)(1 - s^2)}}, \quad (39)$$

$$I_2(\gamma) = \int_0^1 \frac{ds}{\sqrt{(s^2 + \gamma^2)(1 - s^2)}}. \quad (40)$$

Для расчета спектров поглощения в предельном случае медленной релаксации (5) воспользу-

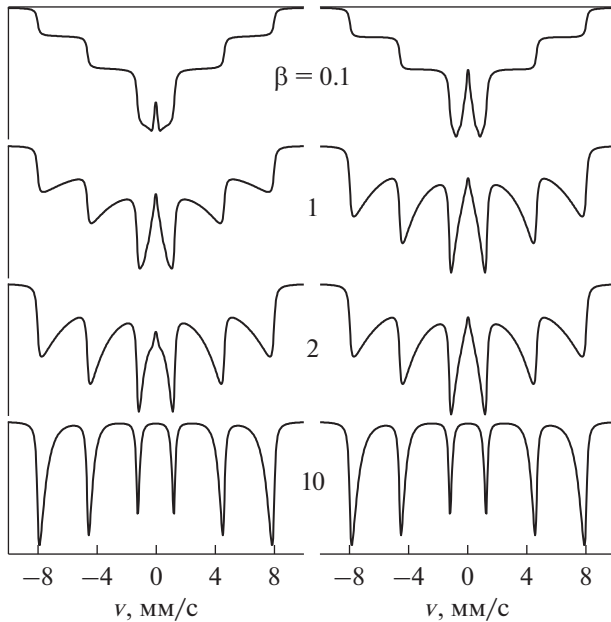


Рис. 4. Спектры поглощения ядер ^{57}Fe в ансамбле однодоменных частиц с энергией анизотропии (29) и $k_{yy} = 0.001$ (слева), 0.01 (справа), рассчитанные в пределе медленной диффузии при $D \ll \Gamma_0$ для разных значений β .

емя результатами работ [7, 8]. В этом случае равновесное состояние ансамбля частиц при заданной температуре T описывается распределением Гиббса по квазистационарным состояниям (нутацонным орбитам вектора $\mathbf{M}$) с заданными значениями E , каждое из которых характеризуется средними значениями компонент намагниченностей $\bar{m}_z(E')$ или $\bar{m}_x(E')$:

$$W(E') = Ce^{-KVE'/k_B T}. \quad (41)$$

Тогда сечение поглощения определяется следующим выражением:

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_a}{2} \left[\int_{-1}^{-k_{yy}} W(E') L[\omega, \bar{m}_z(E')] dE' + \int_{-k_{yy}}^0 W(E') L[\omega, \bar{m}_x(E')] dE' \right], \quad (42)$$

а соответствующие квазистационарным состояниям парциальные спектры поглощения $L(\omega, x)$ определяются лоренцианами (8).

Типичные спектры поглощения ансамбля медленно релаксирующих наночастиц, рассчитанные по формулам (37)–(42), показаны на рис. 4. Отчетливо видно, что наряду с комплексом шести трамплинов при промежуточных температурах и пятиступенчатого пьедестала при высоких температурах появляются характерные провалы в цен-

тральной части спектров поглощения. Этот эффект обусловлен своеобразным “удалением” экваториальных к оси анизотропии прецессионных орбит, которым соответствуют минимальные значения средних по этим траекториям магнитных моментов, которым пропорциональны значения сверхтонкого поля. При этом, чем больше ромбическое искажение, тем больше провал в центральной части спектров поглощения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В общем случае, когда надо учитывать релаксационные переходы между орбитами прецессии вектора $\mathbf{M}$, для расчета мессбауэровских спектров поглощения в случае аксиальной магнитной анизотропии с ромбическим искажением необходимо разработать и реализовать многоуровневую релаксационную модель. Решение этой задачи выходит за рамки этой статьи, но уже сейчас понятно, что такую модель надо разрабатывать в рамках квантово-механического подхода, реализованного в работе [9] для случая наночастиц в магнитном поле. В этом случае возможна ситуация с более чем двумя переходами между соседними состояниями (орбитами прецессии) в отличие от многоуровневых релаксационных моделей, представленных во втором и третьем разделах настоящей статьи.

Все представленные выше модели магнитной динамики и формализм для расчета мессбауэровских спектров наночастиц несложно обобщить на случай наличия градиента электрического поля на ядрах, когда наряду с магнитным сверхтонким взаимодействием необходимо учитывать электрическое квадрупольное сверхтонкое взаимодействие. Но уже сейчас представленные модели существенно расширяют методическую базу диагностики магнитных наноматериалов методом мессбауэровской спектроскопии, поскольку обнаруженные нетривиальные формы спектров поглощения представляют собой отличные ориентиры для проведения анализа экспериментальных спектров.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме FFNN-2022-0019.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chuev M.A., Hesse J. Non-equilibrium magnetism of single-domain particles for characterization of magnetic nanomaterials // In K.B. Tamayo (ed.), Magnetic properties of solids. Nova Science Publishers. N.Y. 2009. 342 p.
2. Néel L. Théorie du trainage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites // Ann. Geophys. 1949. V. 5. P. 99–136.

3. *Jones D.H., Srivastava K.K.P.* Many-state relaxation model for the Mössbauer spectra of superparamagnets // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 34. P. 7542–7548.
4. *Чуев М.А., Черепанов В.М., Поликарпов М.А.* О форме гамма-резонансных спектров медленно релаксирующих наночастиц в магнитном поле // *Письма в ЖЭТФ.* 2010. Т. 92. № 1. С. 21–27.
5. *Chuev M.A.* Multi-level relaxation model for describing the Mössbauer spectra of single-domain particles in the presence of quadrupolar hyperfine interaction // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2011. V. 23. № 426003. P. 1–11.
6. *Чуев М.А.* О термодинамике антиферромагнитных наночастиц на примере мессбауэровской спектроскопии // *Письма в ЖЭТФ.* 2012. Т. 95. № 6. С. 323–329.
7. *Чуев М.А.* Нутации намагниченностей подрешеток и их роль в формировании мессбауэровских спектров антиферромагнитных наночастиц // *Письма в ЖЭТФ.* 2016. Т. 103. № 3. С. 194–199.
8. *Chuev M.A.* Excitation spectrum of the Néel ensemble of antiferromagnetic nanoparticles as revealed in Mössbauer spectroscopy // *Advances in Condensed Matter Physics.* 2017. V. 2017. № 6209206. P. 1–15.
9. *Чуев М.А.* Многоуровневая релаксационная модель для описания мессбауэровских спектров наночастиц в магнитном поле // *ЖЭТФ.* 2012. Т. 141. № 4. С. 698–722.
10. *Garanina A.S., Naymenko V.A., Nikitin A.A. et al.* Temperature-controlled magnetic nanoparticles hypothermia inhibits primary tumorgrowth and metastases dissemination // *Nanomedicine.* 2020. V. 25. P. 102171.
11. *Nikitin A.A., Yurenya A. Yu., Gabbasov R.R. et al.* Effects of macromolecular crowding on nanoparticle diffusion: new insights from Mössbauer spectroscopy // *J. Phys. Chem. Lett.* 2021. V. 12. P. 6804–6811.
12. *Burmistrov I.A., Veselov M.M., Mikheev A.V. et al.* Permeability of the Composite Magnetic Microcapsules Triggered by a Non-Heating Low-Frequency Magnetic Field // *Pharmaceutics.* 2022. V. 14. № 65. P. 1–18.
13. *Stoner E.C., Wohlfarth E.P.* A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys // *Phil. Trans. Royal Soc. London A.* 1948. V. 240. P. 599–642.
14. *Brown Jr. W.F.* Thermal fluctuations of a single-domain particles // *Phys. Rev.* 1963. V. 130. P. 1677–1686.
15. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* *Механика.* Наука, М.: 1988. 215 с.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 543.429.3

ПОВЕДЕНИЕ ДВУХ МАГНИТНЫХ СОСТОЯНИЙ С ТЕМПЕРАТУРОЙ В “УМНЫХ” АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЯХ

© 2023 г. Ф. Ф. Чаусов^а, А. Л. Ульянов^{а, *}, И. С. Казанцева^а, Л. В. Добышева^а

^аУдмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, ул. Т. Барамзиной, 34, Ижевск, 426067 Россия

*e-mail: lyuka17@mail.ru

Поступила в редакцию 27.09.2022 г.

После доработки 07.11.2022 г.

Принята к публикации 10.11.2022 г.

Соединения нитрилотриметиленфосфоновой кислоты (НТР) с переходными металлами часто используют в качестве ингибиторов коррозии стали. На поверхности стали образуется антикоррозионное покрытие FeNTP. Допирование некоторыми металлами (например, Zn или Cd) намного улучшает антикоррозионные свойства. Несмотря на полную изоструктурность FeNTP, FeZnNTP и FeCdNTP, при допировании происходят существенные изменения свойств: 1) атомы Fe в FeNTP находятся в высокоспиновом (HS) состоянии, тогда как FeZnNTP и FeCdNTP содержат атомы Fe с нулевым спином (LS) (рентгеноэлектронные спектры); 2) различие в квадрупольном расщеплении (мессбауэровская спектроскопия), специфичное для соотношения между HS- и LS-состояниями. Квантовомеханические расчеты системы FeNTP показали два решения, свойства которых совпадали с экспериментально найденными LS- и HS-состояниями для этих систем. В настоящей работе мы проверяем гипотезу о сосуществовании двух состояний. Получены мессбауэровские спектры FeNTP, FeZnNTP и FeCdNTP при различных температурах (77, 300 и 373 K) для изучения возможного теплового перераспределения между двумя магнитными состояниями. Данные свидетельствуют, что при повышении температуры в FeNTP появляется вторая компонента (основное состояние — HS, LS проявляется уже при комнатной и ее доля растет с температурой), в FeZnNTP (основное состояние — LS, HS появляется при 373 K). FeCdNTP имеет только одну LS компоненту при всех исследованных температурах.

Ключевые слова: железо, линейный координационный полимер, антикоррозионные покрытия, мессбауэровская спектроскопия, спиновый переход

DOI: 10.31857/S0015323022601416, EDN: KQQCBB

ВВЕДЕНИЕ

Соединения нитрилотриметиленфосфоновой кислоты (НТР) с переходными металлами часто используют в качестве компонента ингибиторов коррозии стали [1–3]. Повышение эффективности использования ингибиторов является экономически важной проблемой. Для прогресса в этой проблеме необходимо понимание механизма формирования защитных противокоррозионных слоев на поверхности металла при его контакте с водной средой, содержащей производные НТР.

Одной из сфер экономически и технически эффективного применения НТР-содержащих ингибиторов коррозии являются так называемые “умные” защитные покрытия. “Умные” защитные покрытия отличаются от традиционных тем, что взаимодействие НТР-содержащего ингибитора с продуктами коррозии металла и формирование защитного слоя протекает не на всей поверхности металла, а лишь на наиболее подверженных кор-

розии участках [4, 5]. Это позволяет существенно повысить эффективность защиты металла от коррозии, одновременно снижая расход ингибитора и вред, наносимый окружающей среде воздействием ингибитора. Кроме того, “умные” защитные покрытия способны восстанавливать свою сплошность и противокоррозионную эффективность при локальных повреждениях, например, вследствие механических воздействий.

Долгое время механизм формирования противокоррозионных слоев в средах, содержащих НТР и ее комплексы, оставался неизученным [6, 7].

В работе [8] было показано, что при взаимодействии свободной НТР с ионами Fe^{2+} , образующимися при коррозии стали, образуется линейный координационный полимер с формулой $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\mu\{-\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3\}]_n$ (далее — FeNTP). Позднее было показано [9], что при взаимодействии в аналогичных условиях ионов Fe^{2+} и ани-

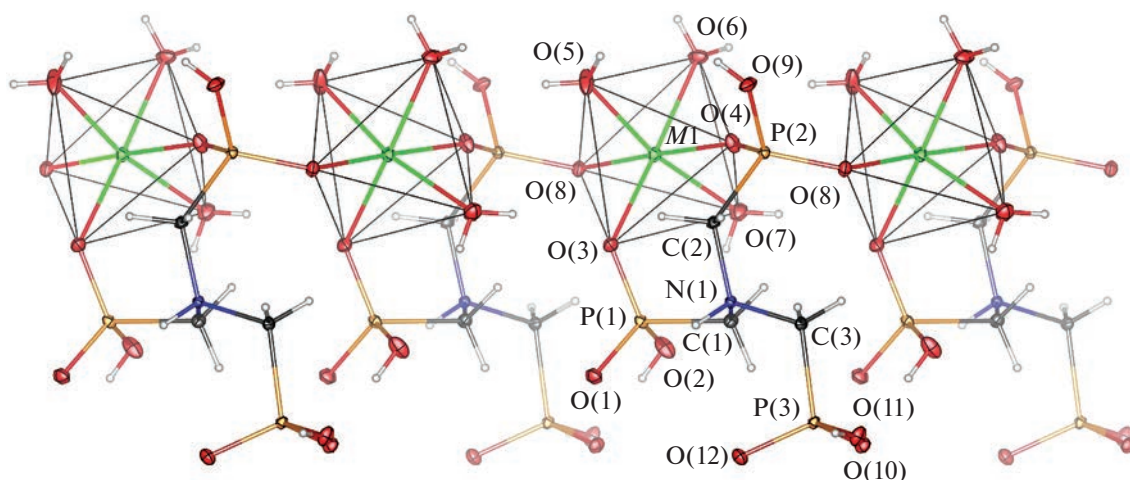
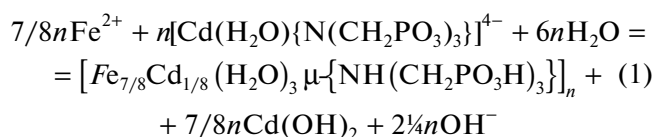


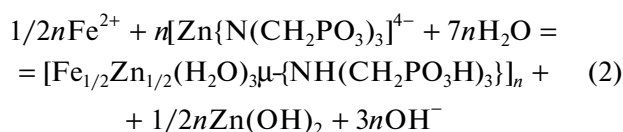
Рис. 1. Структура линейных координационных полимеров FeNTP, FeCdNTP и FeZnNTP по данным [8, 9].

онного комплекса кадмий-NTP с формулой $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]^{4-}$ протекает реакция



с образованием гетерометаллического комплекса $[\text{Fe}_{7/8}\text{Cd}_{1/8}(\text{H}_2\text{O})_3\mu\{-\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3\}]_n$ (далее — FeCdNTP).

При взаимодействии ионов Fe^{2+} и анионного комплекса цинк-NTP с формулой $[\text{Zn}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]^{4-}$ протекает реакция



с образованием гетерометаллического комплекса $[\text{Fe}_{1/2}\text{Zn}_{1/2}(\text{H}_2\text{O})_3\mu\{-\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3\}]_n$ (далее — FeZnNTP). Структура соединений FeNTP, FeCdNTP и FeZnNTP идентична (рис. 1), за исключением замещения части атомов Fe атомами Cd или Zn соответственно [9].

Противокоррозионные свойства NTP-содержащих ингибиторов с добавкой ионов Cd или Zn значительно выше, чем без этих добавок [10]. Таким образом, несмотря на полную изоструктурность FeNTP, FeZnNTP и FeCdNTP, допирование цинком или кадмием приводит к существенному изменению свойств координационного полимера, конечным результатом которого является повышение эффективности формируемого «умного» противокоррозионного покрытия. Обнаружены [11] следующие отличия в электронной структуре FeNTP и FeCdNTP: (i) атомы Fe в составе FeNTP находятся в высокоспиновом (HS)

состоянии, тогда как FeCdNTP и FeZnNTP содержат атомы Fe в низкоспиновом (LS) состоянии (получено из рентгеновских фотоэлектронных спектров, РФЭС); (ii) различие в квадрупольном расщеплении (получено с помощью мессбауэровской спектроскопии, МС) также специфично для соотношения между HS- и LS-состояниями; (iii) связи $\text{M}-\text{O}$ в основной полимерной цепи FeNTP носят преимущественно ионный характер, а в FeCdNTP — ковалентный (по данным монокристалльного рентгеноструктурного анализа).

В работе [12] для исследования электронной структуры FeNTP были проведены квантово-механические расчеты бесконечного периодического кристалла с элементарной ячейкой, содержащей 144 атома (из них 4 эквивалентных атома Fe). Было найдено два решения с различной намагниченностью ($M_{\text{Fe}} = 4$ и $0 \mu_B$), различающихся, помимо магнитного момента атомов железа, расстояниями $\text{Fe}-\text{O}$ и характером распределения электронной плотности в координационном окружении атома Fe.

Сравнение результатов расчетов и экспериментов (РФЭС, МС, рентгеноструктурного анализа) показало, что решение с $M_{\text{Fe}} = 4 \mu_B$ по своим свойствам хорошо совпадает с комплексом FeNTP [8], а решение с $M_{\text{Fe}} = 0 \mu_B$ — с гетерометаллическим комплексом FeZnNTP и FeCdNTP [9].

Мы полагаем, что замещение в цепочке координационного полимера одной восьмой части атомов Fe атомами Cd, или половины атомов железа атомами цинка меняет энергетическое соотношение между магнитным и немагнитным состояниями и делает низкоспиновое состояние энергетически предпочтительным. Различие в величине магнитного момента на атомах железа возникает из-за различного заполнения электронных орбиталей, что приводит к изменению меж-

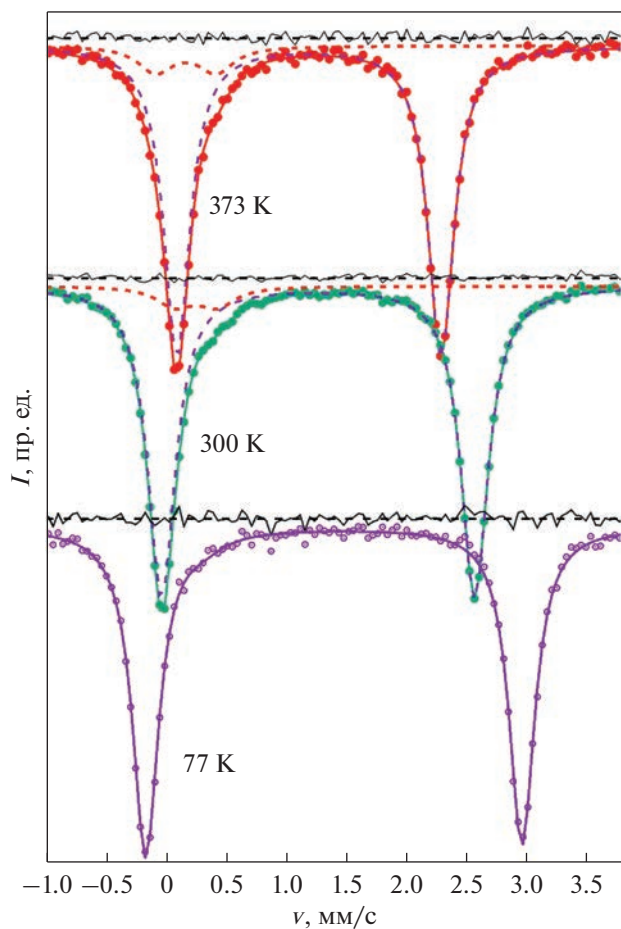


Рис. 2. Мёссбауэровские спектры FeNTP при 77, 300 и 373 К. Штриховыми линиями показано разложение на компоненты, также приведены разностные спектры.

атомных взаимодействий. Это проявляется, в частности, в изменении антикоррозионных свойств.

В настоящей работе исследовано сосуществование и тепловое перераспределение HS- и LS-состояний в образцах FeNTP, FeZnNTP и FeCdNTP с помощью мёссбауэровской спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мёссбауэровские исследования были проведены на спектрометре SM2201DR в режиме постоянных ускорений с источником резонансного γ -излучения Co-57 активностью 35 мКи в матрице Rh. В качестве стандарта для калибровки шкалы спектрометра был использован спектр порошка карбонильного α -Fe, отожженного в течение 2 ч при температуре 527 К, снятый при комнатной температуре. Ширина первой и шестой линий спектра стандартного образца составляла 0.26 мм/с.

Образцы FeNTP, FeZnNTP и FeCdNTP были приготовлены путем равномерного нанесения порошков комплексов, смоченных в спиртовом растворе синтетического клея, на тонкую алюминиевую фольгу с последующей просушкой. Регистрацию спектров FeNTP, FeZnNTP и FeCdNTP проводили при температурах 77, 300 и 373 К. Получение спектров при температуре жидкого азота проводили в криостате, при температуре выше комнатной — в термостате с контролем температуры при помощи хромель-алюмелевой термопары. При более высоких температурах исследование не проводили из-за опасности термического разложения образцов.

Математическая обработка спектров в дискретном представлении проведена методом наименьших квадратов с использованием алгоритма Левенберга—Марквардта.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные мёссбауэровские спектры FeNTP (рис. 2) свидетельствуют о том, что спектр при температуре 77 К может быть хорошо описан одним дублетом с параметром квадрупольного расщепления QS, близким к параметру, найденному в первопринципном расчете для HS состояния. По данным из мёссбауэровской практики (например, [13]) такая величина QS характерна для высокоспинового состояния атомов железа. Однако уже при комнатной температуре появляется соответствующая LS-состоянию компонента, вклад которой возрастает при температуре 373 К. Величина квадрупольного расщепления соответствует найденной для LS-компоненты в расчетах и специфична для низкоспинового состояния железа по данным из мёссбауэровской практики [13]. Обсуждение взаимосвязи величины квадрупольного расщепления и магнитного момента применительно к системе FeNTP проведено нами в работе [12].

Для FeZnNTP (рис. 3) при температуре 77 К основное состояние является низкоспиновым, и мёссбауэровский спектр описывается хорошо одним дублетом. При повышении температуры до 373 К становится существенным вклад HS-компоненты спектра.

Спектр образца FeCdNTP при всех исследованных температурах содержит только одну компоненту, соответствующую LS-состоянию.

На рис. 4 показана температурная зависимость доли атомов железа, находящихся в HS- и LS-состояниях, полученная из мёссбауэровских спектров FeNTP, FeZnNTP и FeCdNTP. Можно отметить, что зависимость удовлетворительно описывается статистическим распределением заселенности HS и LS состояний с различной энергией.

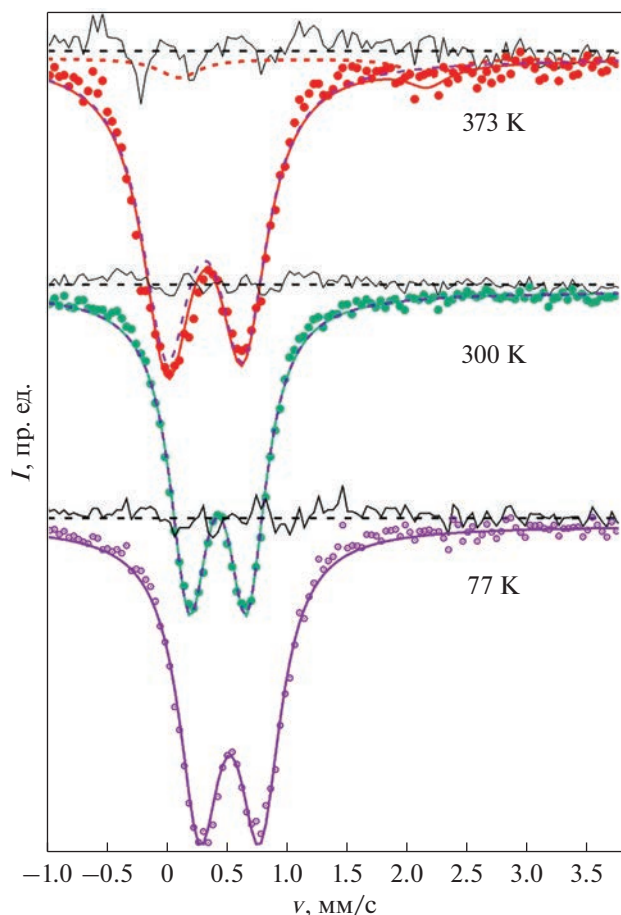


Рис. 3. Мёссбауэровские спектры FeZnNTP при 77, 300 и 373 К. Штриховыми линиями показано разложение на компоненты, также приведены разностные спектры.

Вклад каждой из составляющих спектра при различных температурах приведен в табл. 1.

Используя данные таблицы 1, выполнена оценка потенциального барьера ΔE между HS и LS состояниями по формуле

$$\Delta E = -kT \ln(p_i/p_j),$$

где p_i и p_j — вероятности менее и более заселенного состояний. Для соединения FeNTP основным состоянием является HS, и потенциальный барьер между состояниями составляет около 6.1 кДж/моль, или 0.07 эВ/FeNTP. Для соединений FeZnNTP и FeCdNTP основным состоянием является LS-состояние. Потенциальный барьер между LS и HS состояниями для FeZnNTP составляет около 8.5 кДж/моль (0.09 эВ/FeNTP).

Наличие двух спиновых состояний в органо-металлических системах и переход между ними известны, см., напр., [13], при этом обычно реализуется переход $LS \rightarrow HS$ при повышении температуры, как в системе FeZnNTP.

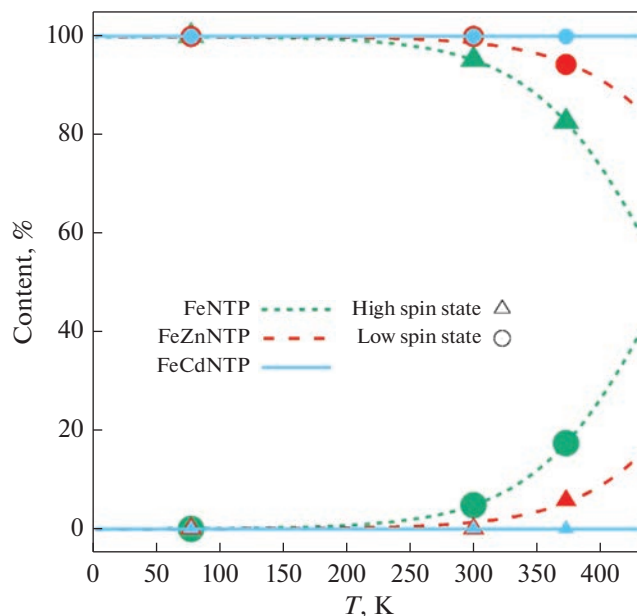


Рис. 4. Вклад состояний HS и LS в мёссбауэровские спектры FeNTP, FeZnNTP и FeCdNTP.

На рис. 5 и 6 показано поведение изомерного сдвига и квадрупольного расщепления с температурой.

Отметим, что при всех температурах изомерный сдвиг и квадрупольное расщепление на ядрах железа близки в трех системах, если рассматривать одинаковые магнитные состояния. Это происходит, так как соединения изоструктурны и отличаются относительно малым допированием (Cd замещает один из 288 атомов элементарной ячейки в FeCdNTP, Zn замещает один из 72 атомов в FeZnNTP), при этом замещающий атом находится далеко от атомов железа ($\sim 7 \text{ \AA}$ по цепочке полимера).

Таблица 1. Вклад составляющих спектров, отвечающих низкоспиновому (LS) и высокоспиновому (HS) состояниям атомов железа

Комплекс	T, K	Вклады, %	
		LS	HS
FeNTP	77	0.0	100.0
	300	4.8	95.2
	373	17.4	82.6
FeZnNTP	77	100.0	0.0
	300	100.0	0.0
	373	94.3	5.7
FeCdNTP	77	100.0	0.0
	300	100.0	0.0
	373	100.0	0.0

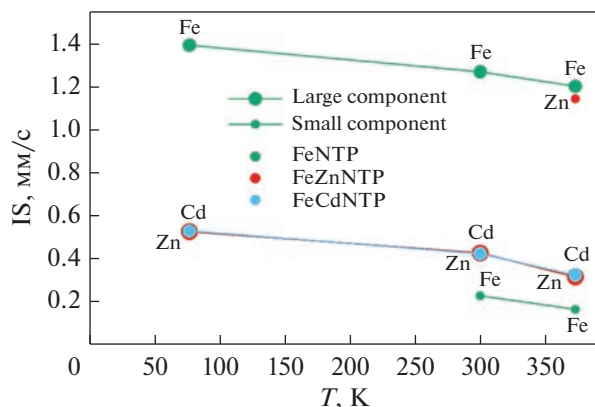


Рис. 5. Температурное поведение изомерного сдвига компонент мёссбауэровских спектров. Обозначения точек Fe, Zn и Cd соответствуют системам FeNTP, FeZnNTP и FeCdNTP.

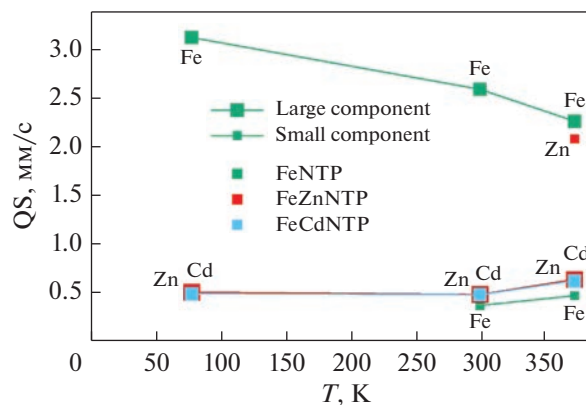


Рис. 6. Температурное поведение квадрупольного расщепления компонент мёссбауэровских спектров FeNTP, FeZnNTP и FeCdNTP.

Проведенные ранее расчеты [12] привели к выводу о существовании в системах FeNTP, FeZnNTP и FeCdNTP двух спиновых состояний, с магнитным моментом атома железа 0 и $4\mu_B$, различающихся распределением электронов по $3d$ -орбиталям атомов железа и величиной полной энергии (табл. 2).

Заполнение орбиталей в HS- и LS-состояниях соответствует ионам Fe^{2+} , при этом изменения квадрупольного расщепления и изомерного сдвига найденных компонент мёссбауэровских спектров при переходе $HS \leftrightarrow LS$ также характерны для HS и LS состояний Fe^{2+} [13].

Сравнение полученных в настоящей работе экспериментальных результатов с результатами расчетов, проведенных в работе [12], позволяет сопоставить теоретически полученное состояние с нулевым магнитным моментом на атоме железа с экспериментально наблюдаемым LS состоянием комплексов FeNTP, FeZnNTP и FeCdNTP. Теоретически рассчитанное состояние с магнитным моментом атома железа $4\mu_B$ соответствует

экспериментально наблюдаемому HS-состоянию комплексов FeNTP и FeZnNTP. В комплексе FeNTP при малых температурах реализуется высокоспиновое состояние; при комнатной температуре в мёссбауэровских спектрах появляется низкоспиновая компонента, и доля ее растет при повышении температуры. FeZnNTP демонстрирует при повышении температуры переход $LS \rightarrow HS$, область сосуществования двух состояний начинается выше комнатной температуры (при 373 K вклад LS состояния менее 6%). Система FeCdNTP при всех исследованных температурах находится в низкоспиновом состоянии.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственные регистрационные номера 121030100002-0 и 121030100003-7). Работа выполнена на оборудовании ЦКП "Центр физических и физико-химических методов анализа и исследования свойств и характеристик поверхностей, наноструктур, материалов и образцов" УдмФИЦ УрО РАН. Расчеты частично выполнены на суперкомпьютере "Уран" ИММ УрО РАН.

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Таблица 2. Результаты расчетов [12]. N – заселенность $Fe3d$ -орбиталей для спиновых состояний $\uparrow/\downarrow$

Величина	HS состояние	LS состояние
Энергия, $Ry/\text{элемент}$	-26948.8158	-26948.6133
M_{Fe}, μ_B	4	0
$\Delta, \text{mm/s}$	2.63	0.47
$N(e_g 3d_{z^2})$	1/0	0/0
$N(e_g 3d_{x^2-y^2})$	1/0	0/0
$N(t_{2g} 3d_{xz})$	1/0.06	1/1
$N(t_{2g} 3d_{xy})$	1/0.27	1/1
$N(t_{2g} 3d_{yz})$	1/0.67	1/1

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuznetsov Yu.I., Mercer A.D., Thomas J.G.N. Organic Inhibitors of Corrosion of Metals // Springer. N.Y. 1996. 284 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1956-4>
2. Demadis K.D., Katarachia S.D., Koutmos M. Crystal growth and characterization of zinc-(amino-tris(methylenephosphonate)) organic-inorganic hybrid networks and their inhibiting effect on metallic corrosion // Inorg. Chem. Commun. 2005. V. 8. P. 254–258. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2004.12.019>

3. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф. Структура ингибитора со-
леотложений и коррозии – тридекагидрата нитрило-
триметилентрифосфонатотинката тетраэтриа // *Кристаллография*. 2014. Т. 59. С. 71–75.
<https://doi.org/10.7868/S0023476113050123>
4. Shchukin D.G. Container-based multifunctional self-
healing polymer coatings // *Polym. Chem.* 2013. V. 4.
P. 4871–4877.
<https://doi.org/10.1039/c3py00082f>
5. Zhang F., Ju P., Pan M., Zhang D., Huang Y., Li G., Li X.
Self-healing mechanisms in smart protective coatings: A
review // *Corros. Sci.* 2018. V. 144. P. 74–88.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.08.005>
6. Кузнецов Ю.И. Современное состояние теории ин-
гибирования коррозии металлов // *Защита метал-*
лов. 2002. Т. 38. С. 122–131.
7. Кузнецов Ю.И. Физико-химические аспекты инги-
бирования коррозии металлов в водных растворах // *Успехи химии*. 2004. Т. 73. P. 79–93.
<https://doi.org/10.1070/RC2004v073n01ABEH000864>
8. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М., Шумилова М.А.,
Александров В.А., Петров В.Г. Синтез, структура и
свойства нитрило-трис(метилефосфонато)-триак-
важелеза(II) $\{Fe[\mu-NH(CH_2PO_3H)_3](H_2O)_3\}$ – ингре-
диента защитных противокоррозионных покрытий
на поверхности стали // *Кристаллография*. 2015.
Т. 60. С. 915–921.
<https://doi.org/10.7868/S0023476115060338>
9. Чаусов Ф.Ф., Сомов Н.В., Закирова Р.М., Алалы-
кин А.А., Решетников С.М., Петров В.Г., Алексан-
дров В.А., Шумилова М.А. Линейные органическо-
неорганические гетерометаллические сополимеры
 $[(Fe, Zn)(H_2O)_3\{NH(CH_2PO_3H)_3\}]_n$ и
 $[(Fe,Cd)(H_2O)_3\{NH(CH_2PO_3H)_3\}]_n$: недостающее
звено механизма ингибирования локальной кор-
розии стали фосфонатами // *Известия РАН, Сер.*
Физическая. 2017. Т. 81. С. 394–396.
<https://doi.org/10.7868/S0367676517030085>
10. Chausov F.F., Kazantseva I.S., Reshetnikov S.M., Lomo-
va N.V., Maratkanova A.N., Somov N.V. Zinc and Cad-
mium Nitritotris(methylenephosphonate)s: A compar-
ative study of different coordination structures for cor-
rosion inhibition of steels in neutral aqueous media // *ChemistrySelect*. 2020. V. 5. P. 13711–13719.
<https://doi.org/10.1002/slct.202003255>
11. Chausov F.F., Lomova N.V., Dobysheva L.V., Somov N.V.,
Ul'yanov A.L., Maratkanova A.N., Kholzakov A.V., Ka-
zantseva I.S. Linear organic/inorganic iron(II) coordi-
nation polymer based on Nitrilo-tris(Methylenephos-
phonic acid): Spin crossover induced by Cd doping // *J. Solid State Chem.* 2020. V. 286. P. 121324.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121324>
12. Dobysheva L.V., Chausov F.F., Lomova N.V. Electronic
structure and chemical bonding in smart anti-corrosion
coatings // *Mater. Today Comm.* 2021. V. 29.
P. 102892.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102892>
13. König E. Nature and dynamics of the spin-state inter-
conversion in metal complexes // *Complex Chemistry.*
Structure and Bonding. 1991. V. 76. P. 51–152. Spring-
er, Berlin, Heidelberg. 1991.
https://doi.org/10.1007/3-540-53499-7_2

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 538.945;538.955

ДИНАМИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ БЛИЗОСТИ В ГИБРИДНЫХ СТРУКТУРАХ СВЕРХПРОВОДНИК/ФЕРРОМАГНИТНЫЙ ДИЭЛЕКТРИК

© 2023 г. Я. В. Туркин^{a, b, *}, Н. Г. Пугач^a, Е. Г. Екомасов^{c, d}, Б. Г. Львов^a

^aНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”,
бул. Покровский, 11, Москва, 101000 Россия

^bКрымский федеральный университет им. В.И. Вернадского,
пр. Академика Вернадского, 4, Симферополь, 295007 Россия

^cБашкирский государственный университет, ул. Заки Валиди, 32, Уфа, 450076 Россия

^dБашкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы,
ул. Октябрьской революции, 3а, Уфа, 450008 Россия

*e-mail: yturkin@hse.ru

Поступила в редакцию 27.09.2022 г.

После доработки 12.11.2022 г.

Принята к публикации 15.11.2022 г.

Теоретически исследуется динамика наведенной намагниченности и спинового тока, возникающих в слое грязного сверхпроводника за счет эффекта близости с ферромагнитным диэлектриком с однородной периодически прецессирующей намагниченностью. Динамика наблюдаемых физических величин описывается в рамках квазиклассического формализма Узаделя–Флоке, позволяющего исследовать воздействие периодического возмущения на неоднородную сверхпроводящую систему. Пространственные распределения и временная эволюция наведенной намагниченности и сверхпроводящего спинового тока внутри слоя сверхпроводника находятся из численных решений системы уравнений Узаделя–Флоке.

Ключевые слова: сверхпроводящая спинтроника, эффект близости, ферромагнитный резонанс

DOI: 10.31857/S0015323022601428, **EDN:** KQRYAE

ВВЕДЕНИЕ

Спиновый перенос в гибридных системах, состоящих из сверхпроводящих и ферромагнитных металлов, активно исследуют на протяжении последнего десятилетия. Такой интерес обусловлен тем, что взаимодействие между сверхпроводимостью и магнетизмом открывает потенциальные возможности создания новых устройств спинтроники, не испытывающих джоулева нагрева при переключении между логическими состояниями.

Одной из центральных проблем сверхпроводящей спинтроники является проблема эффективного инжектирования спинового тока в сверхпроводник [1]. Такое инжектирование можно осуществить, например, при помощи спинового эффекта Зеебека [2], или же при помощи динамического изменения направления намагниченности в соседнем слое металлического [3] или диэлектрического [4] ферромагнитного материала. Последний вариант более предпочтителен, так как позволяет свести к минимуму уже упомянутую проблему джоулева нагрева. Согласно последним экспериментальным исследованиям, взаимодействие спиновых волн со сверхпроводя-

щими корреляциями в гибридных структурах ферромагнитный материал/сверхпроводник приводит как к изменению динамики намагниченности в ферромагнитном слое, так и к появлению нестационарных спиновых токов и наведенной намагниченности в сверхпроводниках [5–7]. Однако механизмы взаимного влияния сверхпроводника и ферромагнетика на динамические свойства друг друга пока еще полностью не поняты. Поэтому разработка теории возникающих триплетных сверхпроводящих корреляций и спиновых волн в гибридных структурах является одной из ключевых задач современной сверхпроводящей спинтроники. Существует множество экспериментальных работ, в которых высказывается ряд возможных объяснений: изменение динамических свойств магнитного слоя: изменение параметра Гильбертова затухания [8], экранирование Мейснера [9], чистые сверхпроводящие спиновые токи триплетных куперовских пар [10] и т.д. Эти возможные механизмы обусловлены разными типами исследуемых структур и геометрий, но в любой гибридной структуре наблюдается устойчивый эффект взаимодействия магнит-

ных волн и сверхпроводящих корреляций, это взаимодействие может проявляться в возникновении нестационарного спинового тока, наведенной намагниченности, а также подавлении параметра порядка внутри сверхпроводящего слоя [11].

Плотность спинового тока на интерфейсе между сверхпроводником и ферромагнитным диэлектриком была вычислена в теоретических работах [4, 6, 12–14]. В них акцент сделан именно на влиянии сверхпроводника на магнетик, а неоднородная спиновая динамика в объеме сверхпроводника не исследуется. Исключением являются недавние работы [15, 16], где исследуется протекание тока через трехслойные структуры, подобные джозефсоновским переходам.

Взаимодействие магнитных колебаний и волн в диэлектрических ферромагнетиках со сверхпроводящими корреляциями играет ключевую роль в физических процессах в сверхпроводящих магнитных кристаллах [17], мезоскопических сверхпроводящих контактах [18], а также в ферромагнитных джозефсоновских переходах [19–23]. В качестве примера можно привести создание искусственных синапсов на основе магнитных джозефсоновских переходов [24–26]. В работе [26] показано, что искусственные синапсы, построенные на базе структурированных ферромагнитных джозефсоновских переходов, образуют новый класс пластичных нейроморфных устройств с пиковым потреблением энергии менее 10^{-11} Дж и рабочими частотами до 100 ГГц.

Задача теоретического описания эффекта близости ферромагнетика и сверхпроводника может быть решена как в микроскопическом [14], так и в квазиклассическом формализме [12, 13]. Оба этих подхода уже нашли множество применений в рассмотрении динамики гибридных сверхпроводящих структур. Квазиклассический формализм с успехом был применен для описания задач, неоднородных в пространстве: возникновения вращающих спиновых моментов, процессов [27], связанных с неоднородным распределением температуры [28] и т.д. Теоретическое исследование динамики произвольных гибридных сверхпроводящих структур при помощи квазиклассического формализма стало возможным благодаря последовательному развитию обобщенной теории граничных условий для квазиклассических функций Грина на границах со слабыми и сильными магнетиками [28–31].

В данной работе мы используем подход, основанный на уравнении Узалея для вычисления нестационарной наведенной намагниченности и спинового тока не только на интерфейсе гибридной структуры сверхпроводник/ферромагнитный диэлектрик, но и внутри сверхпроводящего слоя. Полученные результаты могут быть исполь-

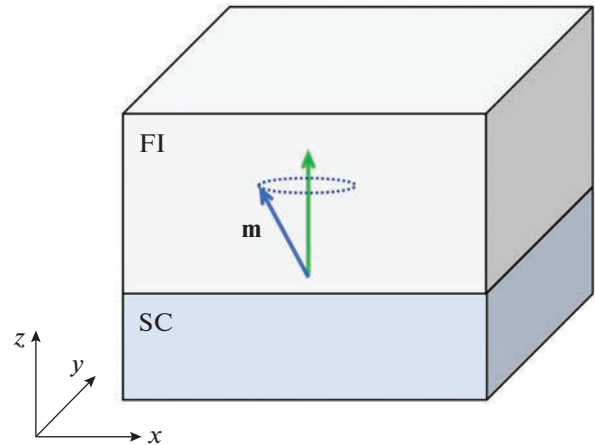


Рис. 1. Схематическое изображение исследуемой структуры, состоящей из слоя сверхпроводника (SC) и ферромагнитного диэлектрика (FI) с однородной прецессирующей намагниченностью, направленной вдоль вектора $\mathbf{m}$.

зованы для разработки и оптимизации устройств сверхпроводящей спинтроники, например, спиновых клапанов [32–37].

МОДЕЛЬ

Рассмотрим двухслойную структуру сверхпроводник/ферромагнитный диэлектрик, изображённую на рис. 1. Однородная намагниченность прецессирует в ферромагнитном слое.

Задача о взаимодействии прецессирующей намагниченности в слое ферромагнитного диэлектрика со сверхпроводящим конденсатом в соседнем слое металла, вообще говоря, является динамической и должна решаться при помощи нестационарного уравнения Узалея [38]:

$$i\hbar\{\tilde{\rho}_4\partial_t, \tilde{g}\}_t - i\hbar D\partial_z(\tilde{g} \circ \partial_z \tilde{g}) = -i[\tilde{\Delta}(t), \tilde{g}]_t, \quad (1)$$

где $\tilde{g}(t_1, t_2)$ — двухвременная квазиклассическая функция Грина в пространстве Намбу-спин-Келдыша, $\tilde{\Delta}(t)$ — нестационарный сверхпроводящий параметр порядка, D — коэффициент диффузии, $\tilde{\rho}_4 = \sigma_0 \otimes \sigma_x \otimes i\sigma_y$ — вспомогательная матрица в пространстве Намбу-спин-Келдыша, образующаяся внешним умножением матриц Паули σ_x , σ_y и единичной матрицы σ_0 ; $\circ$ — оператор свертки по времени, $\{, \}_t$ и $[,]_t$ — коммутатор и антикоммутатор, при раскрытии которых необходимо также произвести свертку по временным переменным;

$$[f, g]_t = f(t_1)g(t_1, t_2) - g(t_1, t_2)f(t_2).$$

Здесь и далее опустим зависимость квазиклассической функции Грина от координаты z для краткости изложения. Используя тот факт, что намагниченность прецессирует периодически, задача

может быть сведена к решению стационарных уравнений в частотной области. Переход в частотную область можно осуществить при помощи так называемого преобразования Флоке–Вигнера [38, 39]. Идея этого преобразования заключается в разложении смешанного представления [16] в ряд Фурье по суммарной временной переменной $t = (t_1 + t_2)/2$. Очевидно, что такое разложение возможно, если разлагаемая функция периодична по суммарной временной переменной:

$$f(\omega, t + T) = f(\omega, t), \quad (2)$$

где T – период внешнего воздействия, ω – частота, получающаяся при переходе к смешанному представлению:

$$f(\omega, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \exp[i\omega\tau] f(t + \tau/2, t - \tau/2), \quad (3)$$

где $\tau = t_1 - t_2$ – разностная временная переменная. Таким образом, формула преобразования Флоке–Вигнера выглядит следующим образом:

$$f_n(\omega) = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} dt \exp[in\Omega t] f(\omega, t), \quad (4)$$

где $\Omega = 2\pi/T$ – частота внешнего воздействия, n – номер фурье-гармоники. Применяя последовательно (3) и (4) к нестационарному уравнению Узалея (1), получаем уравнение Узалея–Флоке:

$$\begin{aligned} & i \left\{ \frac{n\hbar\Omega}{2} \tilde{\rho}_4, \tilde{g}_n(\omega) \right\} + i [\hbar\omega \tilde{\rho}_4, \tilde{g}_n(\omega)] = \\ & = -\hbar D \partial_z (\tilde{g} \circ \partial_z \tilde{g})_n(\omega) - i (\tilde{\Delta}(t_1) \tilde{g}(t_1, t_2))_n(\omega) + \\ & + i (\tilde{g}(t_1, t_2) \tilde{\Delta}(t_2))_n(\omega). \end{aligned} \quad (5)$$

Уравнение (5) является уже стационарной задачей, которая может быть решена численно. Будем считать, что температура сверхпроводящего слоя значительно ниже температуры сверхпроводящего фазового перехода. Уравнение (5) должно быть дополнено граничными условиями, условием нормировки и уравнением для сверхпроводящего параметра порядка.

Нестационарные граничные условия на интерфейсе между ферромагнитным диэлектриком могут быть записаны в адиабатическом приближении $\hbar\Omega \ll \Delta$ [12, 13, 32]:

$$\tilde{g} \circ \partial_z \tilde{g} = i K_{\text{ex}} [\tilde{m}(t), \tilde{g}]_t, \quad (6)$$

где K_{ex} – скалярный коэффициент, пропорциональный величине обменного взаимодействия между сверхпроводником и ферромагнитным диэлектриком, $\tilde{m}(t)$ – матрица намагниченности в пространстве Намбу-спин-Келдыша [31].

Решая численно уравнение Флоке–Узалея (5) с учетом граничных условий (6) и условий нормировки [38], получаем значения Фурье гармо-

ник квазиклассических функций Грина в зависимости от координаты и частоты. Используя полученные результаты, можно вычислить нестационарные распределения наведенной намагниченности и спинового тока внутри сверхпроводника:

$$\mathbf{M}_n = \frac{\hbar g \mu_B N_0}{8} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \text{Tr} [\hat{\sigma} \hat{g}_n^K(\omega)], \quad (7)$$

$$\mathbf{j}_n^s = \frac{\hbar^2 N_0 D}{8} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \text{Tr} [\hat{\rho}_4 \hat{\sigma} (\tilde{g} \circ \partial_z \tilde{g})_n^K(\omega)], \quad (8)$$

где $\hat{\sigma}$ – оператор спина в Намбу-спиновом пространстве, $\hat{g}_n^K(\omega)$ – Флоке-представление келдышевской компоненты квазиклассической функции Грина в Намбу-спиновом пространстве [31].

После вычисления коэффициентов Фурье (7) и (8), наблюдаемые могут быть вычислены в виде рядов Фурье:

$$\mathbf{M}(t) = \sum_n \mathbf{M}_n \exp[-in\Omega t], \quad (9)$$

$$\mathbf{j}_z^s = \sum_n \mathbf{j}_{n,z}^s \exp[-in\Omega t]. \quad (10)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследуемая структура изображена на рис. 1. Сверхпроводящий слой алюминия толщиной L граничит со слоем ферромагнитного диэлектрика, интерфейс между сверхпроводником и диэлектриком находится в точке с координатой $z = L$. Внутри магнитного диэлектрика намагниченность считается однородной и прецессирует с циклической частотой Ω . Направление оси прецессии намагниченности ферромагнитного диэлектрика совпадает с направлением оси z , которая перпендикулярна плоскости слоев, а нестационарные компоненты вектора намагниченности x и y параллельны интерфейсу. Толщина сверхпроводника равна $L = 4\xi$. Исходный набор параметров для численных расчетов соответствует алюминию [11]: $T_c = 1.2$ К, $D = 8.89 \times 10^{-3}$ м²/с, $E_F = 11.2$ эВ, $\Delta^{(0)} = 1.76 k_B T_c$, $K_{\text{ex}} = 1.8897 \times 10^8$. В качестве магнитного диэлектрика может выступать железо-иттриевый гранат, для которого выполняется условие адиабатичности $\hbar\Omega \ll \Delta$: $\Delta/\hbar\Omega \approx 30-40$. Длина когерентности определяется из следующего соотношения:

$$\xi = \sqrt{\frac{\hbar D}{2\pi k_B T_c}}, \quad (11)$$

где k_B – постоянная Больцмана. При заданных параметрах $\xi \approx 93$ нм. Коэффициент диффузии был выбран таким образом, чтобы выполнялось условие грязного предела: $l \ll \xi$, где l – длина свободного пробега.

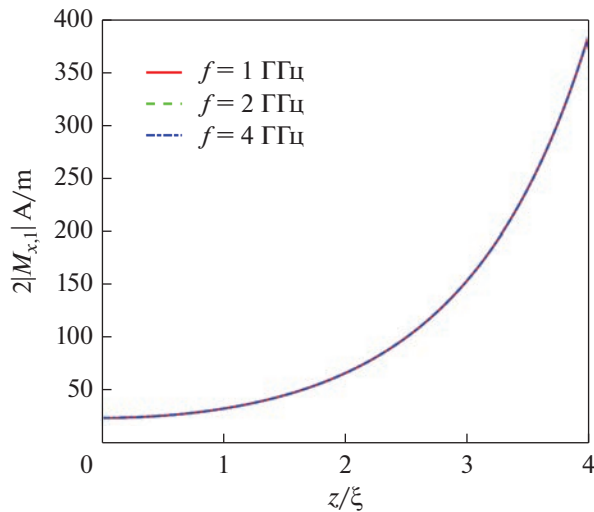


Рис. 2. Распределение удвоенного модуля коэффициента Фурье наведенной намагниченности параллельной интерфейсу.

На рис. 2 приведены зависимости удвоенного модуля коэффициента Фурье наведенной намагниченности, параллельной интерфейсу, в зависимости от положения внутри слоя сверхпроводника. Удвоенный модуль фурье-коэффициента является амплитудой колебаний, поэтому его удобно использовать для оценки величины наведенной намагниченности и инжектированного спинового тока.

Графики для модуля фурье-коэффициента наведенной намагниченности при разных частотах прецессии намагниченности ферромагнитного диэлектрика совпадают. Наложение этих кривых можно объяснить тем фактом, что проекция вектора намагниченности в ферромагнитном диэлектрике не зависит от частоты в рамках данного приближения. Однако с ростом частоты прецессии следует ожидать более сложной зависимости для индуцированной намагниченности на интерфейсе, так как при повышении частоты прецессии или при уменьшении сверхпроводящего параметра порядка, энергия однородной моды намагниченности $\hbar\Omega$ приближается к энергии сверхпроводящей щели Δ и сверхпроводимость на интерфейсе начинает активно подавляться. Более того, в случае высоких частот прецессии намагниченности необходимо получить более точное выражение для граничных условий, которое учитывает неадиабатические эффекты подавления сверхпроводящего параметра порядка и генерации квазичастиц. Рассмотрение подобных явлений выходит за рамки данной работы. Стационарная наведенная намагниченность вдоль оси oz , генерируемая постоянной компонентой намагниченности в ферромагнитном диэлектрике, исследована в [11] и здесь не приводится.

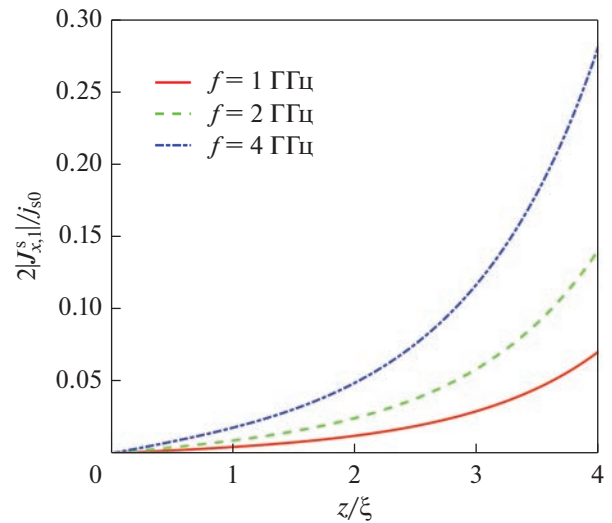


Рис. 3. Распределение удвоенного модуля коэффициента Фурье спинового тока внутри сверхпроводника при разных значениях частоты прецессии намагниченности ферромагнитного диэлектрика.

Из рис. 2 видно, что наведенная намагниченность уменьшается по мере удаления от интерфейса сверхпроводник/ферромагнетик. Это объясняется убыванием плотности триплетных сверхпроводящих корреляций, концентрация которых максимальна на интерфейсе, так как там происходит их конверсия из синглетных корреляций. Возникновение наведенной намагниченности было впервые описано в работе [40]. Там было показано, что в результате эффекта близости сверхпроводящие корреляции проникают в ферромагнетик таким образом, что вблизи границы с ним формируется эффективная намагниченность, коллинеарная намагниченности ферромагнетика. Однако полный магнитный момент куперовских пар, усредненный на масштабе много большей длины когерентности, включающем границу, может остаться равным нулю. Длина когерентности куперовской пары довольно велика, и электроны, находящиеся внутри сверхпроводника, могут образовывать пары с электронами, которые проникают в приграничную область ферромагнетика. Суммарный спин таких пар равен нулю, но в слое сверхпроводника появляется наведенная намагниченность [40]. В нашем случае волновые функции электронов в куперовских парах тоже могут проникать в ферромагнитный диэлектрик на конечную малую глубину.

Распределение удвоенного фурье-коэффициента спинового тока в сверхпроводнике изображено на рис. 3. Амплитуды спинового тока нормированы на величину $j_{s0} = (\hbar/2e)j_{e0}$, которая соответствует величине зарядового тока $j_{e0} = 2eN_0D\Delta_0/\xi = 6.262 \times 10^6$ А/см². Зависимость амплитуды спинового тока от координаты внутри сверхпровод-

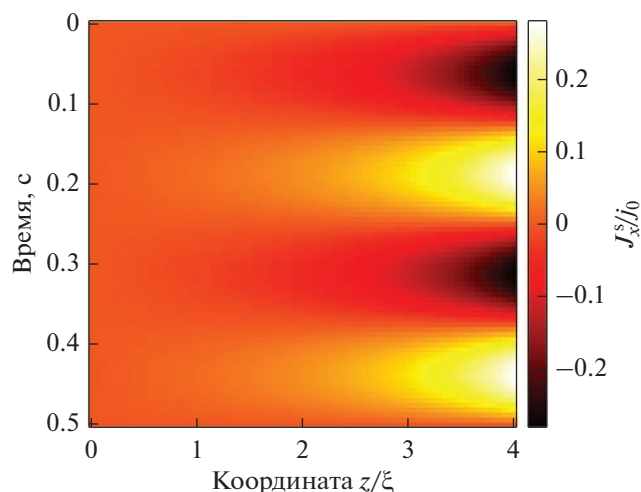


Рис. 4. Зависимость спинного тока проекции спина на ось x от времени и координаты.

ника также имеет близкий к экспоненте вид, который обусловлен нулевым спиновым током на интерфейсе между сверхпроводником и вакуумом. Как видно из рис. 3, амплитуда колебаний спинного тока возрастает с ростом частоты, так как спиновый ток на интерфейсе пропорционален частоте прецессии намагниченности. Спировые токи различных проекций спина не равны нулю, только если соответствующие им нестационарные проекции вектора намагниченности на интерфейс, также не равны нулю.

Это соответствует слабому эффекту близости, так как появление спиновых токов для проекции спина на ось z является эффектом второго порядка по силе обменного взаимодействия на интерфейсе.

Наблюдаемый динамический эффект близости в сверхпроводнике аналогичен эффекту спиновой накачки для двухслойной гибридной структуры, состоящей из нормального металла и магнитного диэлектрика [41]. В нашем случае спиновый ток тоже может быть индуцирован только нестационарной намагниченностью. Однако спиновый ток, наведенный в сверхпроводящей структуре, имеет величину большую, чем в нормальном металле. В отличие от случая нормального металла, в нашей модели не учитываются никакие механизмы спиновой релаксации. Однако спиновый ток и наведенная намагниченность внутри сверхпроводника все равно затухают вдали от границы с магнетиком. Это можно объяснить тем, что обе эти величины создаются триплетными корреляциями, эффективность конверсии которых падает при удалении от интерфейса. Иными словами, если уменьшается наведенная намагниченность, которая определяется концентрацией триплетных корреляций, то также уменьшается и

спиновый ток, который создается динамикой наведенной намагниченности. Такое распределение спинного тока качественно отличается от случая трехслойной структуры ферромагнетик/сверхпроводник/ферромагнетик, где спиновый ток может течь и в стационарной ситуации [15].

Динамика x -компоненты сверхпроводящего спинного тока при частоте прецессии 4 ГГц и временном интервале равном двум периодам, изображена на рис. 4. Она соответствует осциллирующему во времени экспоненциальному распределению.

Такая динамика отвечает адиабатическому пределу и слабому эффекту близости, когда проекции спинного тока и наведенной намагниченности на интерфейс в точности повторяют движение однородной намагниченности в ферромагнитном диэлектрике с практически мгновенной скоростью. При подавлении сверхпроводящего параметра порядка путем увеличения температуры или частоты прецессии намагниченности, можно ожидать более сложного распределения, содержащего экстремум, как в [11], где исследована ситуация $T_c - T \ll 1$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проанализирован динамический эффект близости, возникающий в гибридных структурах сверхпроводник/ферромагнитный диэлектрик. Обнаружено, что амплитуда спинного тока пропорциональна частоте прецессии намагниченности, что является ожидаемым результатом, так как спиновый ток инжектируется при помощи адиабатической конверсии синглетных сверхпроводящих корреляций в триплетные корреляции на интерфейсе между сверхпроводником и ферромагнитным диэлектриком.

Полученные распределения нестационарной наведенной намагниченности и спинного тока внутри сверхпроводника обнаруживают некоторое сходство с эффектом спиновой накачки в структурах нормальный металл/ферромагнитный диэлектрик. Показано, что в случае сверхпроводника наведенная намагниченность и спиновый ток проникают гораздо глубже, что соответствует значительно большему времени спиновой релаксации в сверхпроводнике. Это открывает широкие перспективы для применения такого рода структур в низкотемпературной спинтронике.

Работа по расчету спиновых токов была поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, Мегагрант № 075-15-2022-1108. Исследование наведенной намагниченности осуществлено в рамках Программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ и по проекту “Зеркальные лаборатории”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Linder J., Robinson J.W.A.* Superconducting spintronics // *Nature Phys.* 2015. V. 11. № 4. P. 307–315.
2. *Ozaeta A., Virtanen P., Bergeret F.S., Heikkilä T.T.* Predicted Very Large Thermoelectric Effect in Ferromagnet-Superconductor Junctions in the Presence of a Spin-Splitting Magnetic Field // *Phys. Rev. Lett.* 2014. V. 112. № 5. P. 057001.
3. *Bell C., Milikisyants S., Huber M., Aarts J.* Spin-Pumping-Induced Inverse Spin Hall Effect in Nb/Ni₈₀Fe₂₀ Bilayers and its Strong Decay Across the Superconducting Transition Temperature // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 100. № 4. P. 047002.
4. *Inoue M., Ichioka M., Adachi H.* Spin pumping into superconductors: A new probe of spin dynamics in a superconducting thin film // *Phys. Rev. B.* 2017. V. 96. № 2. P. 024414.
5. *Golovchanskiy I.A., Abramov N.N., Stolyarov V.S., Chichkov V.I., Silaev M., I.V. Shchetinin, Golubov A.A., Ryazanov V.V., Ustinov A.V., Kupriyanov M.Yu.* Magnetization dynamics in proximity-coupled superconductor-ferromagnet-superconductor multilayers // *Phys. Rev. Appl.* 2020. V. 14. № 2. P. 024086.
6. *Ojajarvi R., Heikkilä T.T., Virtanen P., Silaev M.A.* Giant enhancement to spin battery effect in superconductor/ferromagnetic insulator systems // *Phys. Rev. B.* 2021. V. 103. № 22. P. 224524.
7. *Petković I., Aprili M., Barnes S.E., Beuneu F., Maekawa S.* Direct dynamical coupling of spin modes and singlet Josephson supercurrent in ferromagnetic Josephson junctions // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 80. № 22. P. 220502.
8. *Yao Y., Song Q., Takamura Y., Cascales J.P., Yuan W., Ma Y., Yun Yu., Xie X. C., Moodera J.S., Han W.* Probe of spin dynamics in superconducting NbN thin films via spin pumping // *Phys. Rev. B.* 2018. V. 97. № 22. P. 224414.
9. *Jeon K.-R., Ciccirelli C., Kurebayashi H., Cohen L.F., Montiel X., Eschrig M., Wagner T., Komori S., Srivastava A., Robinson J.W.A., Blamire M.G.* Meissner Screening and Trapped Magnetic Flux on Magnetization Dynamics in Thick Nb/Ni₈₀Fe₂₀/Nb Trilayers // *Phys. Rev. Appl.* 2019. V. 11. № 11. P. 014061.
10. *Jeon K.-R., Ciccirelli C., Ferguson A.J., Kurebayashi H., Cohen L.F., Montiel X., Eschrig M., Robinson J.W.A., Blamire M.G.* Enhanced spin pumping into superconductors provides evidence for superconducting pure spin currents // *Nat. Mat.* 2018. V. 17. P. 499–503.
11. *Yagovtsev V.O., Gusev N.A., Pugach N.G., Eschrig M.* The inverse proximity effect in strong ferromagnet-superconductor structures // *Supercond. Sci. Techn.* 2021. V. 34. № 2. P. 025003.
12. *Silaev M.A.* Finite-frequency spin susceptibility and spin pumping in superconductors with spin-orbit relaxation // *Phys. Rev. B.* 2021. V. 102. № 14. P. 144521.
13. *Silaev M.A.* Large enhancement of spin pumping due to the surface bound states in normal metal-superconductor structures // *Phys. Rev. B.* 2021. V. 102. № 18. P. 180502.
14. *Kato T., Ohnuma Y., Matsuo M., Rech T., Jonckheere T., Martin T.* Microscopic theory of spin transport at the interface between a superconductor and a ferromagnetic insulator // *Phys. Rev. B.* 2019. V. 99. № 14. P. 144411.
15. *Ojajarvi R., Bergeret F.S., Silaev M.A., Heikkilä T.T.* Dynamics of Two Ferromagnetic Insulators Coupled by Superconducting Spin Current // *Phys. Rev. Lett.* 2022. V. 128. № 16. P. 167701.
16. *Simensen H.T., Johnsen L.G., Linder J., Brataas A.* Spin pumping between noncollinear ferromagnetic insulators through thin superconductors // *Phys. Rev. B.* V. 103. № 2. P. 024524.
17. *Golovchanskiy I.A., Abramov N.N., Stolyarov V.S., Bolginov V.V., Ryazanov V.V., Golubov A.A., Alexey V.U.* Ferromagnet/Superconductor Hybridization for Magnonic Applications // *Advanced functional materials.* V. 28. № 33. P. 1802375.
18. *Holmqvist C., Fogelström M., Belzig W.* Spin-polarized Shapiro steps and spin-precession-assisted multiple Andreev reflection // *Phys. Rev. B.* V. 90. № 1. P. 014516.
19. *Stoutimore M.J.A., Rossolenko A.N., Bolginov V.V., Oboznov V.A., Rusanov A.Y., Baranov D.S., Pugach N., Frolov S.M., Ryazanov V.V., Van Harlingen D.J.* Second-Harmonic Current-Phase Relation in Josephson Junctions with Ferromagnetic Barriers // *Phys. Rev. Lett.* 2018. V. 121. № 17. P. 177702.
20. *Heim D.M., Pugach N.G., Kupriyanov M. Yu., Goldobin E., Koelle D., Kleiner R., Ruppelt N.* The effect of normal and insulating layers on 0- π transitions in Josephson junctions with a ferromagnetic barrier // *New J. Phys.* 2015. V. 17. P. 113022.
21. *Heim D.M., Pugach N.G., Kupriyanov M. Yu., Goldobin E., Koelle D., Kleiner R.* Ferromagnetic planar Josephson junction with transparent interfaces: a ϕ junction proposal // *New J. Phys.* 2013. V. 25. № 23. P. 239601.
22. *Pugach N.G., Kupriyanov M. Yu., Vedyayev A.V., Lacroix C., Goldobin E., Koelle D., Kleiner R., Sidorenko A.S.* Ferromagnetic Josephson junctions with steplike interface transparency // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 80. № 13. P. 134516.
23. *Klenov N., Kornev V., Vedyayev A., Ryzhanova N., Pugach N., Romyantseva T.* Examination of logic operations with silent phase qubit // *J. Phys.: Conference Series* 2008. V. 98. P. 012037.
24. *Bakurskiy S.V., Klenov N.V., Kupriyanov M. Yu., Soloviev I.I., Khapaev M.M.* Extraction of Inductances and Spatial Distributions of Currents in a Model of Superconducting Neuron // *Comp. Mathem. Mathem. Phys.* 2021. V. 61. № 5. P. 854–863.
25. *Soloviev I.I., Schegolev A.E., Klenov N.V., Bakurskiy S.V., Kupriyanov M.Y., Tereshonok, M.V., Shardin A.V., Stolyarov V.S., Golubov A.A.* Adiabatic superconducting artificial neural network: Basic cells // *J. Appl. Phys.* 2018. V. 124. № 15. P. 152113.
26. *Schneider M.L., Donnelly C.A., Russek S.E., Baek B., Pufall M.R., Hopkins P.F., Dresselhaus P.D., Benz S.P., Rippard W.H.* Ultralow power artificial synapses using nanotextured magnetic Josephson junctions // *Sci. Advances.* 2018. V. 4. № 1. P. e1701329.
27. *Bobkova I.V., Bobkov A.M., Silaev M.A.* Spin torques and magnetic texture dynamics driven by the supercurrent in superconductor/ferromagnet structures // *Phys. Rev. B.* 2018. V. 98. № 1. P. 014521.

28. Bobkova I.V., Bobkov A.M., Belzig W. Thermally induced spin-transfer torques in superconductor/ferromagnet bilayers // *Phys. Rev. B*. 2021. V. 103. № 2. P. L020503.
29. Tokuyasu T., Sauls J.A., Rainer D. Proximity effect of a ferromagnetic insulator in contact with a superconductor // *Phys. Rev. B*. 1988. V. 38. № 13. P. 8823–8832.
30. Cottet A., Huertas-Hernando D., Belzig W., Nazarov Y.V. Spin-dependent boundary conditions for isotropic superconducting Green's functions // *Phys. Rev. B*. 2009. V. 80. № 18. P. 184511.
31. Eschrig M., Cottet A., Belzig W., Linder J. General boundary conditions for quasiclassical theory of superconductivity in the diffusive limit: application to strongly spin-polarized systems // *New J. Phys.* 2015. V. 17. № 8. P. 083037.
32. Gusev N.A., Dgheparov D.I. Pugach N.G., Belotelov V.I. Magnonic control of the superconducting spin valve by magnetization reorientation in helimagnet // *Appl. Phys. Lett.* 2021. V. 118. № 23. P. 232601.
33. Pugach N.G., Safonchik M., Champel T., Zhitomirsky M.E., Lähderanta E., Eschrig M., Lacroix C. Superconducting spin valves controlled by spiral re-orientation in B20-family magnets // *Appl. Phys. Lett.* 2017. V. 111. № 16. P. 162601.
34. Миронов С.В., Самохвалов А.В., Буздин А.И., Мельников А.С. Электромагнитный эффект близости и ЛОФФ неустойчивость в гибридных структурах сверхпроводник–ферромагнетик (Миниобзор) // *Письма в ЖЭТФ*. 2021. Т. 113. № 2. С. 102–111.
35. Tagirov L.R. Low-Field Superconducting Spin Switch Based on a Superconductor // *Phys. Rev. Lett.* 1999. V. 83. № 10. P. 2058–2061.
36. Водопьянов Б.П., Тагиров Л.Р. Осцилляции температуры сверхпроводящего перехода в бислоях сильный ферромагнетик–сверхпроводник // *Письма в ЖЭТФ*. 2003. Т. 78. № 9. С. 1043–1047.
37. Leksin P.V., Garif'yanov N.N., Kamashev A.A., Validov A.A., Fominov Ya.V., Schumann J., Kataev V., Thomas J., Büchner B., Garifullin I.A. Isolation of proximity-induced triplet pairing channel in a superconductor/ferromagnet spin valve / *Phys. Rev. B*. 2016. V. 93. № 10. P. 100502(R).
38. Brinkman A., Golubov A.A., Rogalla H., Wilhelm F.K., Kupriyanov M.Yu. Microscopic nonequilibrium theory of double-barrier Josephson junctions // *Phys. Rev. B*. 2003. V. 68. № 22. P. 224513.
39. Oka T., Aoki H. Photovoltaic Hall effect in graphene // *Phys. Rev. B*. 2009. V. 70. № 8. P. 081406(R).
40. Bergeret F.S., Volkov A.F., Efetov K.B. Induced ferromagnetism due to superconductivity in superconductor-ferromagnet structures // *Phys. Rev. B*. 2004. V. 69. № 17. P. 174504.
41. Handbook of Spintronics / Ed. By Y. Xu et al. N.Y., London: Springer Science + Business Media Dordrecht, 2016. 1609 p.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622

СУПЕРПАРАМАГНЕТИЗМ КОМПОЗИТОВ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$: МИКРОМАГНИТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2023 г. П. В. Харитонский^а, К. Г. Гареев^а, А. Ю. Ралин^{б, *}, Е. С. Сергиенко^с

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

^бДальневосточный федеральный университет, п. Аякс, 10, остров Русский, Владивосток, 690922 Россия

^сСанкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7-9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: ralin.ayu@dyfu.ru

Поступила в редакцию 14.10.2022 г.

После доработки 21.11.2022 г.

Принята к публикации 24.11.2022 г.

На основе модели ансамбля магнитостатически взаимодействующих частиц проведено моделирование магнитных свойств композитов $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$, синтезированных различными способами. Полученные результаты хорошо согласуются с гистерезисными характеристиками образцов, рассчитанными ранее в рамках модели химически неоднородных двухфазных частиц. Показано, что использованный подход применим также к состоящим преимущественно из суперпарамагнитных частиц образцам, в которых остаточная намагниченность насыщения обеспечивается заблокированными за счет магнитостатического взаимодействия частицами.

Ключевые слова: композиты, нестехиометричный магнетит, микромагнитное моделирование, двухфазные частицы, магнитостатическое взаимодействие, суперпарамагнетизм, эффективная спонтанная намагниченность

DOI: 10.31857/S0015323022601568, **EDN:** KRIXRJ

ВВЕДЕНИЕ

Твердые растворы $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ti})_2\text{O}_4$ оксидов железа (магнетит, маггемит, гематит и др.) с присутствием титана часто называют “титаномагнетитами” и обозначают $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$. Они могут обладать значительной спонтанной намагниченностью и высокой каталитической активностью, благодаря чему используются в качестве возобновляемого катализатора в органическом синтезе [1–5]. Количество атомов титана в кристаллической решетке титаномагнетитов задает отношение содержания двух- и трехвалентных катионов железа. Поэтому частицы могут представлять собой регулируемую окислительно-восстановительную систему, что используется при биотрансформации наноматериалов железа и получении металлоферментов [6, 7]. Значительная часть магматических горных пород содержит именно титаномагнетиты, поэтому, исследуя их, можно получать данные об эволюции литосферы и магнитного поля Земли, см., напр., [8].

В серии экспериментов, представленных в работах [9–11], различными способами в термодинамически различающихся условиях были синтезированы содержащие титаномагнетит компози-

ты $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$. Для изучения их физико-химических свойств был применен комплексный подход, включающий в себя анализ структуры, фазового и элементного состава, исследование магнитных характеристик, а также теоретическое моделирование.

В работах [9–12] было показано, что во всех исследованных образцах можно выделить три группы ферромагнитных частиц: сильномагнитная фракция химически неоднородных частиц (магнетит/маггемит–титаномагнетит), слабомагнитная фракция (гематит, гетит и другие гидроксиды железа) и суперпарамагнитные частицы, принадлежащие первым двум фракциям. Основной вклад в остаточную намагниченность вносят малодоменные (псевдооднородные) химически неоднородные частицы.

Исследование суперпарамагнитных наночастиц магнетита [13] показало, что критический размер перехода в однодомное состояние при комнатной температуре составляет около 11 нм. Однако известно, что для сферических частиц эта величина равна примерно 30 нм [14]. Занижение размера может быть обусловлено тем, что авторы [13] предполагали частицы невзаимодействую-

Таблица 1. Условия обработки образцов: температура, давление, среда, время

Серия	Образец	Условия
Т	T05L	240°C, 50 МПа, H ₂ O, 4 ч
	T10L	240°C, 50 МПа, H ₂ O, 4 ч
	T20L	240°C, 50 МПа, H ₂ O, 4 ч
	T05H	470°C, 42 МПа, H ₂ O, 4 ч
	T20R	Без обработки
Ср	СрIn	Без обработки
	СрН4	240°C, 50 МПа, H ₂ O, 4 ч
	СрН4Аг	240°C, 30 МПа, H ₂ O (Аг), 4 ч
	СрS24	250°C, 70 МПа, C ₃ H ₈ O, 24 ч
	СрS72	250°C, 70 МПа, C ₃ H ₈ O, 72 ч
Р	РIn	Без обработки
	РН4	240°C, 50 МПа, H ₂ O, 4 ч
	PS4	250°C, 70 МПа, C ₃ H ₈ O, 4 ч

щими, хотя в их ранних работах [15, 16] видно, что концентрация зерен магнетита достаточно велика и магнитостатическое взаимодействие должно быть существенным. Для наночастиц гематита ситуация подобная [17].

В работах [11, 12] для описания магнитных состояний химически неоднородных частиц использована модель двухфазных частиц (ДФ) [18] с учетом их магнитостатического взаимодействия. Рассмотрен ансамбль кубических двухфазных частиц с характерным размером a и объемами фаз: $(1 - \epsilon)a^3$ — магнетитовая фаза и ϵa^3 — титаномагнетитовая фаза. Было принято, что оси легкого намагничивания фаз параллельны межфазной границе. Тогда в отсутствие внешнего поля магнитные моменты в фазах либо противоположны по направлению, либо их направления совпадают. Приложение внешнего поля вдоль легких осей не увеличивает число возможных состояний частицы, но изменяет величины их относительной доли. Количество частиц в различных состояниях рассчитывали на основе статистического распределения Больцмана.

Это позволило рассчитать поля перемагничивания частиц и оценить гистерезисные характеристики первой фракции, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными (с учетом вкладов остальных фракций). Была продемонстрирована возможность применения той же модели для “суперпарамагнитных” образцов [12].

Поскольку магнитостатическое взаимодействие даже при небольших объемных концентрациях ферритмагнетика (~1%) может существенно влиять на процессы намагничивания [19], то необходимо учитывать параметры взаимодействия

более строго. Можно использовать приближение среднего поля, для которого рассчитаны функции распределения случайных полей [20].

В работах [9, 10] проведена верификация теоретической модели однодоменных магнитостатически взаимодействующих ферритмагнитных частиц с эффективной спонтанной намагниченностью (ОДЭН). Этот параметр позволил феноменологически учесть магнитную и химическую неоднородность частиц. Более подробно модель описывается далее в разделе “Теоретическое моделирование”.

Цель данной работы — согласование двух рассматриваемых моделей ДФ и ОДЭН для всех синтезированных образцов и более строгое обоснование применимости модели двухфазных частиц для суперпарамагнитных образцов.

ПАРАМЕТРЫ СИНТЕЗА И ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗЦОВ

Моделируются образцы трех серий, синтезированные разными способами. Синтез композитов на основе системы $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{—TiO}_2$ (серия Т) осуществляли осаждением магнетита в суспензии субмикронных частиц TiO_2 [9, 10]. Растворяли 4 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 2 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (мольное соотношение 2 : 1) в 100 мл дистиллированной воды и диспергировали в раствор 0.5, 1.0 или 2.0 г порошка TiO_2 (образцы T05L/T05H, T10L и T20L/T20R соответственно). К суспензии добавляли 10 мл 25%-ного водного раствора аммиака. Полученный магнитный осадок промывали с использованием постоянного магнита Nd—Fe—В до достижения pH 7 и отсутствия ионов хлорида и сульфата. Порошки сушили при комнатной температуре и подвергали гидротермальной обработке (табл. 1).

Образцы серии Ср были получены путем совместного осаждения солей ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в мольном отношении 2 : 1) и водного раствора TiCl_4 [11]. Образцы серии Р получали путем осаждения титансодержащего компонента на предварительно полученные частицы магнетита/маггемита (также использовали $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в мольном отношении 2 : 1 и водный раствор TiCl_4) [11]. В качестве осадителя использовали водный раствор аммиака. Полученные осадки для удаления остатков хлорид- и сульфат-ионов промывали дистиллированной водой с использованием постоянного магнита Nd—Fe—В до достижения pH 7. Порошок высушивали при 40°C и подвергали гидротермальной (дистиллированная вода — образцы СрН4, СрН4Аг и РН4) или сольвотермальной (абсолютногидрированный изопропанол — образцы СрS24, СрS72 и PS4) обработке (табл. 1). При синтезе образца СрН4Аг для удаления растворенных газов воду обрабатывали

ультразвуком и кипятили, а не заполненный водой объем автоклава продували и затем заполняли инертным газом (Ar 99.998%).

В табл. 2 приведены экспериментальные гистерезисные характеристики исследованных образцов [9–11]: намагниченность насыщения M_s , остаточная намагниченность насыщения M_{rs} , коэрцитивная сила H_c , коэрцитивная сила по остаточной намагниченности H_{cr} .

Согласно магнитной гранулометрии [21], можно выделить две группы образцов. Для первых девяти образцов в верхней части таблицы отношения M_{rs}/M_s находятся в диапазоне 0.11–0.23 и H_{cr}/H_c в диапазоне 2–3. Следовательно, в первой группе образцов преобладают одно- и малодоменные частицы. Образец T20R из второй группы можно отнести к суперпарамагнитному типу, так как для него те же отношения равны 0.012 и 3.7 соответственно. Для трех последних образцов в нижней части таблицы (серия Р) значения M_{rs}/M_s на два порядка меньше (0.002–0.003), чем у первой группы, а петля гистерезиса очень узкая, то есть они также относятся к суперпарамагнитному типу. Для этих образцов экспериментально не удалось определить значение H_{cr} . Однако, зная величину H_c , в расчетах было принято минимальное значение H_{cr} для этих образцов с учетом условия $H_{cr}/H_c \geq 10$ [21].

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Для согласования двух моделей (ДФ и ОДЭН) приведем более полные результаты расчетов по ДФ модели, так как в работах [11, 12] для некоторых характеристик были указаны только диапазоны значений.

Таблицы 3 и 4 содержат данные для образцов первой группы, для которых наилучшее согласие с экспериментом получили при следующих параметрах: средний размер двухфазных частиц 60 нм, относительная толщина титаномагнетитовой фазы находится в диапазоне 0.05–0.20 в зависимости от содержания титана, а общая объемная концентрация ферритмагнетика 0.5–0.6.

Из табл. 3 видно, что основной вклад в остаточную намагниченность вносит первая фракция, состоящая в основном из малодоменных химически неоднородных частиц. Поэтому далее будем анализировать и согласовывать магнитные свойства именно этой фракции.

Данные табл. 4 в целом хорошо коррелируют с условиями синтеза. Например, минимальное количество суперпарамагнитных частиц в образцах T05H и CrH4 связано с сильным окислением магнитного материала под действием температуры в первом случае или воздействием гидротермальной среды во втором.

Таблица 2. Гистерезисные характеристики образцов

Образец	M_s , А м ² /кг	M_{rs} , А м ² /кг	$\mu_0 H_c$, мТл	$\mu_0 H_{cr}$, мТл
T05L	26.4	2.9	5.6	14.9
T10L	19.5	2.1	4.8	12.6
T20L	14.1	1.9	6.0	13.8
T05H	23.8	4.2	8.8	18.3
CrIn	26.1	3.3	5.4	15.6
CrH4	17.3	4.0	9.0	17.6
CrH4Ar	32.9	5.5	8.9	20.5
CrS24	33.7	5.4	8.0	18.8
CrS72	33.2	5.0	8.3	20.2
T20R	28.9	0.35	0.51	1.9
PIn	40.1	0.11	0.12	—
PH4	31.2	0.07	0.08	—
PS4	41.1	0.13	0.12	—

Таблица 3. Намагниченности M_s и M_{rs} соответствующих трех фракций для первой группы образцов

Образец	M_{s1} , А м ² /кг	M_{rs1} , А м ² /кг	M_{s2} , А м ² /кг	M_{rs2} , А м ² /кг	$M_{s\text{ sp}}$, А м ² /кг
T05L	10.1	2.9	0.3	0.07	16.0
T10L	7.3	2.0	0.2	0.05	12.0
T20L	6.2	1.8	0.3	0.08	7.6
T05H	22.1	3.8	0.6	0.36	1.1
CrIn	13.9	3.2	0.3	0.08	11.8
CrH4	15.7	3.5	0.8	0.50	0.8
CrH4Ar	27.1	5.1	0.6	0.35	5.3
CrS24	25.0	5.1	0.4	0.24	8.3
CrS72	22.6	4.8	0.4	0.18	10.2

Таблица 4. Концентрации C соответствующих трех фракций для первой группы образцов

Образец	C_1	C_2	C_{sp}
T05L	0.05	0.17	0.34
T10L	0.04	0.16	0.32
T20L	0.03	0.20	0.27
T05H	0.11	0.40	0.02
CrIn	0.07	0.20	0.22
CrH4	0.08	0.40	0.02
CrH4Ar	0.14	0.28	0.08
CrS24	0.11	0.27	0.12
CrS72	0.10	0.25	0.16

Таблица 5. Спонтанные намагниченности I_{s11} и I_{s12} фаз, коэрцитивная сила H_{c1} и коэрцитивная сила по остаточной намагниченности H_{cr1} фракции двухфазных частиц для первой группы образцов

Образец	I_{s11} , кА/м	I_{s12} , кА/м	$\mu_0 H_{c1}$, мТл	$\mu_0 H_{cr1}$, мТл
T05L	400	380	14.6	52.0
T10L	400	380	9.8	35.1
T20L	400	380	13.6	45.8
T05H	400	380	4.8	28.2
CrIn	400	380	8.0	35.1
CrH4	400	380	7.8	35.1
CrH4Ag	400	380	6.6	35.1
CrS24	460	440	8.3	40.5
CrS72	450	430	8.7	40.7

Таблица 6. Намагниченности M_s и M_{rs} соответствующих трех фракций для второй группы образцов

Образец	M_{s1b} , А м ² /кг	M_{rs1b} , А м ² /кг	M_{s2b} , А м ² /кг	M_{rs2b} , А м ² /кг	$M_{s nb}$, А м ² /кг
T20R	23.7	0.23	0.5	0.116	4.7
PIn	22.9	0.11	0.3	0.004	17.0
PH4	12.8	0.06	0.2	0.007	18.1
PS4	25.9	0.13	0.3	0.001	15.0

Таблица 7. Концентрации C соответствующих трех фракций для второй группы образцов

Образец	C_{1b}	C_{2b}	C_{nb}
T20R	0.12	0.34	0.09
PIn	0.12	0.17	0.21
PH4	0.07	0.16	0.31
PS4	0.13	0.19	0.19

Таблица 8. Спонтанные намагниченности I_{s1} и I_{rs1} фаз, коэрцитивная сила H_{c1} и коэрцитивная сила по остаточной намагниченности H_{cr1} фракции двухфазных частиц для второй группы образцов

Образец	I_{s11} , кА/м	I_{rs11} , кА/м	I_{s12} , кА/м	I_{rs12} , кА/м	$\mu_0 H_{c1}$, мТл	$\mu_0 H_{cr1}$, мТл
T20R	400	15	380	13	0.64	2.46
PIn	400	8	380	7	0.24	0.99
PH4	400	10	10	5	0.11	0.58
PS4	400	11	380	10	0.16	0.88

В табл. 5 приведены принятые при расчете значения спонтанных намагниченностей магнетитовой I_{s11} и титаномагнетитовой I_{s12} фаз. Величины I_{s11} меньше, чем для однодоменного зерна магнетита, по причине магнитной неоднородности (размер зерна 60 нм) и нестехиометричности первой фазы. Значения коэрцитивной силы по остаточной намагниченности H_{cr1} вычисляли в рамках ДФ модели. Значения коэрцитивной силы первой фракции H_{c1} рассчитывали по значениям H_{cr1} с учетом взаимодействия между частицами и хаотизации их легких осей [11].

В табл. 6 и 7 приведены данные для содержащих в основном суперпарамагнитные частицы образцов второй группы, для которых наилучшее согласие с экспериментом получили при следующих параметрах: средний размер двухфазных частиц для образца T20R — 30 нм, для образцов серии Р — 13 нм, относительная толщина титаномагнетитовой фазы 0.05 и 0.10, соответственно (абсолютные значения толщины примерно одинаковы: 1.5 и 1.3 нм). В этой группе первая фракция с объемной концентрацией C_{1b} , определяющая остаточную намагниченность насыщения образца, представлена заблокированными за счет магнитостатического взаимодействия частицами. Третья фракция с концентрацией C_{nb} содержит незаблокированные частицы первых двух фракций. Как и для образцов первой группы, общая объемная концентрация ферритмагнетика находится в диапазоне 0.5–0.6.

Видно, что параметры образца T20R заметно отличаются от остальных. Это объясняется тем, что по среднему размеру частиц (30 нм) он является пограничным между однодоменным и суперпарамагнитным состояниями.

В табл. 8 приведены принятые при расчете спонтанные намагниченности магнетитовой I_{s11} и титаномагнетитовой I_{s12} фаз. Дополнительно было введено понятие спонтанной намагниченности по остаточной намагниченности (I_{rs11} и I_{rs12}), так как в нулевом внешнем поле происходит существенное уменьшение магнитных моментов фаз за счет влияния тепловых флуктуаций [22]. Коэрцитивные силы H_{cr1} и H_{c1} рассчитывали аналогично образцам первой группы.

В модели ДФ намагниченность образца рассчитывали в приближении равномерного распределения случайных полей взаимодействия H_i в интервале от $-H_{\max}$ до $+H_{\max}$:

$$M(H_e) = \frac{1}{2H_{\max}} \int_{-H_{\max}}^{H_{\max}} M(H_e, H_i) dH_i, \quad (1)$$

здесь $M(H_e, H_i)$ определяется количеством частиц в различных магнитных состояниях [11]. Тогда в первом приближении расчет намагниченности

сводится к случаю невзаимодействующих частиц с учетом уменьшения критических полей на величину $H_{\max}$. Для условно слабого и условно сильно-го магнитостатического взаимодействия [19]:

$$\begin{aligned} H_{\max} &\approx 5C_1 I_{s1} \text{ при } C_1 < 0.07; \\ H_{\max} &\approx 1.3\sqrt{C_1} I_{s1} \text{ при } C_1 > 0.07. \end{aligned} \quad (2)$$

где I_{s1} — средняя спонтанная намагниченность двухфазного зерна. Характерное поле взаимодействия $H_{\max}$ в основном определяется параметрами фракции двухфазных частиц, так как спонтанная намагниченность слабомагнитной фракции I_{s2} на два порядка ниже I_{s1} .

Известно, что при достаточно больших концентрациях ферромагнетика на процесс намагничивания образца существенно влияет магнитостатическое взаимодействие. Кроме того, как указывали выше, взаимодействие приводит к блокированию магнитных моментов части суперпарамагнитных частиц, которые вносят вклад в остаточную намагниченность. Используя приближение среднего поля, можно рассчитать функции распределения случайных полей для любых объемных концентраций ферромагнетика [20] и более строго учесть эти факторы.

Используя модель взаимодействующих одно-доменных частиц [23] и известные значения намагниченностей M_s и M_{rs} , можно рассчитать эффективную спонтанную намагниченность I_{eff} частиц (модель ОДЭН). Введение понятия I_{eff} связано с неоднородным распределением магнитного момента по объему зерна, которое определяется образованием доменных и вихреподобных структур, а также химической неоднородности зерна [24–26].

Для нахождения величины I_{eff} первой фракции решали обратную задачу согласования теоретических значений намагниченности M_{TPh} и M_{SD} , рассчитанных по моделям ДФ и ОДЭН соответственно. Безразмерная намагниченность:

$$\zeta_{\text{TPh}} = \frac{M_{\text{TPh}}}{C_1 I_{\text{eff}}}, \quad C_1 = N \frac{V}{V}. \quad (3)$$

Здесь N — число ферромагнитных частиц со средним объемом v и концентрацией C_1 в образце объемом V . Намагниченность системы одноосных ферромагнитных частиц, случайно распределенных в цилиндрическом объеме, определяется с помощью модифицированного метода моментов и разложения в ряд Грама—Шарлье [9, 20]:

$$\begin{aligned} \zeta_{\text{SD}} = \frac{M_{\text{SD}}}{C_1 I_{\text{eff}}} &= \text{erf}\left(\frac{x_0}{\sqrt{2}}\right) - \varphi_u(x_0) \times \\ &\times \left[\frac{\gamma_1}{3} H_2(x_0) - \frac{\gamma_2}{12} H_3(x_0) - \frac{\gamma_1^2}{36} H_5(x_0) \right]. \end{aligned} \quad (4)$$

В наших расчетах $x_0 = (H_0 + H_e + H_m)/\sigma$, где H_0 — поле перемагничивания частицы, H_e — внешнее поле, H_m и σ — среднее и среднеквадратичное значения поля взаимодействия, соответственно. Следует обратить внимание, что в модели ОДЭН использовали значения концентрации, рассчитанные в рамках модели ДФ (табл. 4 и 7). Среднее поле перемагничивания отдельной частицы H_0 определяется из эксперимента как коэрцитивная сила по остаточной намагниченности H_{cr} . Функция $\varphi_u(x_0)$ — плотность вероятности нормального распределения, где γ_1 — асимметрия, γ_2 — эксцесс, H_2, H_3, H_5 — полиномы Чебышева—Эрмита 2-го, 3-го и 5-го порядка, соответственно. Намагниченность ζ_{SD} зависит от I_{eff} через моменты функции распределения.

Значения эффективных спонтанных намагниченностей $I_{s \text{ eff}}$ и $I_{rs \text{ eff}}$ находят из условия равенства функций $\zeta_{\text{TPh}}(I_{\text{eff}})$ и $\zeta_{\text{SD}}(I_{\text{eff}})$ при подстановке значений M_s и M_{rs} для первой фракции из табл. 3 или 6.

Для намагниченности насыщения результаты для всех образцов при применении обеих моделей (ДФ и ОДЭН) полностью совпадают, так как внешнее поле велико ($H_e = 5570$ кА/м). Для остаточной намагниченности насыщения величину $I_{rs \text{ eff}}$, полученную по модели ОДЭН, необходимо умножать на отношение $H_{\text{cr1}}/H_{\text{c1}}$, которое учитывает разброс легких осей частиц и возникновение вихревых и доменных структур в нулевом внешнем поле [11].

Для образцов первой группы значение $I_{rs \text{ eff}}$ получается равным средней спонтанной намагниченности I_{s1} , которая близка к I_{s11} (см. табл. 5), так как толщина титаномагнетитовой фазы мала.

Для заблокированных частиц, дающих вклад в остаточную намагниченность в образцах второй группы, средний по времени ненулевой магнитный момент равен (см., напр., [11]):

$$m(v, H_i) = v I_s \text{th}\left(\frac{v_b(H_i) I_s |H_i|}{kT}\right) = v I_{rs \text{ eff}}, \quad (5)$$

где I_s — спонтанная намагниченность ферромагнетика при температуре T , $v_b(H_i)$ — критический объем частицы, магнитный момент которой остается стабильным, когда на частицу действует поле взаимодействия H_i . В этом случае объем блокирования:

$$v_b(H_i) = \begin{cases} v_b / \left(1 + \frac{|H_i|}{H_0}\right)^2, & |H_i| \leq H_0; \\ v_b / \left(\frac{4|H_i|}{H_0}\right), & |H_i| > H_0. \end{cases} \quad (6)$$

Таблица 9. Эффективные спонтанные намагниченности $I_{rs\text{ eff}}$ образцов второй группы

Образец	$I_{rs\text{ eff}}$, кА/м
T20R	15.1
PIn	7.9
PH4	9.5
PS4	10.9

Поле перемагничивания $H_0 \approx H_{cr1}$, $v_b \approx 50kT/(I_s H_0)$ – объем блокирования при $H_i = 0$ [27].

Тогда для суперпарамагнитных образцов (табл. 9) $I_{rs\text{ eff}}$ существенно меньше, чем для образцов первой группы, так как в нулевом внешнем поле блокируются магнитные моменты меньшего количества частиц.

Сравнение данных табл. 8 (модель ДФ) и 9 (модель ОДЭН) показывает хорошее согласие значений I_{rs11} (относительная толщина титаномагнетитовой фазы мала, поэтому ее вклад в магнитный момент частицы незначителен) и $I_{rs\text{ eff}}$, что подтверждает правомерность использования модели ДФ для суперпарамагнитных образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе продемонстрирована согласованная применимость двух теоретических моделей, учитывающих магнитостатическое взаимодействие между ферримагнитными частицами, для описания магнитных свойств синтезированных композитов $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$.

Преимуществом двухфазной модели является явный учет химической неоднородности и магнитостатического взаимодействия между фазами с использованием метода магнитных прямоугольников [28], что позволяет рассчитать число частиц в различных магнитных состояниях и поля перемагничивания.

Достоинством модели однодоменных частиц с эффективной спонтанной намагниченностью является более строгий учет магнитостатического взаимодействия при любых концентрациях ферримагнитных частиц, а также менее громоздкие расчеты при условии ограничения разложения функции распределения случайных полей взаимодействия несколькими первыми членами (ряды Грама–Шарлье или Эджворта) [20].

Показано, что обе модели могут быть применены не только к образцам, содержащим в основном однодоменные и малодоменные химически неоднородные ферримагнитные частицы, но и к образцам, состоящим преимущественно из суперпарамагнитных, в том числе химически неоднород-

ных, частиц, в которых остаточная намагниченность насыщения обеспечивается заблокированными за счет магнитостатического взаимодействия частицами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhong Y., Liang X., Zhong Y., Zhu J., Zhu S., Yuan P., He H., Zhang J. Heterogeneous UV/Fenton degradation of TBBPA catalyzed by titanomagnetite: Catalyst characterization, performance and degradation products // *Water Res.* 2012. V. 46. P. 4633–4644.
2. Zhang J., Zhang C., Wei G., Zhang C., Zhu J., He H., Liang X. Catalytic activity of titanomagnetite in heterogeneous fenton reaction: Contribution from structural Fe^{2+} and Fe^{3+} // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2017. V. 17. P. 7015–7020.
3. Azarifar D., Abbasi Y., Badalkhani O. Sulfonic acid-functionalized titanomagnetite nanoparticles as recyclable heterogeneous acid catalyst for one-pot solvent-free synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones/thiones // *J. Iran. Chem. Soc.* 2016. V. 13. P. 2029–2038.
4. Azarifar D., Asadpoor R., Badalkhani O., Jaymand M., Tavakoli E., Bazouleh M. Sulfamic-acid-functionalized $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ nanoparticles as novel magnetic catalyst for the synthesis of hexahydroquinolines under solvent-free condition // *Chemistry Select.* 2018. V. 3. P. 13722–13728.
5. Azarifar D., Badalkhani O., Abbasi Y. Silica-modified magnetite Fe_3O_4 nanoparticles grafted with sulfamic acid functional groups: an efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one and tetrahydrobenzo[b]pyran derivatives // *J. Sulfur Chem.* 2016. V. 37. P. 656–673.
6. Liu J., Pearce C.I., Liu C., Wang Z., Shi L., Arenholz E., Rosso K.M. $\text{Fe}_{(3-x)}\text{Ti}_x\text{O}_4$ nanoparticles as tunable probes of microbial metal oxidation // *J. Amer. Chem. Soc.* 2013. V. 135. P. 8896–8907.
7. Pearce C.I., Qafoku O., Liu J., Arenholz E., Heald S.M., Kukkadapu R.K., Gorski C.A., Henderson C.M.B., Rosso K.M. Synthesis and properties of titanomagnetite ($\text{Fe}_{(3-x)}\text{Ti}_x\text{O}_4$) nanoparticles: A tunable solid-state Fe(II/III) redox system // *J. Colloid Interface Sci.* 2012. V. 387. P. 24–38.
8. McElhinny M.W., McFadden P.L. Paleomagnetism: continents and oceans // Academic Press, San Diego, 2000. 386 p.
9. Kharitonovskii P., Kirillova S., Gareev K., Kamzin A., Gurylev A., Kosterov A., Sergienko E., Valiullin A., Shevchenko E. Magnetic granulometry and Mössbauer spectroscopy of synthetic $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{--TiO}_2$ composites // *IEEE Trans. Magn.* 2020. V. 56. P. 7200209.
10. Харитонский П.В., Костеров А.А., Гурьев А.К., Гареев К.Г., Кириллова С.А., Золотов Н.А., Аникиева Ю.А. Магнитные состояния двухфазных синтезированных частиц $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{--Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$: экспериментальный и теоретический анализ // *ФТТ.* 2020. Т. 62. № 9. С. 1527–1530.
11. Kharitonovskii P., Zolotov N., Kirillova S., Gareev K., Kosterov A., Sergienko E., Yanson S., Ustinov A., Ralin A. Magnetic granulometry, Mössbauer spectroscopy,

- and theoretical modeling of magnetic states of $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{--Fe}_{m-x}\text{Ti}_x\text{O}_n$ composites // Chinese Journal of Physics. 2022. V. 78. P. 271–296.
12. Харитонский П.В., Аникиева Ю.А., Золотов Н.А., Гареев К.Г., Ралин А.Ю. Микромагнитное моделирование композитов $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ // ФТТ. 2022. Т. 64. № 9. С. 1323–1327.
 13. Hah H.Y., Gray S., Johnson C.E., Johnson J.A., Kolesnichenko V., Kucheryavy P., Goloverda G. Mössbauer spectroscopy of superparamagnetic Fe_3O_4 nanoparticles // J. Magn. Magn. Mater. 2021. V. 539. P. 168382.
 14. Dunlop D.J. Superparamagnetic and single-domain threshold sizes in magnetite // J. Geophys. Res. 1973. V. 78. P. 1780–1793.
 15. Kucheryavy P., He J., John V.T., Maharjan P., Spinu L., Goloverda G.Z., Kolesnichenko V.L. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles with variable size and an iron oxidation state as prospective imaging agents // Langmuir. 2013. V. 29. P. 710–716.
 16. Johnson C.E., Johnson J.A., Hah H.Y., Cole M., Gray S., Kolesnichenko V., Kucheryavy P., Goloverda G. Mössbauer studies of stoichiometry of Fe_3O_4 : characterization of nanoparticles for biomedical applications // Hyperfine Interact. 2016. V. 237. P. 27.
 17. Al-Omari I.A., Narayanaswamy V., Halder S., Hamdeh H.H., Alaabed S., Kamzin A.S., Muralee Gopi C.V.V., Khaleel A., Issa B., Obaidat I.M. Mössbauer investigations in hematite nanoparticles // Bioint. Res. Appl. Chem. 2022. V. 12. P. 4626–4636.
 18. Ралин А.Ю., Харитонский П.В. Магнитная метастабильность малых неоднородных ферромагнитных частиц // ФММ. 1994. Т. 78. № 3. С. 38–43.
 19. Щербаков В.П. О функции распределения молекулярных полей в системах со случайно распределенными центрами взаимодействия // ФММ. 1979. Т. 48. № 6. С. 1134–1137.
 20. Альмиев А.С., Ралин А.Ю., Харитонский П.В. Функции распределения полей диполь-дипольного взаимодействия разбавленных магнетиков // ФММ. 1994. Т. 78. № 1. С. 28–34.
 21. Kirschvink J.L., Jones D.S., MacFadden B.J. Magnetite biomineralization and magnetoreception in organisms. A new biomagnetism // Plenum Press. N.Y. 1985. 682 p.
 22. Ралин А.Ю., Харитонский П.В. Влияние тепловых флуктуаций на стабильность магнитного состояния малых двухфазных феррочастиц // ФММ. 2002. Т. 93. № 2. С. 9–14.
 23. Харитонский П.В. Магнитостатическое взаимодействие суперпарамагнитных частиц, рассеянных в тонком слое // ФТТ. 1997. Т. 39. № 1. С. 185–186.
 24. Roberts A.P., Almeida T.P., Church N.S., Harrison R.J., Heslop D., Li Y., Li J., Muxworthy A.R., Williams W., Zhao X. Resolving the origin of pseudo-single domain magnetic behavior // J. Geophys. Res. Solid Earth. 2017. V. 122. P. 9534–9558.
 25. Starowicz M., Starowicz P., Żukrowski J., Przewoźnik J., Lemański A., Kapusta C., Banaś J. Electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles with controlled size // J. Nanoparticle Res. 2011. V. 13. P. 7167–7176.
 26. Roberts A.P., Tauxe L., Heslop D., Zhao X., Jiang Z. A critical appraisal of the “Day” diagram // J. Geophys. Res. Solid Earth. 2018. V. 123. P. 2618–2644.
 27. Néel L. Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec application aux terres cuites // Annales de Géophysique. 1949. V. 5. P. 99–136.
 28. Харитонский П.В., Фролов А.М. Моделирование магнитостатического взаимодействия в многослойных структурах // Изв. ВУЗов. Физика. 2010. Т. 53. № 3-2. С. 197–200.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.216.2:538.945

КРИТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ПЛЕНОК АЛЮМИНИЯ

© 2023 г. К. Ю. Арутюнов^{a, b, *}, Е. А. Седов^{a, c}, В. В. Завьялов^{a, b}, А. Ставренидис^{d, e},
Г. Ставренидис^{d, e}, З. Чатзопулос^{d, e}, А. Адикиминакис^{d, e}, Г. Константинодис^{d, e}, Н. Флорини^f,
П. Чатзополоу^f, Т. Кехагис^f, Г. П. Димитракопулос^f, Ф. Комнину^f

^aНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”,
ул. Мясницкая, 20, Москва, 101000 Россия

^bИнститут физических проблем им. П.Л. Капицы РАН, ул. Косыгина, 2, стр. 4, Москва, 119334 Россия

^cФизический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
Ленинский просп., 53, Москва, 119991 Россия

^dИнститут электронных структур и лазеров, Фонд исследований и технологии Греции (FORTH),
Ираклион, GR-700 13 Греция

^eДепартамент физики, Университет Крита, Ираклион, GR-700 13 Греция

^fДепартамент физики, Университет Аристотеля Салоники, Салоники, GR-541 24 Греция

*e-mail: karutyunov@hse.ru

Поступила в редакцию 18.10.2022 г.

После доработки 11.11.2022 г.

Принята к публикации 20.11.2022 г.

Экспериментально исследованы $R(T)$ зависимости тонких сверхпроводящих пленок алюминия, изготовленных на подложках из лейкосапфира и арсенида галлия методом электронно-лучевого распыления и молекулярно-лучевой эпитаксии. Безотносительно к морфологии, был обнаружен заметный рост критической температуры сверхпроводящего перехода с уменьшением толщины пленки. Эффект интерпретируется как проявление квантового размерного эффекта.

Ключевые слова: сверхпроводимость, критическая температура, тонкие пленки, квантовый размерный эффект

DOI: 10.31857/S001532302260157X, **EDN:** KRKNMQ

ВВЕДЕНИЕ

Первые исследования свойств сверхпроводящих пленок относятся к концу тридцатых годов прошлого века. Пионерской можно считать работу Шальникова, в которой он обнаружил в достаточно толстых пленках свинца и олова отклонение критических параметров от их объемного значения [1]. Дальнейшие исследования показали, что в ряде материалов с уменьшением толщины пленки наблюдается уменьшение критической температуры T_c (например, в ниобии), а в других — увеличение (например, в алюминии). Было также замечено, что на величину T_c влияет размер гранул, из которых состоит пленка, и различные дефекты, присутствующие в образце. Стоит сказать, что из всех материалов наибольшее увеличение T_c показал алюминий и галлий. Несмотря на достаточно обширный экспериментальный материал и изобилие теоретических моделей, до настоящего времени в научном сообществе нет единого мнения на природу этого явления. Од-

ним из “объяснений”, долгое время считавшихся правильным, является утверждение Гинзбурга о неудовлетворительном качестве экспериментально исследуемых квазидвумерных сверхпроводников [2]. Наличие неизбежных дефектов в реальных тонкопленочных образцах приводит к формированию сложной системы слабосвязанных зерен, и, как следствие — к радикальному отклонению параметров сверхпроводника от своих “массивных” значений. Но, если изготовить квазидвумерный монокристалл идентичной толщины, то его критическая температура должна соответствовать табулированным значениям для сверхпроводников макроскопических размеров [2]. С учетом того, что речь идет о характерных толщинах ~ 10 нм, полноценная экспериментальная проверка справедливости утверждения представляется проблематичной [2].

Цель настоящей работы — экспериментальное исследование температуры сверхпроводящего перехода в тонких пленках алюминия на предмет присутствия (или отсутствия) универсальной за-

висимости критической температуры от толщины безотносительно к морфологии образца.

ОСНОВНЫЕ МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ И СУЩЕСТВУЮЩИЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ

Суть эффекта заключается в том, что с уменьшением размеров системы, в том числе и тонкой пленки, квазиимпульсная составляющая, соответствующая движению электронов поперек пленки, начинает квантоваться. В результате энергетический спектр электронов в таком низкоразмерном объекте расщепляется на несколько энергетических подзон ε_n :

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2md^2} n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (1)$$

где d — характерный размер (например, толщина пленки), m — масса частицы. Уменьшение толщины d приводит к сдвигу этих подзон относительно уровня Ферми (рис. 1), в результате пересечения которого происходит скачкообразное изменение различных электронных характеристик металла. Именно эта особенность и является следствием возникновения квантового размерного эффекта.

Влияние уменьшения характерного размера на изменение электрических свойств сверхпроводников рассмотрели в своих работах Томас и Блатт [3, 4]. Им удалось теоретически показать в своей модели резонансов формы (shape resonances) пилообразную зависимость величины энергетической щели сверхпроводника от толщины тонкой пленки, качественно соответствующую вхождению каждого размерноквантованного энергетического уровня в “окно Дебая” (рис. 1). Более поздние работы качественно подтвердили справедливость модели резонанса формы [5–7].

Пилообразную зависимость критической температуры от толщины удалось зарегистрировать в сверхтонких пленках олова [8] и свинца [9], состоящих из всего лишь нескольких монослоев. При этом период осцилляций составлял доли нанометра (т.е. был порядка одного межатомного расстояния). Однако в большинстве экспериментов со сверхпроводящими пленками с толщинами уже порядка нескольких десятков нанометров наблюдали монотонные зависимости $T_c(d)$, выходящие на значение для массивного материала с увеличением толщины. По всей видимости, в таких относительно толстых пленках пилообразная зависимость “замазывается” неизбежными вариациями толщины по площади образца, и остается только монотонная огибающая. Следует заметить, что качественно аналогичный эффект также наблюдали и в сверхпроводящих нанопроводах [10].

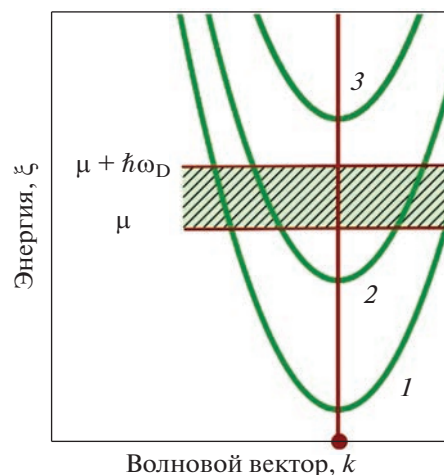


Рис. 1. Зонная структура одноэлектронных состояний. Штриховкой обозначена “энергетическое окно” порядка энергии Дебая $\hbar\omega_D$ в области энергии Ферми μ .

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки алюминия толщиной от 5 до 100 нм на подложках из GaAs и лейкосапфира Al_2O_3 были изготовлены как “традиционным” методом электронно-лучевого испарения в вакууме $\sim 10^{-9}$ мБар на подложку при комнатной температуре, так и молекулярно-лучевой эпитаксией при давлении остаточных паров $\sim 10^{-12}$ мБар. Анализ образцов при помощи просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения позволил установить, что средний размер гранул и граница раздела металл-подложка радикальным образом зависят от метода формирования пленки (рис. 2). Все образцы формально являются поликристаллами. Однако напыленные структуры в плоскости пленки имеют размер гранул, сравнимый с толщиной пленки (рис. 2а), в то время как эпитаксиальные — существенно больше (рис. 2в). Граница раздела первых содержит аморфный промежуточный слой (рис. 2б), в то время как эпитаксиальные характеризуются атомарно гладким переходом (рис. 2г).

Экспериментальное исследование $R(T)$ зависимостей проводили в четырехконтактной конфигурации как на постоянном, так и переменном токах. Измерительный ток от 0.1 до 10 мкА выбирали таким образом, чтоб его увеличение на порядок не приводило к заметному смещению температуры фазового перехода. Все измерения проводили в криостате прямой откачки ^4He . Термометры были прокалбированы по давлению паров ^4He и по реперным точкам сверхпроводящих переходов чистых массивных сверхпроводников (Ti, Al, Sn, In). Результирующая абсолютная погрешность определения температуры со-

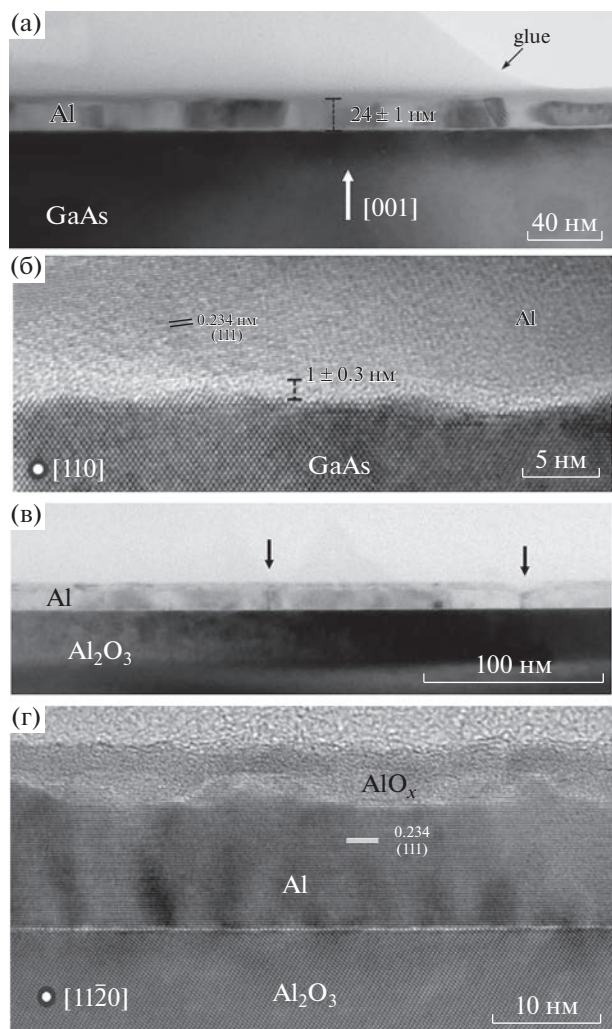


Рис. 2. Микрофотографии пленок алюминия, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. (а, б) Термически напыленные на GaAs; (в, г) эпитаксиальные на сапфире Al_2O_3 . На панели (в) стрелками обозначены границы кристаллита с характерным размером 110 нм.

ставляла ~ 10 мК, в то время как относительная — менее 1 мК. Повторные измерения T_c одного и того же образца совпадали с точностью до нескольких мК. Был проведен анализ деградации образцов со временем. Разница между двумя измерениями образца 10 нм составила 3 мес., при этом сдвиг критической температуры был минимален $\delta T_c \approx 0.008$ К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как и следовало ожидать, все образцы показали металлическое поведение: в нормальном состоянии сопротивление пленок линейно уменьшалось с понижением температуры. Характер

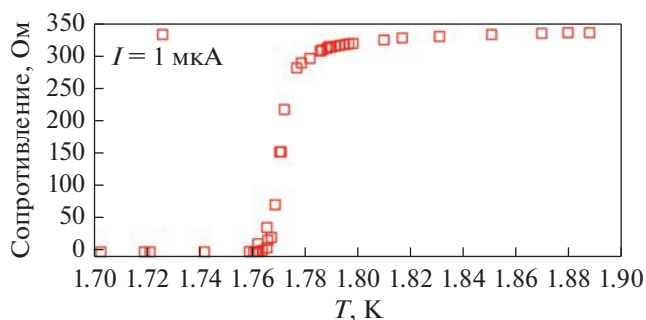


Рис. 3. Типичная зависимость сопротивления (Ом) от температуры (К) алюминиевой пленки с толщиной 25 нм.

одинаков как для поликристаллических, так и для эпитаксиальных пленок на всех видах подложек.

Типичная зависимость сопротивления алюминиевых пленок от температуры $R(T)$ в области сверхпроводящего перехода приведена на рис. 3. Все исследованные образцы продемонстрировали достаточно резкие $R(T)$ зависимости с шириной перехода ≤ 10 мК. Большинство $R(T)$ измерений проводили в магнитном поле Земли без экранировки. В специальном эксперименте сравнительные измерения $R(T)$ одного и того же образца (эпитаксиальная 10 нм пленка на Al_2O_3) проводили с наличием защитного антимагнитного экрана (пермаллой). Обнаруженное смещение нижней части перехода составило примерно $\delta T_c \approx 0.004$ К, что говорит о том, что влиянием магнитного поля Земли на критическую температуру в этих экспериментах можно пренебречь.

Определяя критическую температуру сверхпроводящего перехода как точку, при которой сопротивление падает в 2 раза по отношению к нормальному состоянию, можно построить зависимость T_c от толщины пленки d (рис. 4). Четко прослеживается зависимость: чем тоньше пленка, тем выше критическая температура как для поликристаллических, так и для эпитаксиальных образцов. Стоит заметить, что разница между T_c пленок с толщинами 5 и 15 нм как для образцов на GaAs, так и на Al_2O_3 , практически одинакова и составляет 0.47 и 0.42 К соответственно. Однако при увеличении толщины пленок разница становится меньше. В целом, образцы, изготовленные на подложке из сапфира, показали количественно меньшую тенденцию, чем пленки на GaAs. Более того, разница между тем, как были изготовлены пленки, не оказала значительного влияния на изменение T_c .

Анализируя полученные данные, можно заключить, что предположение о решающем вкладе в сдвиг T_c размера гранул [11–14] не соответствует действительности. Разница в T_c между напылен-

ными пленками, где размер гранул значительно меньше (порядка толщины пленки), и эпитаксиальными пленками, в которых размер гранул в плоскости образца существенно больше и может достигать сотен нанометров (рис. 2), не настолько велик, как предсказывали ранее.

В то же время влияние подложки на величину T_c достаточно заметно. В зависимости от подложки и вне зависимости от метода изготовления, значения T_c , полученные на алюминиевых пленках на GaAs подложках, примерно в 1.1 раза больше, чем у пленок на сапфире. Наблюдается увеличение на 8–11% и в числовом эквиваленте от 0.1 K для самых толстых пленок, до 0.7 K у самых тонких. Можно предположить, что это влияние не только самого материала подложки, но и наличия шероховатостей на поверхности пленок. Из анализа структуры методом сканирующей силовой микроскопии атомного разрешения было получено, что на GaAs пленки алюминия имеют значительно более шероховатую поверхность. Однако, как известно [8], шероховатости на поверхности вносят вклад в итоговое значение T_c только на достаточно малых толщинах < 5 нм, в то время как здесь разница сохраняется и на значительно более толстых образцах. Так что, по всей видимости, для пленок одинаковой толщины это увеличенное значение T_c на GaAs по сравнению с Al_2O_3 , в большей мере есть влияние материала подложки. Наблюдение хорошо согласуется с теми работами, в которых влияние материала подложки на изменение T_c оценивали в 0.1–0.3 K [15, 16], и несопоставимо с другими, где утверждали большее численное изменение вследствие неидеальности совпадения периодов решеток подложки и изучаемого материала [17]. Однако обсуждаемые выше эффекты влияния материала подложки и шероховатости на T_c малы и не меняют однозначного вывода: чем тоньше пленка алюминия, тем выше критическая температура.

Интерес к вопросу критической температуры тонких сверхпроводящих пленок повысился с открытием высокотемпературных сверхпроводников. В настоящий момент нет однозначной и принятой широким научным сообществом микроскопической модели этого явления, однако можно считать надежно установленным, что в широком классе таких материалов сверхпроводимость “заключена” в атомарно тонких плоскостях. Согласно классическим представлениям, учитывающим перенормировку константы электрон-фононного взаимодействия сверхрешетки, состоящей из тонких чередующихся слоев сверхпроводников, как в чистом [18], так и в грязном [19] пределах, результирующая критическая температура всегда лежит между соответствующими значениями исходных материалов и убывает с толщиной слоев. Более поздние работы [20, 21],

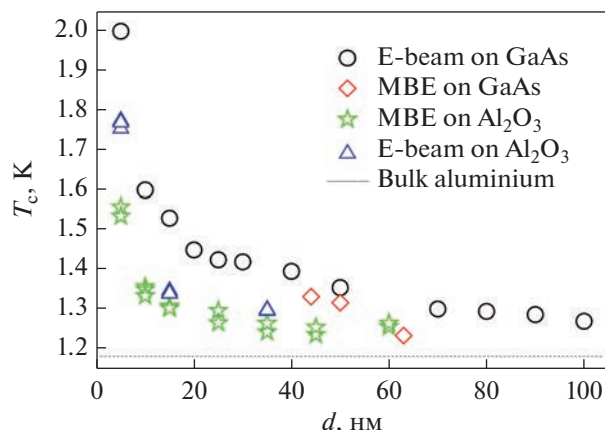


Рис. 4. Зависимость критической температуры T_c от толщины алюминиевой пленки d для различных методов изготовления и на различных подложках. Горизонтальной линией обозначена величина критической температуры массивного алюминия $T_c(\text{bulk}) = 1.19$ K. (E-beam – (нагрев) электронный луч; MBE – МЛЭ (молекулярно-лучевая эпитаксия); bulk aluminium – массивный алюминий).

учитывающие различные поверхностные и плоские дефекты в сверхпроводниках, качественно дают тот же результат. Когерентное взаимодействие плоских дефектов формально может привести к росту T_c . Однако величина эффекта $\delta T_c/T_c \sim (\mu/T_c)(a/L)$, где μ – энергия Ферми, a – межатомное расстояние, L – расстояние между плоскими дефектами [22], по абсолютной величине не так уж и велика за счет члена μ/T_c и существенна для объектов со специфическими (линейными) дефектами. Из сказанного можно сделать вывод, что обнаруженное в настоящей работе увеличение T_c в пленках алюминия в достаточно широком диапазоне толщин (рис. 4) не может быть объяснено на базе представлений [18–22]. В то же время учет квантового размерного эффекта, приводящего к перенормировке плотности состояний и константы электрон-фононного взаимодействия, дает разумное согласие с экспериментом [7]. Результаты настоящей работы, где исследованы образцы, различающиеся по морфологии, чистоте и материалу подложки, позволяют сделать качественно идентичные работе [7] выводы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально исследованы температурные зависимости электрического сопротивления $R(T)$ пленок алюминия, изготовленных на подложках GaAs и лейкосапфира Al_2O_3 различной методикой: методом электронно-лучевого испарения в вакууме $\sim 10^{-9}$ мБар на подложку при комнатной температуре, и молекулярно-лучевой эпитаксией

при давлении остаточных паров $\sim 10^{-12}$ мБар. Все исследованные образцы продемонстрировали резкие $R(T)$ зависимости, что говорит о высокой однородности материала.

Безотносительно к методу изготовления и материалу подложки, прослеживается четкая закономерность: чем тоньше пленка, тем выше температура сверхпроводящего перехода. Можно сделать вывод, что наблюдается истинный размерный эффект, который интерпретируется как проявление квантового размерного эффекта [7].

Работа поддержана Программой фундаментальных исследований НИУ ВШЭ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shalnikov A.* Superconducting thin films // *Nature*. 1938. V. 142. P. 74.
2. *Ginzburg V.L.* Concerning Surface Superconductivity // *JETP*. 1964. V. 47. P. 2318–2320.
3. *Thomson C.J., Blatt J.M.* Shape Resonances in Superconductors – Simplified Theory // *Phys. Letters*. 1963. V. 5. № 1. P. 6–9.
4. *Blatt J.M., Thomson C.J.* Shape Resonances in Superconducting Thin Films // *Phys. Rev. Letter*. 1963. V. 10. № 8. P. 332–334.
5. *Shanenko A.A., Croitoru M.D., Peeters F.M.* Quantum-size effects on T_c in superconducting nanofilms // *Europhysics Letters*. 2006. V. 76. № 3. P. 498–504.
6. *Shanenko A.A., Croitoru M.D., Peeters F.M.* Oscillations of the superconducting temperature induced by quantum well states in thin metallic films: Numerical solution of the Bogoliubov–de Gennes equations // *Phys. Rev. B*. 2007. V. 75. P. 014519–014529.
7. *Arutyunov K.Yu., Zavialov V.V., Sedov E.A., Golokolenov I.A., Zarudneva A.A., Shein K.V., Trun'kin I.N., Vasiliev A.L., Konstantinidis G., Stavrinidis A., Stavrinidis G., Croitoru M.D., Shanenko A.A.* Nanoarchitecture: Toward Quantum-Size Tuning of Superconductivity // *Phys. Status Solidi RRL*. 2019. V. 13. № 1800317. P. 1–5.
8. *Orr B.G., Jaeger H.M., Goldman A.M.* Transition-Temperature Oscillations in Thin Superconducting Films // *Phys. Rev. Lett*. 1984. V. 53. № 21. P. 2046–2049.
9. *Yang Guo, Yan-Feng Zhang, Xin-Yu Bao, Tie-Zhu Han, Zhe Tang, Li-Xin Zhang, Wen-Guang Zhu, E.G. Wang, Qian Niu, Z.Q. Qiu, Jin-Feng Jia, Zhong-Xian Zhao, Qi-Kun Xue.* Superconductivity modulated by quantum size effects // *Science*. 2004. V. 306. P. 1915–1917.
10. *Shanenko A.A., Croitoru M.D., Zgirski M., Peeters F.M., Arutyunov K.Yu.* Size dependent enhancement of superconductivity in nanowires // *Phys. Rev. B*. 2006. V. 74. № 052502. P. 1–4.
11. *Parmenter R. H.* Size Effect in a Granular Superconductor // *Phys. Rev*. 1968. V. 166. № 2. P. 392–396.
12. *Roger W., Abeles B.* Superconductivity in Granular Aluminum Films. // *Phys. Rev*. 1967. V. 168. № 2. P. 444–450.
13. *Deutscher G., Fenichel H., Gershenson M., Grünbaum E., Ovadyahu Z.* Transition to Zero Dimensionality in Granular Aluminum Superconducting Films // *J. Low Temp. Phys*. 1973. V. 10. № 1/2. P. 231–243.
14. *Matsuo S., Sugiura H., Noguchi S.* Superconducting Transition Temperature of Aluminum, Indium, and Lead Fine Particles // *J. Low Temp. Phys*. 1974. V. 15. № 5/6. P. 481–491.
15. *Wells G.L., Jackson J.E., Mitchell E.N.* Superconducting Tunnelling in Single-Crystal and Polycrystal Films of Aluminum // *Phys. Rev. B*. 1970. V. 1. № 9. P. 3636–3644.
16. *Chubov P.N., Eremenko V.V., Pilipenko Yu.A.* Dependence of The Critical Temperature and Energy Gap on The Thickness of Superconducting Aluminum Films // *Soviet Physics JETP*. 1969. V. 28. № 3. P. 389–395.
17. *Lock J.M.* Penetration of Magnetic Fields into Superconductors III. Measurements on Thin Films of Tin, Lead and Indium // *Proc. R. Soc. Lond*. 1951. V. A 208. P. 391–408.
18. *Cooper L.N.* Superconductivity in the Neighborhood of Metallic Contacts // *Phys. Rev. Lett*. 1961. V. 6. P. 869–873.
19. *De Gennes P.G.* Boundary Effects in Superconductors // *Rev. Mod. Phys*. 1964. V. 36. P. 225–238.
20. *Суслов И.М.* “Переход Андерсона” в сверхпроводящих сверхрешетках // *СФХТ*. 1991. Т. 4 № 6. С. 1065–1072.
21. *Суслов И.М.* Поверхностные эффекты в сверхпроводниках // *СФХТ*. 1991. Т. 4. № 11. С. 2093–2106.
22. *Кротов Ю.А., Суслов И.М.* О возможном пути повышения T_c оксидных сверхпроводников // *ЖЭТФ*. 1993. Т. 103 № 4. С. 1394–1403.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 669.35'6:621.762

ОЛОВЯННАЯ БРОНЗА, УПРОЧНЕННАЯ ЧАСТИЦАМИ Cu_9Al_4 : МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И КОНСОЛИДАЦИЯ МЕТОДОМ СПЕКАНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

© 2023 г. Т. Ф. Григорьева^{а, *}, С. А. Ковалева^б, В. И. Квашнин^{с, d}, С. А. Петрова^е,
Е. Т. Девяткина^а, С. В. Восмерилов^а, В. И. Жорник^б, П. А. Витязь^б, Н. З. Ляхов^а

^аИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090 Россия

^бОбъединенный институт машиностроения НАНБ, ул. Академическая, 12, Минск, 220072 Республика Беларусь

^сИнститут гидродинамики им. М.А. Лаврентьева, пр. Лаврентьева, 15, Новосибирск, 630090 Россия

^dНовосибирский государственный технический университет, пр. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073 Россия

^еИнститут металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

*e-mail: grig@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 14.06.2022 г.

После доработки 03.08.2022 г.

Принята к публикации 01.11.2022 г.

Методами рентгеноструктурного анализа, оптической и электронной микроскопии изучено влияние условий механической активации смеси $\text{Cu}-12\% \text{ Sn}$ с различным содержанием модификатора Cu_9Al_4 на структурно-фазовый состав и морфологию формируемых композитов. При механохимическом введении 10 мас. % модифицирующей добавки в матрицу механосинтезированной оловянной бронзы в продукте формируется в основном тройной твердый раствор алюминия и олова в меди, $\text{Al}_{0.05}\text{Cu}_{0.9}\text{Sn}_{0.05}$. В случае 20 мас. % модифицирующей добавки в продукте присутствуют твердый раствор олова в меди $\text{Cu}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}$ и интерметаллид Cu_9Al_4 . Исследования механических и триботехнических характеристик материала, полученного методом спекания под давлением, показали, что интенсивность изнашивания материала на основе механохимически синтезированной бронзы $\text{Cu}-12 \text{ мас. \% Sn}$ незначительно меньше, чем промышленной бронзы БрОФ 10-1, коэффициент трения f снижается в ~1.3 раза, а диапазон разброса его значений достаточно широк $f = 0.7-0.9$. Модифицирование механосинтезированной бронзы $\text{Cu}-12 \text{ мас. \% Sn}$ интерметаллидом Cu_9Al_4 позволяет снизить интенсивность изнашивания в 1.3–1.6 раза и значительно снизить коэффициент трения (в 1.2–1.6 раза). Стабильное значение $f = 0.5$ достигается для механически активированного состава $\text{Cu}-12 \text{ мас. \% Sn} + 20 \text{ мас. \% Cu}_9\text{Al}_4$. Введение интерметаллида повышает микротвердость сплавов в 1.6–2 раза (до $H_\mu = 2730 \text{ МПа}$) относительно микротвердости бронзы БрОФ 10-1 и механосинтезированной бронзы.

Ключевые слова: оловянная бронза, интерметаллид Cu_9Al_4 , модифицирование, механическая активация, спекание под давлением, интенсивность изнашивания, коэффициент трения, микротвердость

DOI: 10.31857/S0015323022600666, **EDN:** KNLUZW

ВВЕДЕНИЕ

Металлические антифрикционные материалы со структурной схемой “мягкая матрица и твердые включения” обеспечивают оптимальное сочетание высокой износостойкости и теплопроводности с низким коэффициентом трения [1, 2]. Среди них наиболее востребованы в машиностроении оловянные бронзы [3], которые обладают хорошими антифрикционными свойствами, коррозионной стойкостью и технологичностью, что обуславливает применение порошков бронзы для широкого ряда технологий консолидации. Однако спеченные материалы имеют низкую твердость и прочность, что приводит к необходимости разработки модифицирующих и упрочня-

ющих добавок. В качестве модификаторов для сплавов могут использоваться различные керамические добавки, которые являются непосредственными зародышами кристаллизации [4]. Основными проблемами при этом являются низкая смачиваемость частиц керамических модификаторов и неравномерность их распределения в объеме материала. В случае отсутствия смачивания частиц упрочняющей фазы расплавленной матрицей на границе раздела часто присутствуют поры, которые могут являться причиной снижения прочностных характеристик материала и его пластичности. Поэтому в качестве модификаторов более перспективно использование интерметаллидов, что в ряде случаев позволяет реализо-

вать двойной механизм упрочнения: не только вводимыми дисперсными частицами, но и за счет выделения дисперсных частиц из образующегося пересыщенного твердого раствора [5–8]. Одним из эффективных способов получения интерметаллических соединений является механохимический синтез [9–14]. Фазовый состав механохимически формируемых сплавов и композитов определяется как соотношением исходных компонентов, так и режимами механической активации.

Хорошая смачиваемость интерметаллидов матричным расплавом и зернограницные взаимодействия обеспечивают требуемые физико-механические свойства материала. В этой связи представляет интерес модифицирование оловянной бронзы интерметаллидами на основе меди.

В работе изучалось влияние условий механической активации (МА) смеси Cu–12% Sn с различным содержанием модификатора (Cu_9Al_4) на структурно-фазовый состав и морфологию формируемых композитов, а также физико-механические и триботехнические свойства материала, получаемого методом спекания МА смеси под давлением.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали порошки меди марки ПМС-1 и олова марки ПОЭ с размерами частиц ~40 мкм, а также порошок механохимически синтезированного наноструктурированного (с размерами кристаллитов ~3 нм) монофазного интерметаллида Cu_9Al_4 с бимодальным распределением частиц по размерам в диапазонах 0.2–0.4 и 2–4 мкм [15].

МА смеси порошков меди и олова в массовом соотношении 88 и 12% соответственно, проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением (внутренний объем стального барабана 250 см³, диаметр стальных шаров 5 мм, загрузка шаров 200 г, навеска обрабатываемого образца 10 г, скорость вращения барабанов ~1000 об/мин вокруг общей оси) [16]. Длительность обработки порошковой смеси составила 2 мин. Модифицирование механосинтезированной бронзы Cu–12 мас. % Sn добавлением Cu_9Al_4 в количестве 10 и 20 мас. % проводили в тех же условиях, длительность механической обработки смесей – от 40 с до 8 мин. Во избежание окисления металлов эксперименты проводили в среде аргона.

Консолидацию порошков осуществляли спеканием в графитовых тиглях размером $\varnothing 10 \times 8$ мм, которое включает предварительное холодное прессование при давлении 30 МПа, последующий нагрев до температуры 950°C и выдержку 30 мин с последующим охлаждением на воздухе.

Структурно-фазовое состояние образцов после МА и спекания изучали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре D8 Advance

(CuK_α -излучение). Фазовый состав продуктов определяли по данным рентгеновской дифракции с использованием базы данных Международного центра дифракционных данных (ICDD) PDF4 [17]. Параметры элементарных ячеек сосуществующих фаз рассчитывали с использованием программы Celref [18]. Количественный фазовый анализ проводили по результатам полнопрофильного анализа по методу Ритвельда с использованием программного пакета DIFFRAC^{plus}. TOPAS [19]. Микроструктурные характеристики (размер кристаллитов L и микронапряжения ϵ) оценивали с использованием “дубль-Фойгт” (doubleVoigt) методологии. Для разделения вкладов в уширение пиков от L использовали функцию Лоренца, от ϵ – функцию Гаусса.

Морфологию синтезированных порошковых сплавов и композитов и микроструктуру спеченных материалов исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборах Hitachi-Tabletop TM-1000 и Carl Zeiss LEO 420. Для съемки изображений использовали детекторы вторичных электронов.

Триботехнические испытания образцов цилиндрической формы размером $\varnothing 10 \times 8$ мм проводили в условиях сухого трения на автоматизированном трибометре АТВП, работающем по схеме возвратно-поступательного перемещения призматического образца по контртелу со скоростью 0.1 м/с и при номинальном контактном давлении 1.5 МПа [20]. В качестве контртела использовали пластину, изготовленную из закаленной углеродистой стали 60Г с микротвердостью $H_\mu = 4840$ МПа. В качестве триботехнических характеристик, подлежащих оценке в процессе испытаний, выбраны массовый износ и коэффициент трения. Интенсивность изнашивания I_q определяли на стадии установившегося изнашивания как отношение потери массы к пути трения. Измерение микротвердости H_μ проводили на приборе ПМТ-3, при нагрузке 1.96 Н.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве материала бронзы с мягкой матрицей для последующего модифицирования интерметаллидом механохимически синтезирован прекурсор Cu–12 мас. % Sn. Рентгеноструктурный анализ такого порошка, полученного при механической активации смеси меди и олова в планетарной шаровой мельнице в течение 2 мин, показал наличие фаз остаточной меди, твердых растворов и интерметаллидов системы Cu–Sn (табл. 1).

По данным РЭМ в смеси Cu + 12 мас. % Sn после механической активации в течение 2 мин формируется слоистая структура с частицами пластинчатой морфологии с размерами 100–150 мкм (рис. 1а).

Модифицирующая добавка, механохимически синтезированный интерметаллид Cu_9Al_4 , полученный в результате 20 мин МА порошковой смеси состава $\text{Cu} + 20 \text{ мас. \% Al}$, имеет размер кристаллитов $\sim 3 \text{ нм}$ при размерах частиц $0.2\text{--}4 \text{ мкм}$ (рис. 1б).

Модифицирование механосинтезированной бронзы $\text{Cu}\text{--}12 \text{ мас. \% Sn}$ с 10 и 20 мас. $\% \text{Cu}_9\text{Al}_4$ осуществлено высокоэнергетической механической обработкой в течение 40 с — 8 мин.

$\text{Cu}\text{--}12 \text{ мас. \% Sn}$ (МА 2 мин) + 10 мас. $\% \text{Cu}_9\text{Al}_4$

Рентгеноструктурный анализ продукта смеси $\text{Cu}\text{--}12 \text{ мас. \% Sn}$ (МА 2 мин) с 10 мас. $\% \text{Cu}_9\text{Al}_4$ после 40 с МА показал, что за это время остаточная медь полностью расходуется на формирование твердых растворов олова в меди, полностью исчезает интерметаллическое соединение $\text{Cu}_{40.4}\text{Sn}_{11}$, незначительно уменьшается содержание интерметаллического соединения Cu_3Sn (табл. 2). Фаза твердого раствора характеризуется малым размером кристаллитов и высоким уровнем микронапряжений, что может указывать на ее высокую дефектность.

После 2 мин МА в продукте не обнаруживаются интерметаллические соединения системы медь—олово, а твердые растворы олова в меди превращаются в тройной твердый раствор олова и алюминия в меди $\text{Al}_{0.05}\text{Cu}_{0.9}\text{Sn}_{0.05}$ с высоким уровнем микронапряжений (табл. 2).

Незначительно уменьшается количество фазы интерметаллического соединения Cu_9Al_4 , и существенно возрастают размер его кристаллитов и уровень микронапряжений по сравнению с характеристиками исходного интерметаллического соединения. Появляется незначительное количество фазы $\text{Cu}_{8.58}\text{Al}_{4.42}$.

При дальнейшей МА в течение 4 мин в продукте увеличивается содержание тройного твердого раствора алюминия и олова в меди, и более чем в два раза снижается уровень микронапряжений в

Таблица 1. Рентгеноструктурные параметры смеси $\text{Cu} + 12 \text{ мас. \% Sn}$ после МА в течение 2 мин

	Фазовый состав	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	Мас. $\%$
1	Cu	3.616	3.616	3.616	32.6
2	Cu_3Sn^*	5.470	38.303	4.323	14.9
3	$\text{Cu}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}$	3.651			37.7
4	$\text{Cu}_3\text{Sn}^{**}$	5.511		4.319	2.9
5	$\text{Cu}_{40.4}\text{Sn}_{11}$	17.926			6.1
6	$\text{Cu}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}$	3.646			5.8

* Пр. гр. Cmcm ; ** Пр. гр. $\text{P6}_3/\text{mmc}$.

нем (табл. 2). Также более чем в два раза снижается содержание фазы с дефицитом меди, и более чем в три раза — модифицирующей добавки Cu_9Al_4 . Размеры кристаллитов и уровень микронапряжений этих фаз практически не изменяются.

При увеличении времени МА до 8 мин в продукте полностью исчезает фаза $\text{Cu}_{8.58}\text{Al}_{4.42}$, и практически полностью — модифицирующая добавка Cu_9Al_4 (0.6 мас. $\%$), продукт МА представляет собой преимущественно тройной твердый раствор алюминия и олова в меди $\text{Al}_{0.05}\text{Cu}_{0.9}\text{Sn}_{0.05}$ (99.4 мас. $\%$).

Электронно-микроскопические исследования показали, что после механической активации в течение 40 с морфология частиц и их размеры практически не изменяются по сравнению с параметрами исходной механохимически синтезированной бронзы без модифицирующих добавок (рис. 2а, фото 1). При увеличении времени МА до 2 мин форма и размеры частиц изменяются незначительно (рис. 2а, фото 2). При дальнейшем увеличении длительности МА (4 мин) размер частиц заметно возрастает, их форма из пластинчатой преобразуется в полиэдрическую (рис. 2а, фото 3). МА в течение 8 мин приводит к формированию крупных сферических частиц с размерами $600\text{--}900 \text{ мкм}$ (рис. 2а, фото 4). Согласно данным рентгеноструктурного анализа практически един-

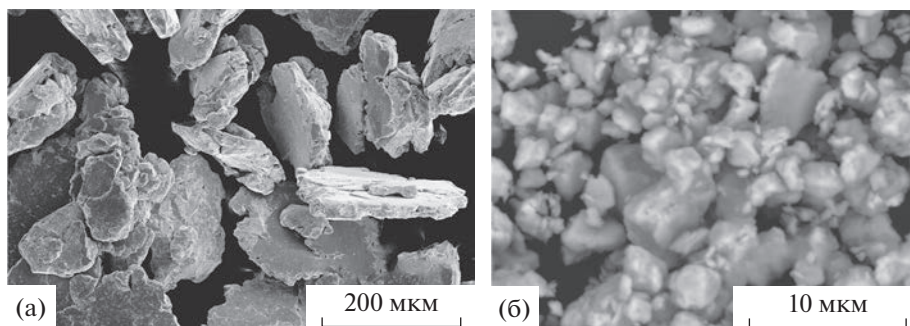


Рис. 1. РЭМ-изображения частиц продукта: (а) в системе $\text{Cu}\text{--}12 \text{ мас. \% Sn}$ после МА в течение 2 мин; (б) в системе $\text{Cu}\text{--}20 \text{ мас. \% Al}$, после МА в течение 20 мин.

Таблица 2. Рентгеноструктурные параметры смеси Cu–12 мас. % Sn с 10 мас. % Cu₉Al₄ после МА

Время МА, с	Фаза	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	Мас. %	<i>L</i> , нм	ε, %
40	Cu ₃ Sn	5.4920	4.3220	7.2	12.6	0.4
	Cu _{0.932} Sn _{0.068}	3.6660		32.4	6.3	1.9
	Cu ₉ Al ₄	8.7220		8.8	5.3	—
	Cu _{0.97} Sn _{0.03}	3.6220		51.6	—	1.5
120	Cu _{8.58} Al _{4.42}	8.9850		5.8	—	—
	Al _{0.05} Cu _{0.9} Sn _{0.05}	3.6685		86.6	—	1.8
	Cu ₉ Al ₄	8.7130		7.6	13.5	0.2
	Cu _{8.58} Al _{4.42}	8.9770		2.8	—	0.8
240	Al _{0.05} Cu _{0.9} Sn _{0.05}	3.6766		94.8	—	0.9
	Cu ₉ Al ₄	8.6970		2.4	14.0	0.2
	Al _{0.05} Cu _{0.9} Sn _{0.05}	3.6818		99.4	—	—
	Cu ₉ Al ₄	8.6968		0.6	—	—

Таблица 3. Рентгеноструктурные параметры смеси Cu–12 мас. % Sn с 20 мас. % Cu₉Al₄ после МА

Время МА, с	Фаза	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	Мас. %	<i>L</i> , нм	ε, %
40	Cu ₃ Sn	5.4939	4.3190	7.5	—	0.7
	Cu _{0.932} Sn _{0.068}	3.6660		30.2	6.4	1.9
	Cu ₉ Al ₄	8.7190		17.5	6.2	—
	Cu _{0.97} Sn _{0.03}	3.6213		44.8	—	1.5
120	Cu _{0.9} Sn _{0.1}	3.6697		86.0	—	2.2
	Cu ₉ Al ₄	8.7125		14.0	14.0	0.2
240	Cu _{0.9} Sn _{0.1}	3.6787		87.0	128.0	1.6
	Cu ₉ Al ₄	8.7053		13.0	14.0	0.2
480	Cu _{0.9} Sn _{0.1}	3.6799		89.8	128.0	1.6
	Cu ₉ Al ₄	8.6990		10.2	14.0	0.2

ственной фазой в активированном образце становится тройной твердый раствор олова и алюминия в меди. Сферическая форма и рост размера частиц в ходе МА, наиболее вероятно, связаны с высокой пластичностью продукта МА, как и в случае алюминиевых бронз (Cu–10 мас. % Al) [21].

Cu–12 мас. % Sn (МА 2 мин) + 20 мас. % Cu₉Al₄

На начальной стадии МА (40 с) смесь Cu–12 мас. % Sn (МА 2 мин.) с 20 мас. % Cu₉Al₄ ведет себя как смесь с 10 мас. % модифицирующей добавки: полностью исчезают медь и интерметаллическое соединение Cu₄₁Sn₁₁, незначительно снижается содержание Cu₃Sn и почти в два раза возрастает содержание твердых растворов олова в меди с высо-

ким уровнем микронапряжений (1.9%) и размерами кристаллитов около 6 нм (табл. 3).

Электронно-микроскопические данные свидетельствуют о схожести морфологических и размерных характеристик композитов, образующихся в смесях с 10 и 20 мас. % модифицирующей добавки (рис. 2б, фото 1).

Дифракционная картина смеси Cu–12 мас. % Sn с 20 мас. % Cu₉Al₄, механоактивированной в течение 2 мин, существенно отличается от таковой для смеси с 10 мас. % Cu₉Al₄: не образуются ни тройной твердый раствор алюминия и олова в меди, ни твердый раствор алюминия в меди. Продукт становится двухфазным: основной фазой является твердый раствор олова в меди Cu_{0.9}Sn_{0.1} с уровнем микронапряжений выше 2%, и остается модифицирующая добавка Cu₉Al₄, размеры кри-

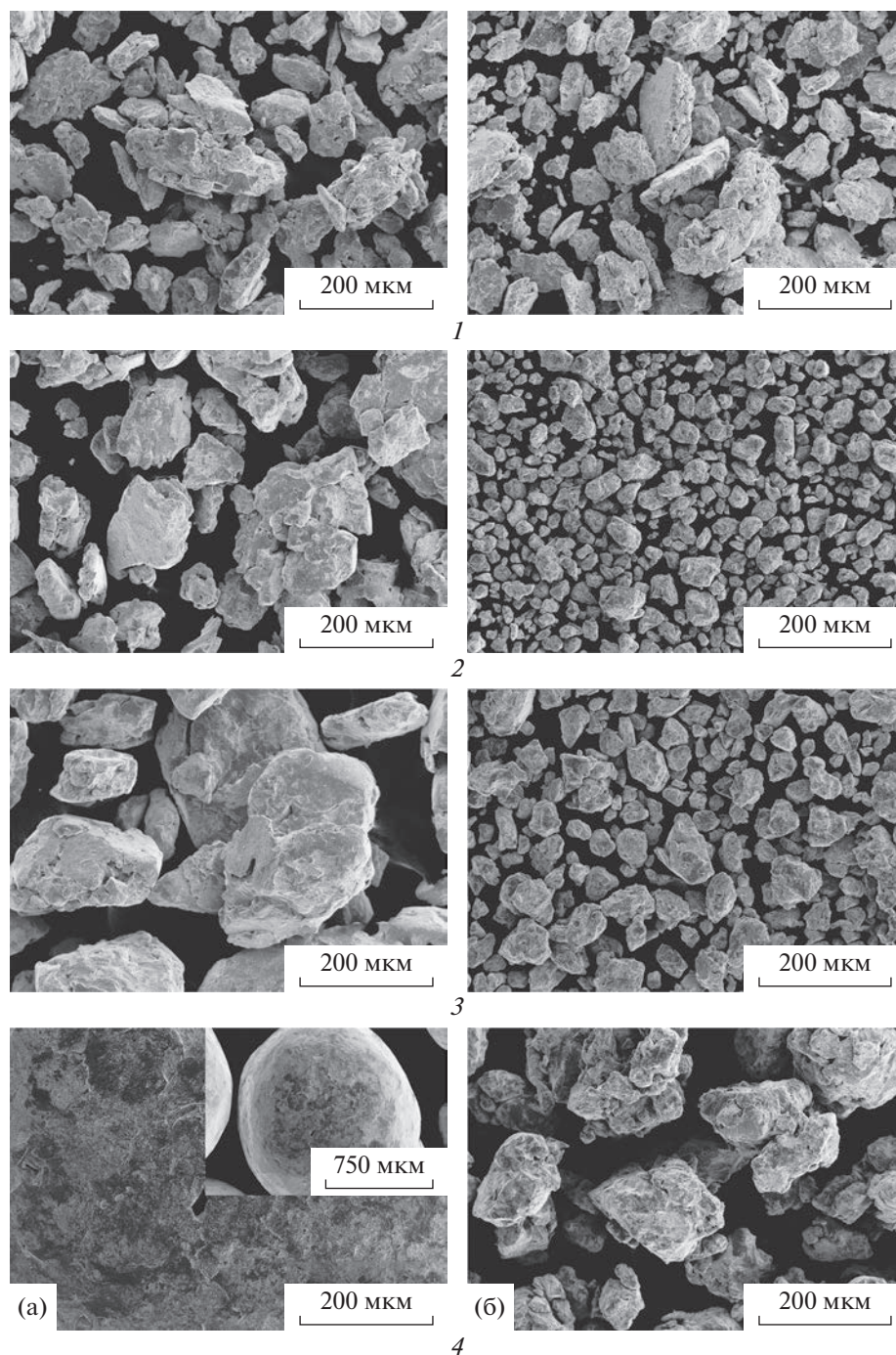


Рис. 2. РЭМ-изображения частиц смесей Cu–12 мас. % Sn с 10 мас. % Cu_9Al_4 (а) и 20 мас. % Cu_9Al_4 (б) после МА в течение 40 с (1), 2 (2), 4 (3) и 8 мин (4).

сталлитов которой возрастают более чем в три раза по сравнению с размерами исходного интерметаллида.

Данные РЭМ (рис. 26, фото 2) также свидетельствуют об отличии активированных смесей Cu–12 мас. % Sn с разным содержанием интерметаллида: размеры частиц смеси с 20 мас. % Cu_9Al_4

существенно меньше, чем с 10 мас. % модифицирующей добавки.

После 4 мин МА фазовый состав и содержание фаз в продукте сохраняются; снижается уровень микронапряжений твердого раствора олова в меди, размер его кристаллитов составляет более 100 нм, что указывает на рекристаллизационные процессы. По сравнению с 2 мин МА частицы

Таблица 4. Триботехнические свойства модифицированных механосинтезированных бронз в режиме сухого трения при нагрузке 1.5 Н

Состав образцов	Интенсивность массового изнашивания, $\times 10^{-3}$, мг/м	Коэффициент трения, f
БрОФ 10-1	46.0	1.0–1.1
Cu–12 мас. % Sn	42.0	0.7–0.9
Cu–12 мас. % Sn, отжиг 520°C	35.3	0.7–0.9
Cu–12 мас. % Sn + 10 мас. % Cu ₉ Al ₄	30.1	0.6–0.7
Cu–12 мас. % Sn + 10 мас. % Cu ₉ Al ₄ , отжиг 520°C	26.3	0.6–0.7
Cu–12 мас. % Sn + 20 мас. % Cu ₉ Al ₄	32.8	0.5
Cu–12 мас. % Sn + 20 мас. % Cu ₉ Al ₄ , отжиг 520°C	28.9	0.5

практически не изменяются, но остаются существенно более мелкими, чем в смеси с 10 мас. % добавки (рис. 2б, фото 3).

После 8 мин МА фазовый состав также практически не изменяется, количество твердого раствора олова в меди незначительно увеличивается, а интерметаллида — уменьшается, размеры кристаллитов и уровни микронапряжений обеих фаз сохраняются. По данным РЭМ, с увеличением длительности МА до 8 мин размер частиц порошка увеличивается до 68–400 мкм, но они остаются значительно более мелкими по сравнению с частицами смеси Cu–12 мас. % Sn с 10 мас. % Cu₉Al₄, в которых сформировался тройной твердый раствор алюминия и олова в меди (рис. 2б, фото 4).

Существенно меньшие размеры частиц активированных образцов бронзы с 20 мас. % Cu₉Al₄ по сравнению с бронзой с 10 мас. % Cu₉Al₄ обусловлены присутствием интерметаллида, снижающего пластичность материала.

Консолидация порошков смесей Cu–12 мас. % Sn с 10 и 20 мас. % Cu₉Al₄ (МА 2 мин) методом спекания под давлением

Для спекания использовали механически активированные порошки как смеси Cu–12 мас. % Sn, так и модифицированных смесей с 10 мас. % и 20 мас. % Cu₉Al₄ после 2 мин МА. При спекании через расплав в модифицированных образцах с 10 мас. % Cu₉Al₄ формируется структура материала на основе твердого раствора с параметром решетки $a = 3.6662 \text{ \AA}$ с включениями дисперсных фаз Cu₉Al₄ и Cu₄₁Sn₁₁, последняя фаза образуется за счет распада твердого раствора. При этом происходит частичное разделение фаз с вытеснением менее плотной фазы интерметаллида Cu₉Al₄ к границам раздела. После отжига наблюдается образование дендритных структур и эвтектоида с интерметаллидом Cu₄₁Sn₁₁. Микротвердость сплавов повышается в 1.6–2 раза (до $H_{\mu} = 2730 \text{ МПа}$) относи-

тельно микротвердости известной бронзы БрОФ10-1 и сплава, полученного при спекании механосинтезированной бронзы Cu–12 мас. % Sn.

Модифицирование бронзы интерметаллидом в количестве 20 мас. % позволяет обеспечить сохранение высоких значений микротвердости спеченного материала и после высокотемпературного отжига при 520°C ($H_{\mu} = 2720 \text{ МПа}$). Снижение параметра решетки твердого раствора до $a = 3.6551 \text{ \AA}$ и увеличение содержания интерметаллида Cu₄₁Sn₁₁ указывает на дисперсионное упрочнение сплава.

Изучено массовое изнашивание спеченных материалов на основе оловянных бронз с различным содержанием модифицирующей добавки до и после отжига при 520°C (табл. 4).

Интенсивность изнашивания материала на основе механохимически синтезированного порошка Cu–12 мас. % Sn незначительно меньше, чем у бронзы БрОФ 10-1, коэффициент трения снижается в 1.2–1.4 раза, однако диапазон разброса его значений достаточно широк: $f = 0.7–0.9$. После отжига интенсивность изнашивания уменьшается в 1.2 раза, коэффициент трения не изменяется. Модифицирование бронзы Cu–12 мас. % Sn интерметаллидом Cu₉Al₄ (10 мас. %) позволяет снизить изнашиваемость в 1.4 раза (без отжига) и в 1.6 раза после отжига и снизить коэффициент трения в 1.2–1.3 раза. Для состава с 20 мас. % Cu₉Al₄ интенсивность изнашивания уменьшается в 1.3 раза (без отжига) и в 1.5 раза после отжига, коэффициент трения снижается в 1.6 раза, и достигается стабильное значение $f = 0.5$.

Уменьшение коэффициента трения модифицированных бронз указывает на снижение адгезионного взаимодействия пары трения, что может быть связано с увеличением их микротвердости. Высокотемпературный отжиг не оказывает влияния на коэффициент трения, но снижает интенсивность изнашивания, что связано с дополнительным дисперсионным упрочнением материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Механохимически синтезированная оловянная бронза модифицирована интерметаллидом Cu_9Al_4 в количестве 10 и 20 мас. %. Показано, что при содержании 10 мас. % Cu_9Al_4 механохимически формируется тройной твердый раствор олова и алюминия в меди, а при 20 мас. % Cu_9Al_4 в продукте сохраняется интерметаллид Cu_9Al_4 и формируется твердый раствор олова в меди.

Спеченные материалы на основе механохимически синтезированной бронзы Cu –12 мас. % Sn по триботехническим параметрам незначительно отличаются от промышленной бронзы БрОФ 10-1. Однако при модифицировании ее интерметаллидом Cu_9Al_4 в количестве 10 и 20 мас. % уменьшается интенсивность изнашивания материала в 1.4–1.6 раза и в 1.3–1.5 раза соответственно для двух составов и снижается коэффициент трения в 1.2–1.3 раза и в ~1.6 раза соответственно, до значения $f = 0.5$ для состава с 20 мас. % Cu_9Al_4 .

Работа выполнена в рамках государственных заданий ИХТТМ СО РАН (№ 121032500062-4) и ОИМ НАН Беларуси (№ ГР 20210803).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волочко А.Т. Модифицирование эвтектических и первичных частиц кремния в силуминах. Перспективы развития // Литье и металлургия. 2015. Т. 4(81). С. 38–45.
2. Dudina D.V., Bokhonov B.B., Batraev I.S., Amirastanov Y.N., Ukhina A.V., Kuchumova I.D., Legan M.A., Novoselov A.N., Gerasimov K.B., Bataev I.A., Georgarakis K., Koga G.Y., Guo Y., Botta W.J., Jorge A.M. Jr. Interaction between Fe66Cr10Nb5B19 metallic glass and aluminum during spark plasma sintering // Mater. Sci. Eng. A. 2021. V. 799. P. 140165.
3. Бронзы оловянные литейные. ГОСТ 613-79.
4. Лукьянов Г.С., Никитин В.М. Алюминиевые лигатуры с мелкокристаллическим строением // Литейное производство. 1997. № 8–9. С. 13–14.
5. Feldshtein E., Kietek P., Kietek T., Dyachkova L., Letsko A. On some mechanical properties and wear behavior of sintered bronze based composites reinforced with some aluminides microadditives // Int. J. Appl. Mechan. Eng. 2017. V. 22. № 2. P. 293–302.
6. Celikyurek İ., Korpe N.O., Olcer T., Galer R. Microstructure, properties and wear behaviors of (Ni3Al)p reinforced Cu matrix composites // J. Mater. Sci. Technol. 2011. V. 27. № 10. P. 937–943.
7. Григорьева Т.Ф., Дудина Д.В., Петрова С.А., Ковалева С.А., Батраев И.С., Восмерилов С.В., Девяткина Е.Т., Ляхов Н.З. Композиты с алюминиевой матрицей, упрочненные частицами Cu_9Al_4 : механохимический синтез и консолидация методом электроискрового спекания // ФММ. 2021. Т. 122. № 8. С. 824–830.
8. Feng Li, Ishihara K.N., Shingu P.H. The Formation of Metastable Phases by Mechanical Alloying in the Aluminum and Copper System // Metal. Trans. A. 1991. V. 22A. P. 2850.
9. Kahtan S. Mohammed, Haider T. Naeem, Siti Nadira Iskak. Study of the feasibility of producing Al–Ni intermetallic compounds by mechanical alloying // PhMM. 2016. V. 117. № 8. P. 795–804.
10. Schwarz R.B., Srinivasan S., Desch P.B. Synthesis of metastable aluminum-based intermetallics by mechanical alloying // Mater. Sci. Forum. 1992. V. 88–90. P. 595–602.
11. D'Angelo L., Ochoa J., González G. Comparative study for the formation of the NiAl, TiAl, FeAl intermetallic compounds by mechanical alloying // J. Metastable and Nanocryst. Mater. 2004. V. 20–21. P. 231–236.
12. Бродова И.Г., Волков А.Ю., Ширинкина И.Г., Калонов А.А., Яблонских Т.И., Астафьев В.В., Елохина Л.В. Эволюция структуры и свойств тройных Al/Cu/Mg композитов при деформационно-термической обработке // ФММ. 2018. Т. 119. № 12. С. 1271–1277.
13. Елсуков Е.П., Ульянов А.Л., Порсев В.Е., Колодкин Д.А., Загайнов А.В., Немцова О.М. Особенности механического сплавления высококонцентрированных сплавов Fe–Cr // ФММ. 2018. Т. 119. № 2. С. 165–170.
14. Воронина Е.В., Аль Саеди А.К., Иванова А.Г., Аржников А.К., Дулов Е.Н. Структурно-фазовые превращения в процессе приготовления упорядоченных тройных сплавов систем Fe–Al–M (M = Ga, B, V, Mn) с использованием механосплавления // ФММ. 2019. Т. 120. № 12. С. 1314–1321.
15. Григорьева Т.Ф., Петрова С.А., Ковалева С.А., Дудина Д.В., Батраев И.С., Киселева Т.Ю., Жолудев С.И., Восмерилов С.В., Девяткина Е.Т., Удалова Т.А., Поляков С.Н., Ляхов Н.З. Механохимический синтез порошков сплавов системы Cu–Al и их консолидация методом электроискрового спекания // ФММ. 2021. Т. 122. № 7. С. 729–736.
16. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1986. 302 с.
17. Powder Diffraction File PDF4+ ICDD Release 2020.
18. Laugier J., Bochu B. LMGP-Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments. ENSP. Grenoble: Lab. Matériaux génie Phys., 2003.
19. DIFFRAC^{plus}. TOPAS. Bruker AXS GmbH, Ostliche Rheinbrückenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany. 2006.
20. Караваев М.Г., Кукареко В.А. Автоматизированный трибометр с возвратно-поступательным движением // Надежность машин и технических систем. 2001. № 1. С. 37–39.
21. Коростелева Е.Н. Формирование структуры и механические свойства спеченной алюминиевой бронзы. Дис. ... канд. техн. наук, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, 2000. 218 с.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФFUЗИЯ

УДК 669.715

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ДЕФОРМИРУЕМЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al–Mg–Sc С РАЗНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ СКАНДИЯ

© 2023 г. И. Бенариеб^а, *, Н. В. Дынин^а, Д. В. Зайцев^а, С. В. Сбитнева^а

^аНИИЦ “Курчатовский институт” – ВИАМ, ул. Радио, 17, Москва, 105005 Россия

*e-mail: benar1294@gmail.com

Поступила в редакцию 25.07.2022 г.

После доработки 24.09.2022 г.

Принята к публикации 21.10.2022 г.

Представлены результаты исследований круглых слитков диаметром 110 мм и холоднокатаных листов толщиной 2 мм из экспериментальных Al–Mg–Sc сплавов с разным содержанием скандия (0.07 и 0.20 мас. %). Методом просвечивающей электронной микроскопии с применением термодинамического моделирования изучены особенности структурно-фазового состояния материала. Установлено, что снижение содержания скандия с 0.20 до 0.07% приводит к увеличению размера зерна в слитках в 2 раза, падению упрочнения при гомогенизации на 46% и уменьшению прочности отожженных листов на 10–20%, что обусловлено меньшим количеством ключевой фазы Al₃(Sc,Zr). На отожженных листах из экономнолегированного сплава, полученных в экспериментальных условиях, достигнут хороший уровень прочностных характеристик ($\sigma_B > 400$ МПа; $\sigma_{0.2} > 300$ МПа), превышающий свойства традиционного сплава AMg6 ($\sigma_B > 350$ МПа; $\sigma_{0.2} > 150$ МПа).

Ключевые слова: сплавы системы Al–Mg–Sc, скандий, экономное легирование, модифицирование, тонкая структура, программный комплекс Thermo-Calc

DOI: 10.31857/S0015323022600976, **EDN:** KPCDBI

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время деформируемые алюминиевые сплавы системы Al–Mg–Sc относят к перспективным конструкционным материалам для применения в ракетно-космической технике и судостроении. Повышенная прочность этих сплавов (по сравнению со сплавами группы AMg) достигается благодаря малой добавке переходного металла – скандия, который обеспечивает значительное структурное и дисперсионное упрочнение материалу, а также способствует повышенной свариваемости с получением прочности сварных соединений, близкой к основному металлу. При этом данные сплавы имеют высокую коррозионную стойкость на уровне Al–Mg-сплавов [1–7].

На настоящий момент широкое применение освоенных в промышленности Al–Mg–Sc сплавов сдерживает их высокая стоимость ввиду наличия дорогостоящего редкоземельного элемента в их составе – скандия (при его содержании $\geq 0.2\%$). В связи с этим для повышения экономического эффекта их использования рассматривается возможность снижения количества скандия (до 0.05–0.15%) при условии незначительной потери (или сохранения) механических свойств относительно классических композиций. На основе концепции экономного легирования российскими

специалистами предложен ряд сплавов со сниженным содержанием скандия, для которых показана возможность достижения повышенной прочности [8–10].

Для решения задачи разработки, освоения и внедрения новых экономнолегированных сплавов системы Al–Mg–Sc в промышленности необходимо проведение дальнейших систематических исследований формирования структуры и комплекса свойств в процессе изготовления из них полуфабрикатов с учетом содержания скандия [4, 8, 11].

Цель данной работы заключается в исследовании особенностей структурно-фазового состояния и получаемых свойств экспериментальных Al–Mg–Sc сплавов с разным содержанием скандия (0.07 и 0.20 мас. %).

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материала для исследований использовали круглые слитки диаметром 110 мм из экспериментальных сплавов системы Al–Mg–Sc и холоднокатаные листы толщиной 2 мм, изготовленные из них. Были выбраны два состава: базовый сплав типа В-1579 (A2) и экономнолегиро-

Таблица 1. Химический состав экспериментальных сплавов системы Al–Mg–Sc

Образец	Содержание элементов, % (мас./ат.)											
	Al	Mg	Sc	Zr	Mn	Ti	Zn	Ni	Cr	Fe	Si	Sc/Zr
A1	Осн.	4.5/5.0	0.07/0.04	0.12/0.03	0.44/0.22	0.11/0.06	0.5/0.2	0.10/0.05	<0.1	0.03	<0.01	0.6/1.3
A2		4.8/5.3	0.20/0.12	0.14/0.04	0.51/0.25	0.04/0.02						1.4/3.0

ванный сплав (A1) с содержанием скандия, сниженным в 3 раза по сравнению базовым составом.

Экспериментальные сплавы были выплавлены в электрической печи сопротивления со съемным тиглем номинальной емкости 10 кг. Для приготовления сплавов использованы следующие шихтовые материалы: алюминий марки А99, магний марки МГ95, цинк марки Ц0, двойные лигатуры Al–2% Sc, Al–2% Zr, Al–20% Mn, Al–14% Ni, Al–14% Cr, Al–3.7% Ti. Слитки диаметром 110 мм получены методом полунепрерывного литья в водоохлаждаемый кристаллизатор скольжения. Фактический химический состав (мас. %) слитков, определенный методом атомно-эмиссионной спектроскопии, приведен в табл. 1.

Гомогенизацию слитков проводили при температуре печи 380°C в течение 8 ч, после чего слитки подвергали механической обработке. Технологическая схема изготовления листов предусматривала три этапа: горячая ковка цилиндрического слитка на плоскую заготовку до толщины 40 мм, горячая прокатка на заготовку до толщины 4 мм, далее холодная прокатка на лист до толщины 2 мм (размер полученных карточек – 150 × 550 мм).

Экономнолегированный сплав не потребовал проведения повторного нагрева при горячей прокатке, в отличие от базового сплава. Для повышения пластичности перед холодной прокаткой провели предварительный отжиг горячекатаного проката. Окончательный (стабилизирующий) отжиг холоднокатаных листов проводили по стандартному ступенчатому режиму для сплавов АМг5 и АМг6: первая ступень – при температуре 320°C в течение 1 ч, вторая ступень – при температуре 250°C в течение 1 ч.

Микроструктурный анализ выполнен на микроскопе Olympus GX51 со съемкой в поляризованном свете. Исследования структуры методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на микроскопах JEM 200CX и Теспаи G2 F20 с применением энергодисперсионного спектрометра X-Max80T. Твердость слитков (HRB) измеряли на твердомере DuraJet по ГОСТ 9013. Механические испытания на статическое растяжение листов выполнены на образцах типа II по ГОСТ 1497 на испытательной машине Zwick Roell Z100 при комнатной температуре. Испытания на коррозионную стойкость к межкристаллитной коррозии (МКК) проведены по ГОСТ

9.904 в рабочих емкостях при полном погружении образцов в раствор № 2 (при температуре раствора 30 ± 5°C) в течение 6 ч, а к расслаивающей коррозии (РСК) – по ГОСТ 9.021 в рабочих емкостях при полном погружении образцов в раствор № 4 в течение 7 сут. Термодинамическое моделирование равновесного фазового состава проводили в программном комплексе Thermo-Calc (версия 8.1, база данных TTAL8).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термодинамическое моделирование фазового состава сплавов Al–Mg–Sc

Программный комплекс Thermo-Calc является важным инструментом для оценки фазового состава многокомпонентных алюминиевых сплавов и может быть полезен при поиске оптимального химического состава экономнолегированных скандийсодержащих сплавов.

Термодинамические расчеты фазового состава показали, что в равновесных условиях для модельных сплавов A1 и A2 возможно присутствие фаз Al₆Mn, Al₃₁Mn₆Ni₂, Al₉Ni₂, Al₃M (M – металл), а также фаз Al₃Mg₂(β) и AlMgZn (T), образующихся при низких температурах (ниже 250°C). Основное различие в равновесном фазовом составе между двумя сплавами заключается в типе кристаллической решетки алюминидов Al₃M и его количестве (рис. 1а).

Согласно результатам моделирования, в рассматриваемых составах (при равновесных условиях) фаза Al₃M может иметь два типа кристаллических структур: тетрагональную D0₂₃ и кубическую L1₂. В состав фазы Al₃M обоих типов, согласно расчету, входят скандий, цирконий, титан, которые имеют переменную растворимость в фазе в зависимости от температуры. Фазу со структурой D0₂₃, в которой эти элементы растворены примерно в одинаковом количестве, можно обозначить Al₃(Zr, Sc), а фазу со структурой L1₂, где основное содержание составляет скандий – Al₃(Sc, Zr). Количество той или иной фазы Al₃M зависит от содержания скандия в сплаве и соотношения Sc/Zr. Так в сплаве A1, в котором Sc/Zr ≈ 1.3 (ат. %), скандий преимущественно уходит в фазу Al₃(Zr, Sc), а в сплаве A2, в котором Sc/Zr ≈ 3 (ат. %) – на образование фазы Al₃(Sc, Zr).

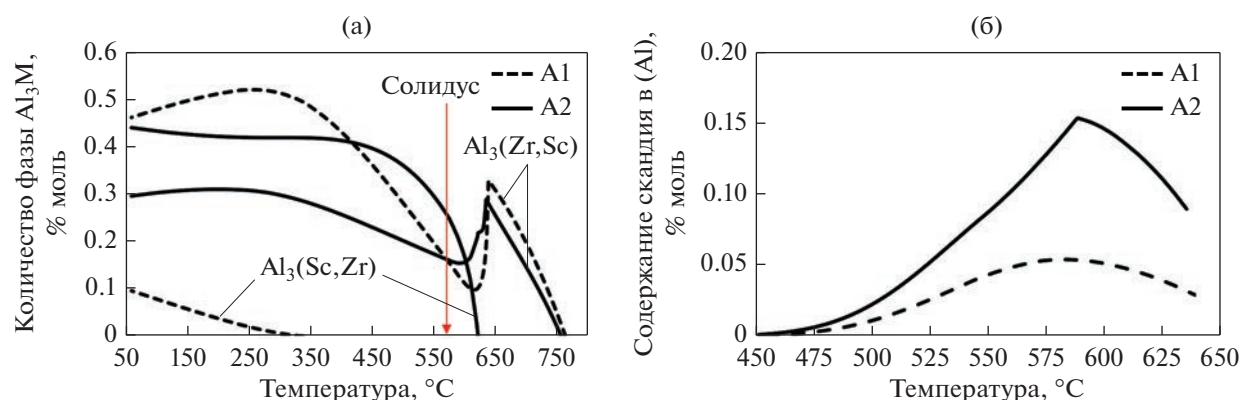


Рис. 1. Результаты расчета фазового состава в модельных сплавах A1 и A2: а) количество фаз типа Al₃M при равновесных условиях; б) содержание скандия в твердом растворе при неравновесной кристаллизации.

Следует отметить, что в сплаве A1 при температурах выше 350°C присутствует фаза со структурой $D0_{23}$, а фаза со структурой $L1_2$ отсутствует, но появляется в незначительном количестве при более низких температурах.

Таким образом, при равновесных условиях в экономнолегированном составе (A1) можно ожидать избыточное количество фазы Al₃(Zr,Sc) и низкое содержание фазы Al₃(Sc, Zr), которая оказывает ключевое влияние на свойства скандийсодержащих алюминиевых сплавов.

Кроме того, проведено моделирование фазового состава сплавов при неравновесной кристаллизации (метод Шейла–Гулливера). Как видно на рис. 1б, содержание скандия C_{Sc} в твердом растворе (Al) изменяется в процессе кристаллизации и достигает максимума в температурном интервале 580–600°C: $C_{Sc} = 0.05$ мол. % – для сплава A1 и $C_{Sc} = 0.15$ мол. % – для сплава A2. В равновесных условиях при температурах гомогенизации и горячей деформации (380–440°C) C_{Sc} на порядок ниже и составляет 0.005–0.01% для обоих сплавов. Это позволяет предположить, что в сплаве A1 при нагревах будет образовано меньшее количество упрочняющих частиц фазы Al₃(Sc,Zr) в процессе распада пересыщенного скандием твердого раствора, и, соответственно, приведет к меньшему уровню дисперсионного упрочнения, в отличие от сплава A2.

Микроструктура и твердость слитков из сплавов системы Al–Mg–Sc

Слитки в литом состоянии имеют однородную недендритную мелкозернистую структуру с равноосной формой зерен (близкой к полиэдрической), по границам которых наблюдаются выделения эвтектических фаз (рис. 2а, 2б). Мелкое зерно литой структуры обусловлено модифицирующим действием титана, циркония и скандия [4, 8], бла-

годаря образующимся в температурном интервале кристаллизации (580–640°C) первичным фазам Al₃(Zr,Sc) и Al₃(Sc,Zr), как показывают расчеты (рис. 1). Экономнолегированный сплав A1 отличается в 2 раза большим размером зерна (~60 мкм) по сравнению с базовым сплавом A2 (~30 мкм) [6] ввиду отсутствия первичной фазы Al₃(Sc,Zr).

Согласно результатам ПЭМ (рис. 3, 4) в тонкой структуре гомогенизированных слитков обоих сплавов по объему зерен в основном присутствуют выделения дисперсоидов двух типов, которые образовались гомогенно в объеме зерен или гетерогенно на дислокациях. Первый тип – мелкие дисперсоиды вытянутой или округлой формы и размером не более 100 нм, которые принадлежат фазам Al₆Mn и Al₃₁Mn₆Ni₂, второй тип – мелкодисперсные глобулярные частицы фазы Al₃(Sc,Zr) размером до 20 нм. Эти выделения образовались во время гомогенизации при распаде пересыщенного твердого раствора, полученного после неравновесной кристаллизации слитка [5, 12]. По результатам качественного локального анализа можно предположить, что скандий составляет ядро частицы Al₃(Sc,Zr), а цирконий может находиться в ее приграничной области в малом количестве (рис. 4).

Следует отметить, что согласно результатам моделирования, в сплаве A1 фаза Al₃(Sc,Zr) не должна присутствовать в равновесных условиях при температуре гомогенизации (см. рис. 1). Различие экспериментальных и расчетных данных можно объяснить тем, что исследуемый материал находится в неравновесном состоянии (после литья), при котором во время гомогенизации (380°C) замедленная диффузия циркония не позволяет успеть образоваться фазе Al₃(Zr,Sc) при распаде пересыщенного твердого раствора [5, 12].

Твердость слитков в исходном (литом) состоянии зависит от содержания скандия (рис. 5), что может быть связано с разным вкладом зеренного

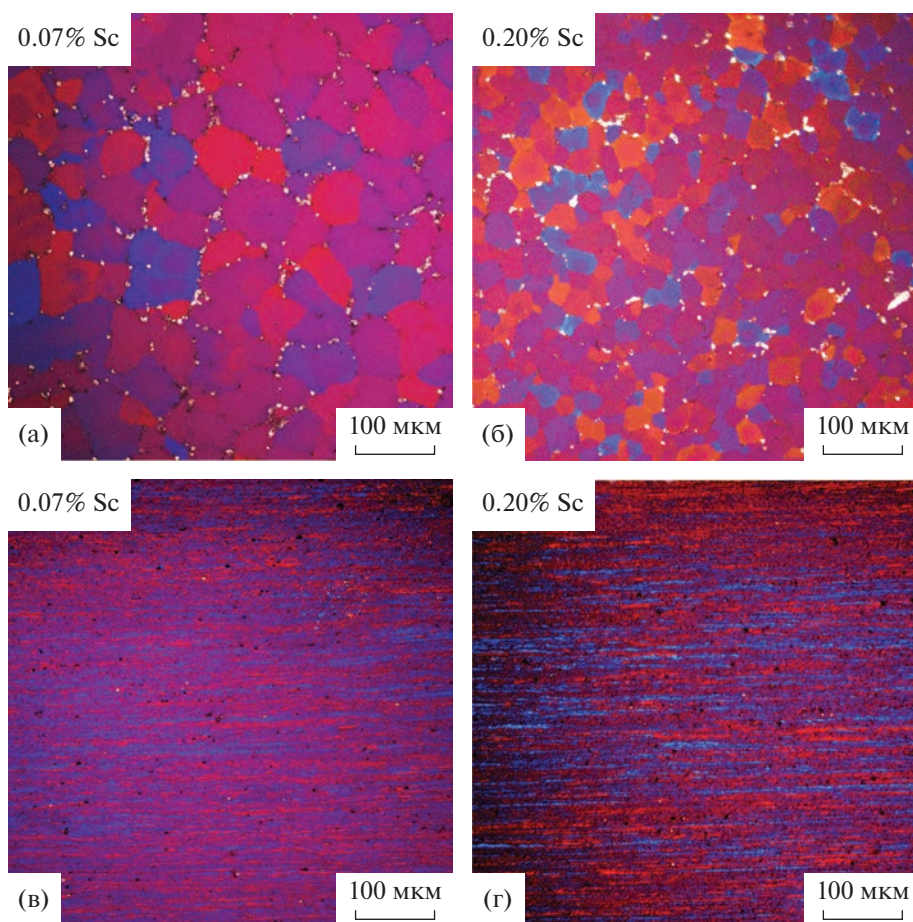


Рис. 2. Типичная микроструктура слитков в литом состоянии (а, б) и отожженных холоднокатаных листов (в, г) из Al–Mg–Sc сплавов с разным содержанием скандия.

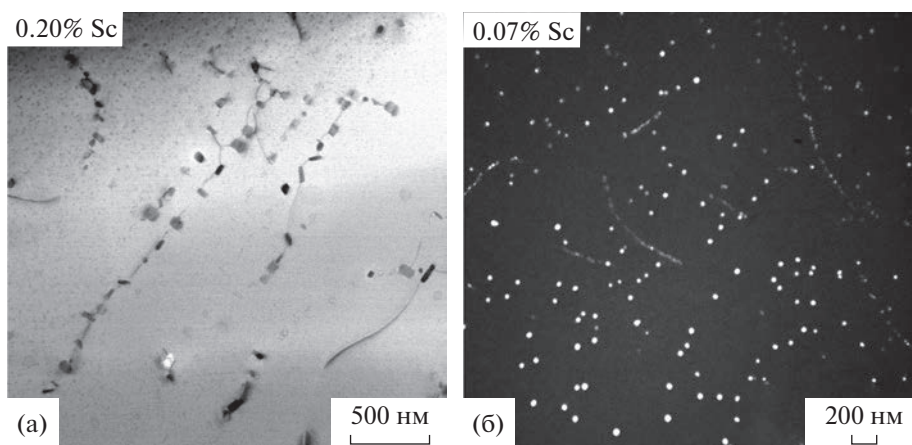


Рис. 3. Тонкая структура слитков после гомогенизации (ПЭМ): а) характер выделения дисперсоидов фаз Al_6Mn и $\text{Al}_{31}\text{Mn}_6\text{Ni}_2$; б) характер выделений фазы $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$.

упрочнения по механизму Холла–Пэтча. Гомогенизация приводит к заметному приросту твердости слитков (на 60% для сплава А1 и на 80% для сплава А2), благодаря выделению при нагреве мел-

кодисперсных когерентных частиц $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$, обеспечивающих дисперсионное упрочнение материала в зависимости от их объемной доли (рис. 1) [6, 12]. Снижение содержания скандия с 0.20 до

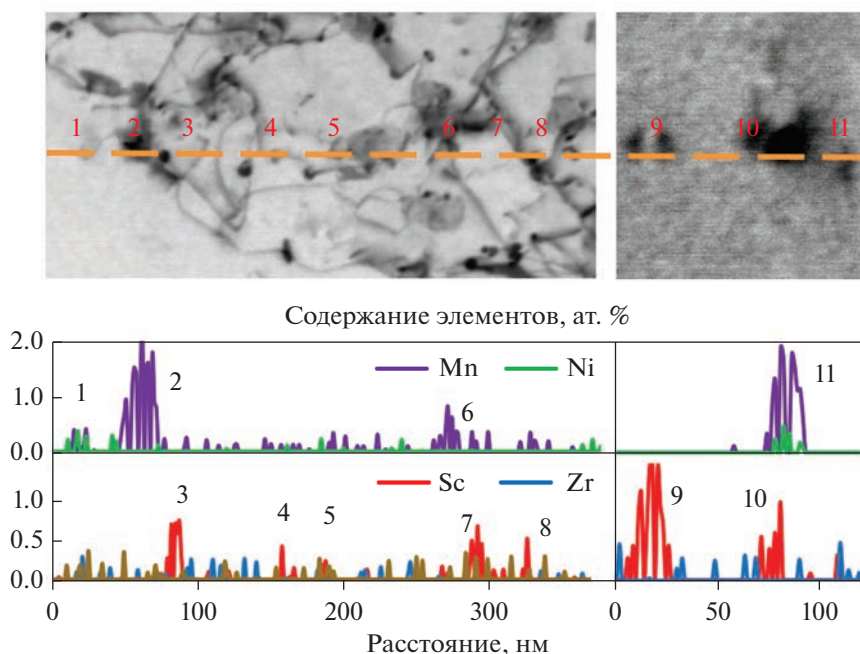


Рис. 4. Результаты рентгеноспектрального микроанализа, иллюстрирующие элементный состав выделений (1–11) в тонкой структуре гомогенизированных слитков.

0.07% приводит к снижению упрочнения при гомогенизации слитков на 46%. Следует отметить, что незначительный вклад в повышение твердости мог быть также внесен и вследствие выделения частиц марганцовистых фаз.

Микроструктура отожженных листов из сплавов системы Al–Mg–Sc

Типичная структура холоднокатаных листов в отожженном состоянии представлена на рис. 2в, 2г.

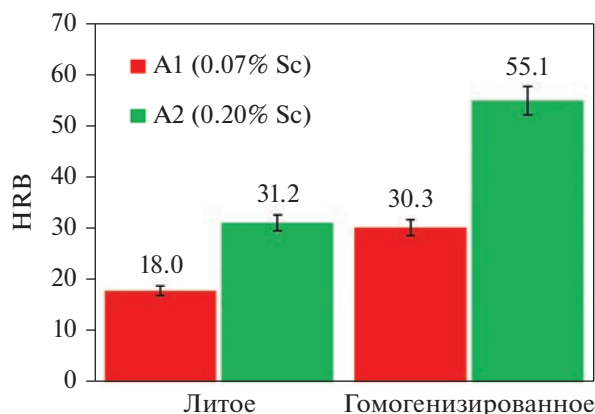


Рис. 5. Влияние содержания скандия на твердость (HRB) слитков Al–Mg–Sc сплавов в литом и гомогенизированном состоянии.

Видно, что оба сплава обеспечивают сохранение волокнистой, преимущественно нерекристаллизованной структуры по всей толщине листов.

Электронно-микроскопические исследования показали, что отожженные листы имеют субзеренную структуру с размером субзерен до 1 мкм (рис. 6). В тонкой структуре листов, как и в слитках, присутствуют мелкодисперсные глобулярные частицы фазы $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ (рис. 6в, 6г), но по сравнению со слитками (рис. 3б) можно отметить увеличение объемной доли и плотности их распределения (рис. 6в). Предположительно, более крупные частицы размером до 35 нм образовались при гомогенизации и выросли при нагреве во время горячей прокатки и окончательного отжига, а мелкодисперсные частицы размером до 18 нм — после гомогенизации.

На карте распределения элементов в плоскости 1×1 мкм (рис. 7) в тонкой структуре различимы мелкие частицы размером до 100 нм (№ 1–4), которые содержат марганец, никель, железо, а также более крупные скопления выделений размером до 200 нм (№ 5–7), содержащие скандий, цирконий и титан. Выделения № 5–7, вероятно, относятся к оставшимся первичным интерметаллидам фазы $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$, которые образовались при кристаллизации, а мелкие выделения № 1–5 — преимущественно к дисперсоидам фаз Al_6Mn , $\text{Al}_{31}\text{Mn}_6\text{Ni}_2$, образованным при гомогенизации слитков (рис. 4) или при технологических нагревах в процессе получения листов.

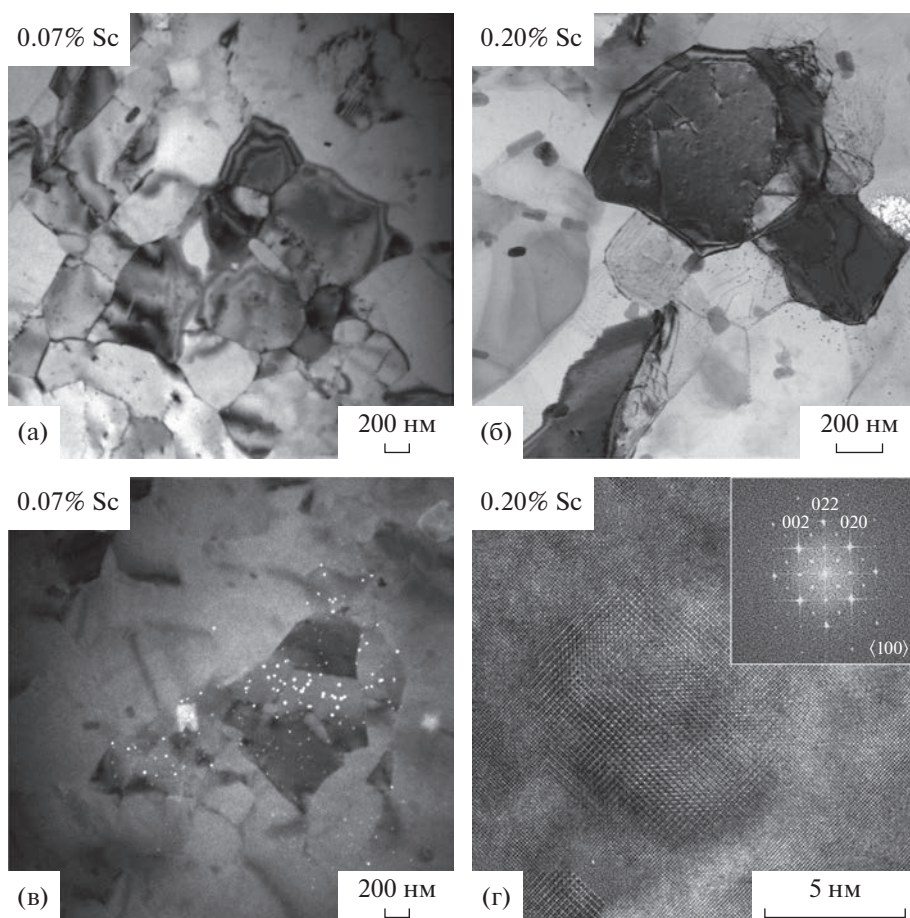


Рис. 6. Тонкая структура отожженных листов из Al-Mg-Sc сплавов: а, б) субзеренная структура; в) характер выделений частиц фазы $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$; г) строение частицы фазы $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ при высоком разрешении и соответствующая картина Фурье-преобразования.

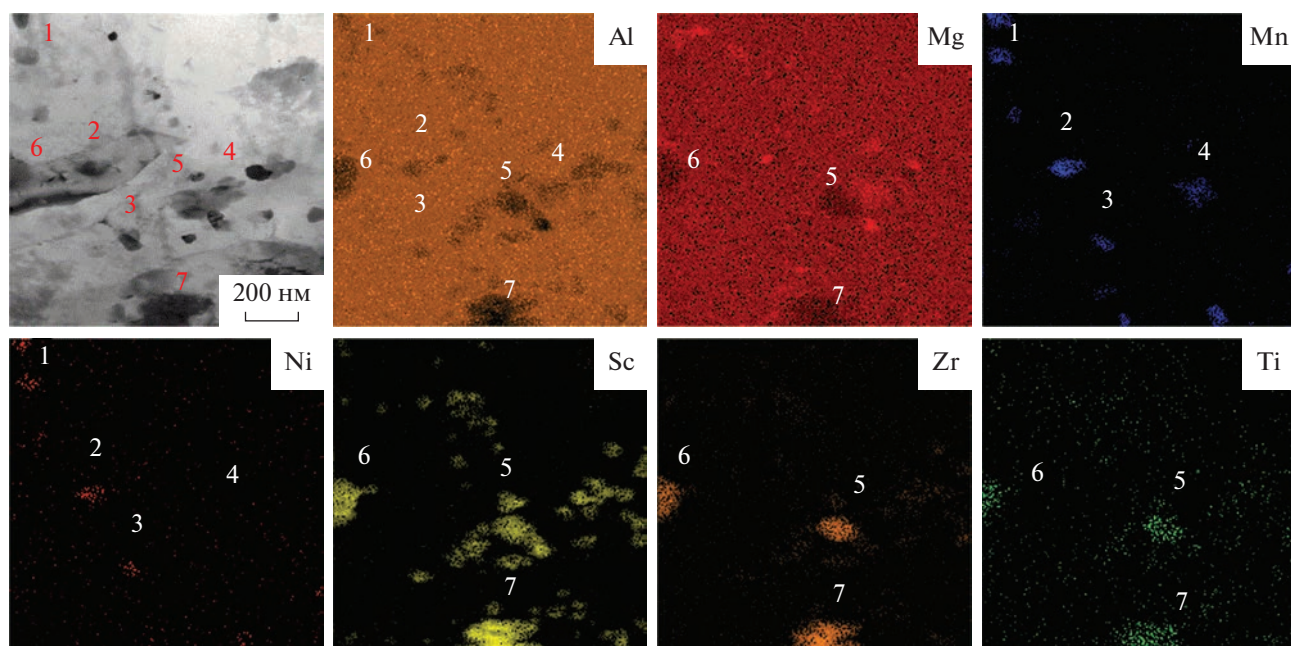


Рис. 7. Карта распределения элементов в тонкой структуре отожженных листов сплава А2, иллюстрирующая состав различных включений (1–7).

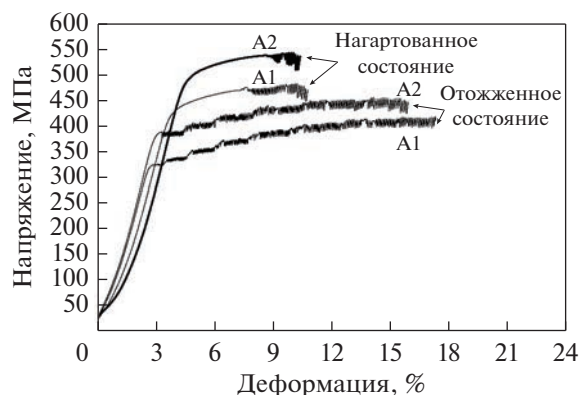


Рис. 8. Кривые растяжения холоднокатаных листов сплавов A1 и A2 в нагартованном и отожженном состояниях (поперечное направление).

Механические и коррозионные свойства листов из сплавов системы Al–Mg–Sc

Анализ результатов механических испытаний показал (рис. 8–10), что листы в нагартованном состоянии (Н) имеют достаточно высокий уровень прочности ($\sigma_b \geq 450$ МПа) и пластичности ($\delta_5 \geq 13\%$). Однако следует учитывать, что нагартованные полуфабрикаты из сплавов группы АМг с высоким содержанием магния (АМг5, АМг6) имеют склонность к деградации прочностных характеристик (размягчению) и снижению коррозионной стойкости в процессе длительного вылеживания при комнатной температуре или незначительных нагревах. Данное явление связано с особенностями распада пересыщенного магнием твердого раствора. В связи с этим материал необходимо подвергать термической обработке (отжигу) для стабилизации структурно-фазового состояния и комплекса свойств [1].

Характерные кривые растяжения листов исследуемых сплавов с разным содержанием скандия приведены на рис. 8. Для площадок текучести на кривых наблюдаются характерные для Al–Mg сплавов участки со скачкообразным изменением напряжения (пилообразный график), что обусловлено динамическим деформационным старением (эффект Портевена–Ле-Шателье) [2].

Отжиг листов способствует значительному повышению их пластичности (в поперечном направлении), приводя к одинаковому разупрочнению (σ_b) на 16% (рис. 9). Экономнолегированный сплав A1 проявляет большую чувствительность к повышению относительного удлинения и к снижению предела текучести $\sigma_{0.2}$ при отжиге, чем базовый сплав A2 (рис. 9д). Листы после отжига практически изотропны по прочностным харак-

теристикам, однако наблюдается обратная анизотропия по относительному удлинению (рис. 10).

Как видно на рис. 9, снижение содержания скандия приводит к повышению пластичности отожженных листов на 20–35% и понижению предела прочности на 10–12%, предела текучести на 15–20% ввиду меньшего количества упрочняющих частиц фазы $Al_3(Sc, Zr)$ (рис. 1) и связанного с ними вкладом структурного упрочнения [5, 6].

Таким образом, полученный в экспериментальных условиях экономнолегированный сплав A1 показал достаточно высокие прочностные характеристики ($\sigma_b > 400$ МПа; $\sigma_{0.2} > 300$ МПа), превосходящие свойства сплава АМг6М ($\sigma_b > 350$ МПа; $\sigma_{0.2} > 150$ МПа). Однако при изготовлении данных сплавов в промышленных условиях следует учитывать вероятность получения меньшей прочности по сравнению с экспериментальными (лабораторными) условиями вследствие влияния различных технологических факторов: размер слитка, суммарная продолжительность технологических нагревов, степень деформации при изготовлении полуфабриката [5].

Дополнительно оценили коррозионную стойкость отожженных листов: глубина МКК не превысила 60 мкм, в то время как РСК для исследуемого экономнолегированного сплава A1 составила 6 баллов в отличие от базового сплава A2 (3 балла). Предположительно, различная сопротивляемость к РСК обусловлена особенностями выделений анодной фазы Al_3Mg_2 (β) [1, 2, 7] при распаде пересыщенного магнием твердого раствора в зависимости от структурного состояния листов, определяемого содержанием скандия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведены исследования особенностей структурно-фазового состояния и получаемых свойств двух экспериментальных сплавов системы Al–Mg–Sc с разным содержанием скандия (0.07 и 0.20 мас. % с).

Методом термодинамического моделирования равновесного фазового состава установлено, что для рассмотренных модельных сплавов при снижении содержания скандия с 0.20 до 0.07% можно ожидать значительное уменьшение (в 4 раза) содержания ключевой фазы $Al_3(Sc, Zr)$. При этом в температурном интервале кристаллизации в сплаве с низким содержанием скандия эта фаза может не выделяться, что снижает эффект модифицирования.

Показано, что отожженные листы имеют волонистую, преимущественно нерекристаллизованную субзеренную структуру. Выделения дисперсоидов в тонкой структуре слитков и листов

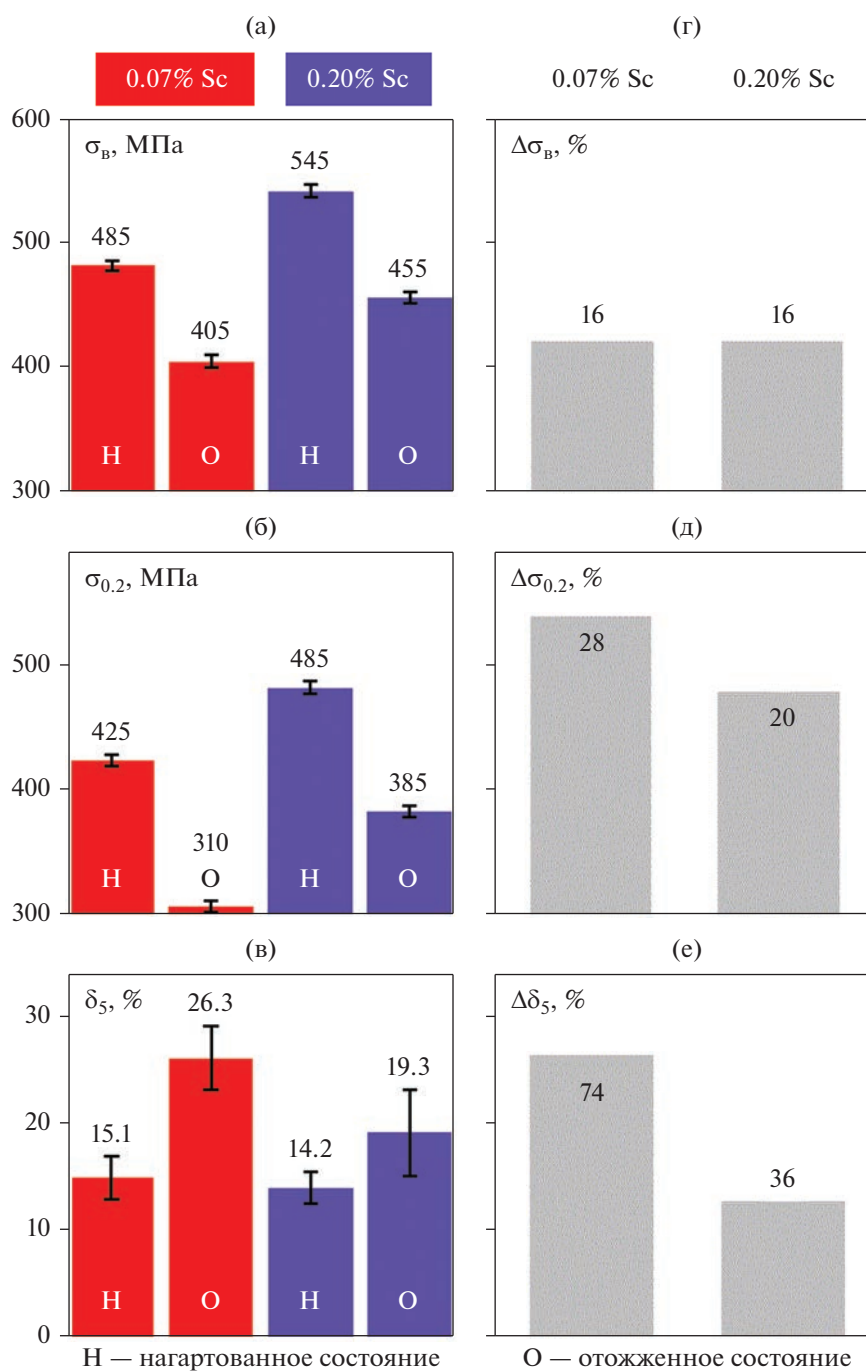


Рис. 9. Влияние содержания скандия на механические свойства листов из Al–Mg–Sc сплавов (поперечное направление вырезки образцов): абсолютные значения (а–в); степень разупрочнения (г, д) и повышения пластичности (е) после отжига (в процентах).

принадлежат преимущественно интерметаллидным фазам Al_6Mn , $Al_{31}Mn_6Ni_2$, $Al_3(Sc,Zr)$.

Снижение содержания скандия с 0.20 до 0.07% приводит к увеличению размера зерна слитков в 2 раза, уменьшению упрочнения при гомогенизации на 46% и уменьшению прочности отожжен-

ных листов на 10–20%, что обусловлено меньшим количеством ключевой фазы $Al_3(Sc,Zr)$. Кроме того, рассмотренный в данной работе экономнолегированный сплав показал повышенную склонность к расслаивающей коррозии, что требует дальнейших исследований.

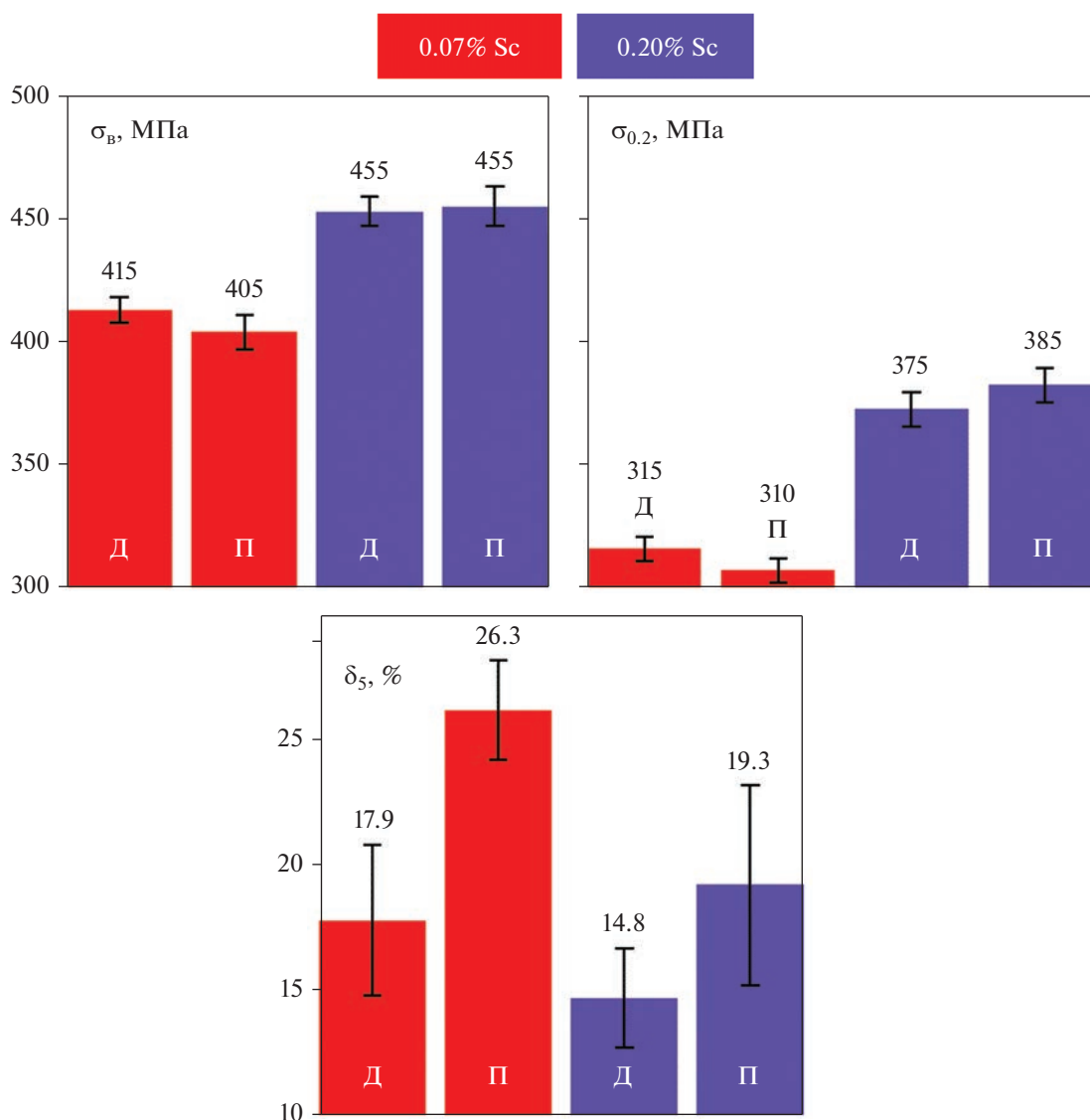


Рис. 10. Влияние содержания скандия на механические свойства отожженных листов из Al–Mg–Sc сплавов в продольном (Д) и поперечном (П) направлениях вырезки.

Полученные в экспериментальных условиях отожженные листы из экономнолегированного сплава показали хороший уровень прочностных характеристик, превышающий свойства традиционного сплава АМгб, что подтверждает эффективность введения даже малых добавок скандия (<0.10%). Однако при освоении материала в промышленных условиях следует учитывать влияние различных технологических факторов на достигаемый комплекс механических и коррозионных свойств.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Климатические испытания” ФГУП “ВИАМ” в рамках реализации комплексного научного направления: “Легкие, высокопрочные коррозионностойкие свариваемые сплавы и ста-

ли, в том числе с высокой вязкостью разрушения” (Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колобнев Н.И., Бер Л.Б., Цукров С.Л. Термическая обработка деформируемых алюминиевых сплавов / Под ред. акад. РАН профессора Е.Н. Каблова. М.: НП “АПРАЛ”, 2020. 552 с.
2. Остерманн Ф. Технология применения алюминия. М.: НП “АПРАЛ”, 2019. 872 с.
3. Royset J., Ryum N. Scandium in aluminium alloys // Intern. Mater. Rev. 2005. V. 50. № 1. С. 19–43.
4. Филатов Ю.А. Дальнейшее развитие деформируемых алюминиевых сплавов на основе системы Al–

- Mg–Sc // Технология легких сплавов. 2021. № 2. С. 12–22.
5. *Захаров В.В., Ростова Т.Д.* Упрочнение алюминиевых сплавов при легировании их скандием // Металловедение и термическая обр. металлов. 2013. № 12(702). С. 24–29.
6. *Елагин В.И., Захаров В.В., Ростова Т.Д.* Влияние содержания скандия на структуру и свойства алюминия // Технология легких сплавов. 1984. № 4. С. 5–11.
7. *Синявский В.С., Вальков В.Д., Титкова Е.В.* Влияние добавок скандия и циркония на коррозионные свойства Al–Mg сплавов // Защита металлов. 1998. Т. 34. № 6. С. 613.
8. *Захаров В.В., Филатов Ю.А.* Экономнолегированные скандием алюминиевые сплавы // Технология легких сплавов. 2021. № 4. С. 31–37.
9. *Рябов Д.К., Панов А.В., Виноградов Д.А., Крохин А.Ю.* Перспективы применения экономнолегированных скандийсодержащих алюминиевых сплавов // Технология легких сплавов. 2021. № 2. С. 23–31.
10. *Баранов В.Н., Куликов Б.П., Юрьев П.О., Безруких А.И.* Получение Al–Mg-сплавов с пониженным содержанием скандия // Цветные металлы. 2021. № 10. С. 80–85.
11. *Мочуговский А.Г., Барков Р.Ю., Михайловская А.В., Логинова И.С., Яковцева О.А., Поздняков А.В.* Структура и свойства сплавов Al–4.5Mg–0.15Zr с добавкой Er, Y, Yb // ФММ. 2022. Т. 123. № 5. С. 499–506.
12. *Рохлин Л.Л., Бочвар Н.Р., Леонова Н.П.* Исследование распада пересыщенного твердого раствора в сплавах Al–Sc–Zr при различном соотношении скандия и циркония // Перспективные материалы. 2011. № 3. С. 88–92.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 669.3:621.762

МОДИФИЦИРОВАНИЕ МЕДИ ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ В ХОДЕ МЕХАНИЧЕСКИ СТИМУЛИРОВАННОЙ РЕАКЦИИ

© 2023 г. Т. Ф. Григорьева^{a, *}, Т. Л. Талако^b, Е. Т. Девяткина^a, С. В. Восмерилов^a,
А. И. Анчаров^{a, c}, С. В. Цыбуля^d, П. А. Витязь^e, Н. З. Ляхов^{a, f}

^aИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090 Россия

^bОтделение Физико-Технических наук НАНБ, пр. Независимости, 66, Минск, 220072 Республика Беларусь

^cИнститут ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, пр. Акад. Лаврентьева, 11, Новосибирск, 630090 Россия

^dИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

^eОбъединенный институт машиностроения НАНБ, ул. Академическая, 12, Минск, 220072 Республика Беларусь

^fНовосибирский государственный университет, Факультет естественных наук,
ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: grig@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 18.07.2022 г.

После доработки 15.11.2022 г.

Принята к публикации 21.11.2022 г.

Методами ИК-спектроскопии, электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа, в том числе с использованием синхротронного излучения, изучены процессы механохимического восстановления оксида меди алюминием при стехиометрическом соотношении компонентов, а также в присутствии избытка оксидобразующего металла и твердого раствора алюминия в меди. Показана возможность механохимического восстановления оксида меди алюминием и твердым раствором алюминия в меди с формированием композитной структуры Cu/Al₂O₃. Для модифицирования меди оксидом алюминия предпочтительным является твердый раствор алюминия в меди.

Ключевые слова: механически стимулированные реакции, механохимическое восстановление, оксид меди, твердый раствор алюминия в меди, алюминий, медь

DOI: 10.31857/S0015323022600915, **EDN:** KPAUGG

ВВЕДЕНИЕ

Медь обладает высокой электро- и теплопроводностью, стойкостью к коррозии, и эти качества позволяют широко использовать ее в производстве проводов, кабеля, радиаторов и бесшовных трубопроводов для транспортировки газов и воды. Однако медь имеет относительно низкую твердость и механическую прочность, что приводит к необходимости применения модифицирующих упрочняющих добавок, в качестве которых широко используются термодинамически устойчивые оксиды [1–9], например, оксид алюминия.

Известно, что введение в расплав шихты малого количества наноразмерных наполнителей оказывает модифицирующее действие и способствует повышению твердости, микротвердости, износостойкости получаемых композиционных материалов вследствие увеличения количества центров кристаллизации и формирования мелкозернистой структуры, а также за счет механизма дисперсного упрочнения [10, 11].

Природа наполнителя, его количество в металлической матрице и особенно его смачиваемость металлом оказывают влияние как на структуру, так и на свойства металломатричных композитов. Смачивание определяет прочность адгезионных связей, и в случае отсутствия смачивания частиц упрочняющей фазы расплавленной матрицей на границе раздела образуются поры, что может являться причиной снижения прочностных характеристик материала и его пластичности.

Оксидные фазы не смачиваются металлами, и обеспечить смачиваемость возможно плакированием их металлами. Одним из решений этой проблемы является синтез оксидов непосредственно в металлической матрице. Перспективным методом получения таких материалов является механохимический синтез. В условиях интенсивных механических воздействий в высокоэнергетических активаторах планетарного типа реализуются различные физико-химические процессы, приводящие к изменению структурного состояния веществ с формированием большой контактной поверхности между исходными компонентами и

интенсификации химических реакций. Химические взаимодействия могут быть реализованы в локальных объемах вещества в процессе каждого соударения как с постепенной реализацией превращения, так и с инициированием реакции горения в объеме смеси с высокой скоростью протекания (механически стимулированные самораспространяющиеся реакции). Одним из возможных типов химического взаимодействия с протеканием реакций горения являются окислительно-восстановительные реакции в экзотермических смесях оксидов с активными металлами. Ранее было показано, что использование механически стимулированных реакций (МСР) при восстановлении оксида железа алюминием позволяет сформировать оксид алюминия в матрице алюминида железа [12]. При стехиометрическом соотношении оксида железа и алюминия реакция восстановления проходит в режиме теплового взрыва, и в продуктах реакции, кроме оксида алюминия, образуется значительное количество (до 20 мас. %) герцинита, $\text{Fe}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$. Высокоэкзотермические реакции восстановления оксидов переходных металлов (например, железа и никеля) могут быть проведены в присутствии избыточного содержания как металла-восстановителя, так и оксидобразующих металлов [13]. При увеличении содержания металла-восстановителя температуры реакций восстановления снижаются, и основными продуктами реакций являются интерметаллиды [12].

Целью работы было сравнительное изучение механохимического взаимодействия оксида меди с медью и механически стимулированных реакций взаимодействия оксида меди с алюминием и твердым раствором алюминия в меди.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах были использованы порошки оксида меди (ТУ 6-09-02-391-85), меди (ПМС-1) и алюминия ПА-4 и порошок твердого раствора алюминия в меди, механохимический синтез и структурно-морфологические характеристики которого описаны в [14, 15].

Механохимическое взаимодействие компонентов изучали в смесях $\text{CuO} + \text{Al}$ и $\text{CuO} + \text{Cu}(\text{Al})$ при стехиометрическом соотношении оксида меди и алюминия, рассчитанном на полное восстановление оксида, а также в смеси $\text{CuO} + \text{Cu}$. Все эксперименты осуществляли в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице АГО-2 с водяным охлаждением, в атмосфере аргона. Объем барабана 250 см^3 , диаметр шаров 5 мм, загрузка шаров 200 г, навеска обрабатываемого образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~ 1000 об/мин [16].

ИК-спектроскопические исследования проводили на ИК-спектрометре Tensor-27 в диапазоне $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$.

Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре D8 Advance, Bruker (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, позиционно-чувствительный детектор VANTEC1, шаг $\Delta 2\theta = 0.021^\circ$). Фазовый состав образцов и кристаллическую структуру фаз определяли по данным рентгеновской дифракции с использованием программного пакета DIFFRAC^{plus}: EVA [17] и базы данных Международного центра дифракционных данных (ICDD) PDF4. Параметры элементарных ячеек сосуществующих фаз рассчитывали методом наименьших квадратов с использованием программы Celref. Количественное содержание фаз определяли из полнопрофильного анализа по методу Ритвельда [18] с использованием программного пакета DIFFRAC^{plus}: TOPAS.

Дифракционные исследования проводили также на станции 4-го канала синхротронного излучения (СИ). Использован метод, при котором тонкий пучок ($0.4 \times 0.4 \text{ мм}$) монохроматического излучения ($\lambda = 0.3686 \text{ \AA}$) проходит сквозь тонкий слой образца и дает дифракционную картину, регистрируемую плоским двухмерным детектором. Для регистрации дифрагированного излучения использована детектирующая система на основе запоминающего экрана MAR345 Marresearch [19].

Морфологические характеристики получены с использованием растрового электронного микроскопа JEOL 6601 LV. Изображения получены во вторичных электронах при ускоряющем напряжении 20 кВ с увеличением до $\times 10000$.

Замешивание механокомпозита $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в расплав меди осуществляли с помощью установки с низкочастотными колебаниями [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция восстановления оксида меди алюминием ($3\text{CuO} + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Cu}$) является высокоэкзотермической ($\Delta H_{298} \approx -801 \text{ кДж/моль}$ [21]). Полагают, что механически стимулированные реакции, как и в случае классического самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, имеют место при адиабатических температурах [22]. Адиабатическая температура восстановления оксида меди алюминием чрезвычайно высока [23].

ИК-спектроскопические исследования этого процесса в условиях механической активации (МА) показали, что после МА в течение 40 с в ИК-спектре появляются валентные и деформационные полосы поглощения $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Если в ИК-спектре исходного образца имеется полоса с двумя максимумами 575 и 520 см^{-1} , принадлежа-

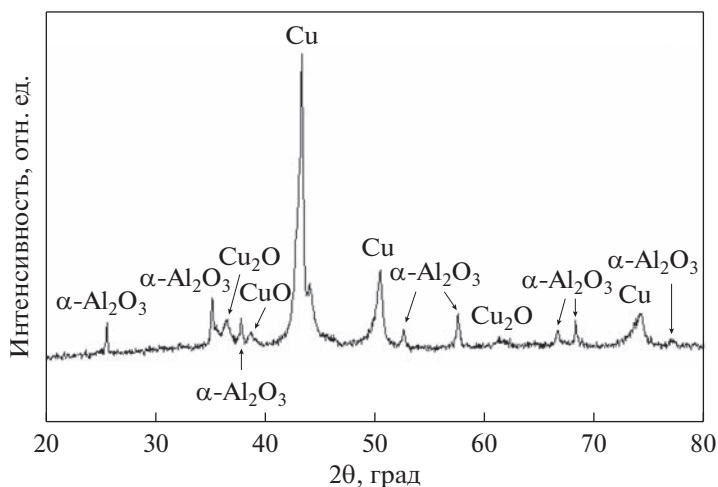


Рис. 1. Дифрактограмма смеси $3\text{CuO} + 2\text{Al}$ после МА в течение 40 с.

щими валентным колебаниям связи $\nu \text{Cu(II)}-\text{O}$, то после МА в течение 40 с появляются полосы с максимумами 650 , 615 см^{-1} , плечо 790 и 455 см^{-1} , характерные для алюминия в октаэдрическом окружении, принадлежащие валентным колебаниям $\text{Al}-\text{O}$.

Дифракционные исследования также свидетельствуют об образовании $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и восстановлении меди при МА в течение 40 с (рис. 1), однако в продуктах реакции присутствуют небольшие количества Cu_2O и CuO .

Поскольку реакция восстановления оксида меди алюминием высокоэкзотермична, химическое взаимодействие идет с очень высокой скоростью, при этом достигаются высокие температуры, в этих условиях в продуктах реакции кроме

меди и оксида алюминия присутствуют Cu_2O и CuO . Снижение температуры синтеза возможно при введении в реакцию смесь в качестве разбавителя тех же соединений, которые образуются в процессе реакции, например, меди [24].

Система $\text{CuO}-\text{Cu}$

Для того чтобы оценить влияние меди на процесс механохимического восстановления оксида меди твердым раствором алюминия в меди, было проведено исследование механохимического взаимодействия оксида меди с медью.

ИК-спектроскопическое изучение продуктов взаимодействия в смеси $\text{CuO} + \text{Cu}$ при различной продолжительности активации показало, что уже после 40 с активации заметно появление низшего оксида Cu_2O (рис. 2, кривая 2): на полосе с двумя максимумами 520 и 575 см^{-1} , принадлежащей валентным колебаниям $\nu \text{Cu}-\text{O}$ оксида двухвалентной меди (CuO), появляется плечо 635 см^{-1} , положение которого соответствует полосе характеристических валентных колебаний связей $\text{Cu}-\text{O}$ оксида одновалентной меди (Cu_2O). При дальнейшей активации его интенсивность увеличивается, и к 12 минутам активации практически весь оксид CuO превращается в Cu_2O (рис. 2, кривая 3).

Рентгенофазовый анализ также свидетельствует о несомненном наличии фазы Cu_2O после 1 мин активации (рис. 3), при этом размер областей когерентного рассеяния (ОКР) этой фазы составляет $\sim 7 \text{ нм}$. Размер ОКР фазы CuO $\sim 15 \text{ нм}$, меди $\sim 40 \text{ нм}$. Через 12 мин активации на дифрактограммах смеси имеются отражения фаз Cu и Cu_2O , размеры ОКР их составляют $\sim 10 \text{ нм}$.

Проведенные исследования показали, что механохимически из смеси оксида меди CuO с медью может быть синтезирован низший оксид ме-

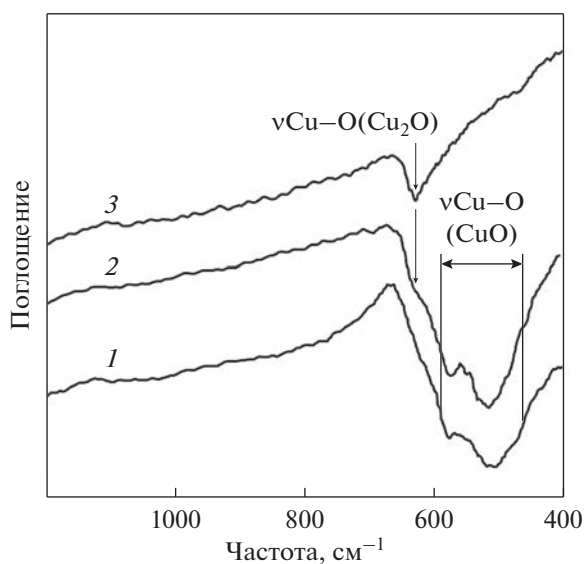


Рис. 2. ИК-спектры смеси $\text{CuO} + \text{Cu}$ после активации в течение (1) 20, (2) 40 с, (3) 12 мин.

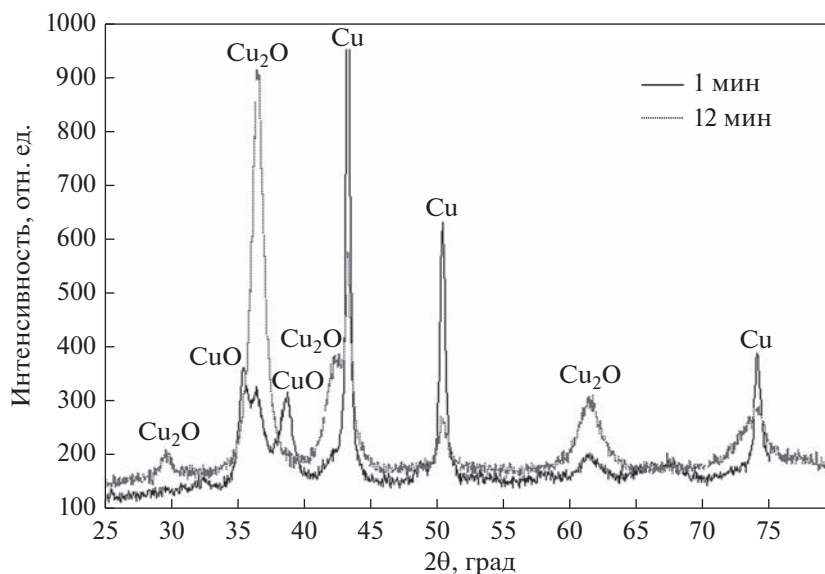


Рис. 3. Дифрактограммы смеси Cu + CuO после механической активации в течение 1 и 12 мин.

ди Cu_2O , т.е. медь также может вносить свой вклад в восстановление оксида меди, но он менее значителен, поскольку восстановление алюминием идёт со значительно большей скоростью.

Система $\text{CuO}-\text{Cu}(\text{Al})$

Для увеличения содержания меди при сохранении стехиометрического соотношения оксида меди и алюминия в качестве восстановителя был использован механохимически полученный твердый раствор алюминия в меди, содержащий 10% алюминия [14]: $\text{CuO} + \text{Cu}(\text{Al}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cu}$.

ИК-спектроскопическое исследование взаимодействия оксида меди с твердым раствором $\text{Cu}(\text{Al})$ показало, что процесс начинается к концу второй минуты механической активации. Интенсивность полосы валентных колебаний $\nu \text{Cu}-\text{O}$ к этому времени уменьшается, полоса становится размытой, что может свидетельствовать о нарушениях в структуре оксида меди. Последующая активация в течение 10 с ведет к значительным изменениям в ИК-спектрах, появляются четкие полосы валентных и деформационных колебаний октаэдров $[\text{AlO}_6]$, что характерно для фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Проведенный рентгенофазовый анализ с использованием СИ показал, что уже после 10 с МА в смеси кроме исходных компонентов образуется оксид Cu_2O . При последующей механической активации в течение 90 с, кроме уменьшения размеров ОКР сосуществующих фаз (о чем свидетельствует снижение интенсивностей и уширение рефлексов на дифрактограмме), никаких существенных изменений в системе не происходит (рис. 4).

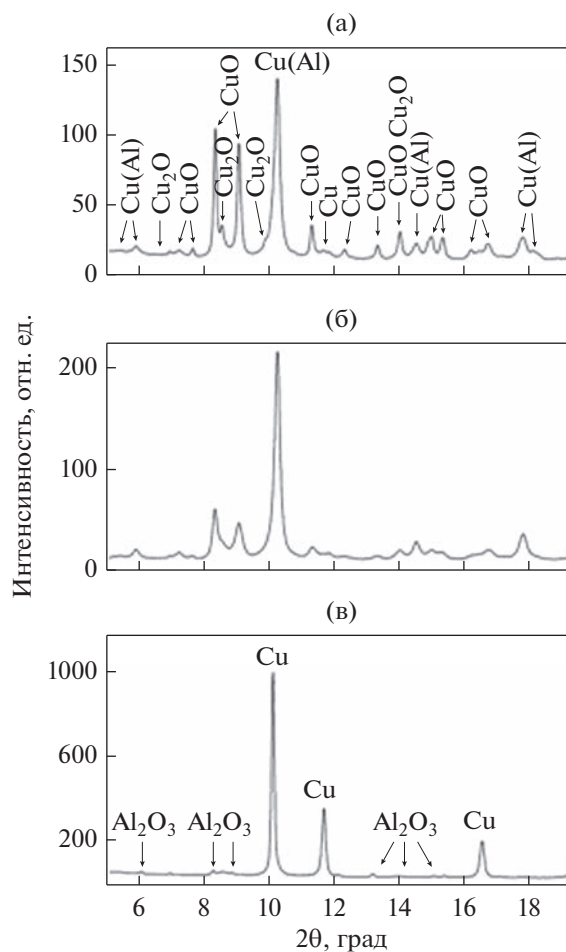


Рис. 4. Дифрактограммы смеси $\text{CuO} + \text{Cu}(\text{Al})$ после МА в течение: 10 с (а), 1 мин 40 с (б), 1 мин 50 с (в).

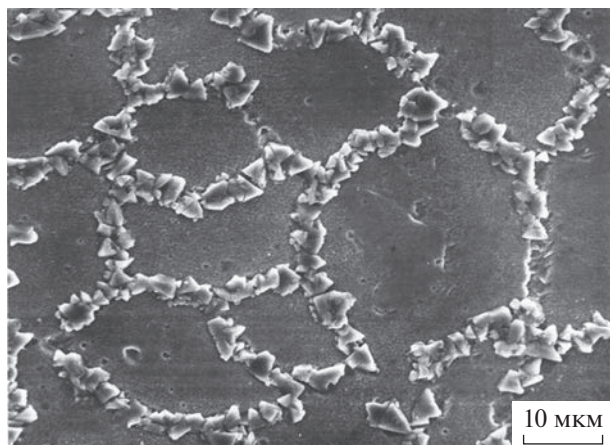


Рис. 5. СЭМ-изображение распределения частиц Al_2O_3 в литой меди.

Можно предположить, что на этом этапе между компонентами формируется развитая контактная поверхность, в результате чего следующие 10 с механической обработки приводят к резкому изменению фазового состава: восстановлению меди и образованию Al_2O_3 . Таким способом могут быть сформированы наноконкомпозиты $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с различным содержанием меди.

Проведенные исследования показали, что при механической активации смеси оксида меди с твердым раствором алюминия в меди (количество алюминия в твердом растворе соответствует стехиометрическому составу $3\text{CuO} + 2\text{Al}$) формируется композит $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Этот композиционный материал полностью замешивается в расплав меди. Данные электронной микроскопии подтверждают, что кристаллиты оксидной фазы распределяются по границам зерен литой меди (рис. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Механохимическое взаимодействие оксида меди со стехиометрическим количеством алюминия идет с чрезвычайно высокой скоростью и при высоких температурах. Продуктами реакции являются Cu и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с небольшими примесями Cu_2O и CuO .

При взаимодействии оксида меди с медью при тех же условиях наблюдается восстановление оксида меди до Cu_2O .

При механохимическом восстановлении оксида меди твердым раствором Cu (10 мас. % Al) с сохранением стехиометрического соотношения оксида меди и алюминия формируется высокодисперсный оксид $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в матрице меди. Полученный материал может быть использован в качестве лигатуры для модифицирования пластичных металлов с целью их упрочнения.

В дальнейших исследованиях будут подробно рассмотрены эффекты модифицирования и возможности более тонкого распределения оксидов в структуре литого модифицированного материала.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН, № государственной регистрации 121032500062-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kang Y.-Ch., Chan S. Tensile properties of nanometric Al_2O_3 particulate—reinforced aluminum matrix composites // Mater. Chem. Phys. 2004. V. 85. P. 438–443.
2. Hesabi Z.R. Structural evolution during mechanical milling of nanometric and micrometric Al_2O_3 reinforced Al matrix composites // Mater. Sci. Eng. A. 2006. V. 428. P. 159–168.
3. Ozdemir I., Ahrens S., Mücklich S., Wielage B. Nanocrystalline Al— Al_2O_3 and SiCp composites produced by high-energy ball milling // J. Mater. Process. Technol. 2008. V. 205. № 1–3. P. 111–118.
4. Poirier D., Drew R.A.L., Trudeau M.L., Gauvin R. Fabrication and properties of mechanically milled alumina/aluminium nanocomposites // Mater. Sci. Eng. A. 2010. V. 527. P. 7605–7614.
5. Khorshid M.T., Jahromi S.A.J., Moshksar M.M. Mechanical properties of tri-modal Al matrix composites reinforced by nano- and submicron-sized Al_2O_3 particulates developed by wet attrition milling and hot extrusion // Mater. Design. 2010. V. 31. № 8. P. 3880–3884.
6. Razavi—Tousi S.S., Yazdani-Rad R., Manafi S.A. Effect of volume fraction and particle size of alumina reinforcement on compaction and densification behavior of Al— Al_2O_3 nanocomposites // Mater. Sci. Eng. A. 2011. V. 528. P. 1105–1110.
7. Mazahery A., Abdizaden H., Baharvandi H.R. Development of high-performance A356/nano- Al_2O_3 composites // Mater. Sci. Eng. A. 2009. V. 518. P. 61–64.
8. Mazahery A., Ostadshabani M. Investigation on mechanical properties of nano- Al_2O_3 -reinforced aluminium matrix composites // J. Comp. Mater. 2011. V. 45. № 24. P. 2579–2586.
9. Mula S., Padhi P., Panigrahi S.C., Pabi S.K., Ghosh S. On structure and mechanical properties of ultrasonically cast Al—2% Al_2O_3 nanocomposite // Mater. Res. Bull. 2009. V. 44. P. 1154–1160.
10. Das D., Samanta A., Chattopadhyay P.P. Synthesis of bulk nano- Al_2O_3 dispersed Cu-matrix composite using ball milled precursor // Mater. Manuf. Process. 2007. V. 22. № 4. P. 516–524.
11. Христенко В.В., Кириевский Б.А. Перспективные методы дисперсного упрочнения сплавов на основе меди для изготовления электродов контактной сварки // Наука та інновації. 2005. Т. 1. № 6. С. 84–90.
12. Григорьева Т.Ф., Киселева Т.Ю., Петрова С.А., Талако Т.Л., Восмеригов 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. Grigorieva T., Talako T., Vitiaz P., Lyakhov N., Letsko A., Barinova A. Structure Peculiarities of Nanocomposite Powder $\text{Fe}_{40}\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Produced by MASHS // Mater. Sci. Forum. 2007. V. 534–536. P. 1421–1424.
14. Григорьева Т.Ф., Петрова С.А., Ковалева С.А., Киселева Т.Ю., Жолудев С.И., Восмеригов С.В., Удалова Т.А., Девяткина Е.Т., Поляков С.Н., Ляхов Н.З. Механохимическое формирование твердого раствора алюминия в меди // ФММ. 2021. Т. 122. № 4. С. 396–401.
15. Григорьева Т.Ф., Петрова С.А., Ковалева С.А., Дудина Д.В., Батраев И.С., Киселева Т.Ю., Жолудев С.И., Восмеригов С.В., Девяткина Е.Т., Удалова Т.А., Поляков С.Н., Ляхов Н.З. Механохимический синтез порошков сплавов системы Cu–Al и их консолидация методом электроискрового спекания // ФММ. 2021. Т. 122. № 7. С. 729–736.
16. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1986. 302 с.
17. DIFFRAC^{plus}: EVA. Bruker AXS GmbH, Ostliche Rheinbruckenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany, 2008.
18. Rietveld H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures // J. Appl. Crystallogr. 1969. V. 2. P. 65–71.
19. Ancharov A.I., Manakov A.Yu., Mezentsev N.A., Sheromov M.A., Tolochko B.P., Tsukanov V.M. New station at 4th beamline of the VEPP-3 storage ring // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 2001. V. A 470. P. 80–83.
20. Игнатъев И.Э., Киселев А.В., Долматов А.В., Концевой Ю.В., Пастухов Э.А., Игнатьева Е.В., Попова Э.А., Бодрова Л.Е. Математическое моделирование движения жидкости в цилиндрическом сосудах, возбуждаемого поршнем-вибратором // Расплавы. 2006. № 6. С. 3–11.
21. Подёргин В.А. Металлотермические системы. М.: Металлургия, 1992. 272 с.
22. Munir Z., Anselmi-Tamburini V. Self-Propagating Exothermic Reactions: The Synthesis of High-Temperature Materials by Combustion // Mater. Sci. Rep. 1989. V. 3. P. 277–365.
23. Шевченко В.С. Исследование экзотермических механически стимулированных реакций в окисно-сульфидных системах. Автореф. дис. к. х. н. Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН. Новосибирск. 2003. 43 с.
24. Zakaryan M.K., Aydinyan S.V., Kharatyan S.L. Preparation of Fine-grained Silicon from Serpentine Mineral by Magnesiothermic Reduction of Silica in the Presence of Reaction Products as Diluents // Silicon. 2017. V. 9. P. 841–846.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 669.715

ВЛИЯНИЕ La НА МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДЕФОРМИРОВАННЫХ СПЛАВОВ НА БАЗЕ СИСТЕМЫ (Al) + Al₄(Ca,La)

© 2023 г. Н. В. Летягин^{a, b, *}, Т. К. Акопян^{a, b}, З. Нгуен^a, Т. А. Свиридова^a,
А. Н. Кошмин^a, А. А. Аксёнов^b

^aНациональный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
ул. Ленинский просп., 4, Москва, 119049 Россия

^bМосковский политехнический университет, ул. Большая Семёновская, 38, Москва, 107023 Россия

*e-mail: n.v.letyagin@gmail.com

Поступила в редакцию 04.08.2022 г.

После доработки 14.11.2022 г.

Принята к публикации 17.11.2022 г.

Статья посвящена вопросам оптимизации химического состава высокотехнологичных сплавов системы Al₃Ca(0.5–2.0)La_{1.5}Mn (мас. %). С использованием передовых методов анализа структуры и фазового состава (электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, термодинамический расчет), а также механических свойств (анализ свойств на растяжение), формирующихся в процессе деформационной обработки, обоснована перспективность снижения концентрации лантана с 2 до 0.5 мас. % в новых сплавах. Изучена эволюция структуры сплавов в процессе термдеформационной обработки. Показано, что в процессе горячей прокатки при 400°C без предварительного отжига слитков удастся получить качественные деформированные полуфабрикаты (листы) без поверхностных и краевых дефектов (степень деформации до 90%). Деформационная обработка обеспечивает формирование структуры с равномерно распределенными в алюминиевой матрице включениями эвтектической фазы (Al,Mn)₄(Ca,La), которые обнаруживаются в виде выделений округлой формы субмикронного размера (300 × 150 нм). Кроме того, наблюдается формирование сетки малоугловых границ (субзерен), средний размер субзерен ~1 мкм, по этим границам также обнаруживаются отдельные включения эвтектической фазы. Подобное сочетание структурных характеристик в значительной мере обеспечивает достижение в процессе горячей прокатки благоприятных механических свойств (предел прочности 240–260 МПа, предел текучести 185–205 МПа, относительное удлинение 5.5–9.0% для сплава, содержащего 0.5 мас. % La), сопоставимых со свойствами ранее изученного сплава, содержащего до 2 мас. % лантана.

Ключевые слова: алюмокальциевые сплавы, листовой прокат, эвтектика, термообработка, микроструктура, механические свойства

DOI: 10.31857/S0015323022601064, **EDN:** KPMIMP

ВВЕДЕНИЕ

В связи с растущими экологическими и экономическими требованиями производства актуальным является вопрос разработки более легких, прочных и технологичных алюминиевых сплавов, позволяющих создавать сложные составные конструкции свободной геометрии за счет соединения топологически оптимизированных изделий, отличающихся процессом производства (литье, обработка давлением, аддитивное производство) [1–4].

Добиться вышеуказанных преимуществ позволили исследования алюмокальциевых сплавов, в процессе затвердевания которых происходит кристаллизация ультратонкой эвтектики (Al + Al₄Ca), характеризующейся высокой объемной долей второй фазы (до 30 об. %), пониженной

плотностью (фаза Al₄Ca ~ 2.4 г/см³), высокой термической стабильностью и коррозионным потенциалом сопоставимым с коррозионным потенциалом алюминиевой матрицы [5]. В результате был разработан ряд перспективных композиций сплавов Al–Ca–Cu–Mn [6], Al–Ca–Mn–Ni [7, 8] Al–Ca–PЗМ–Mn [9, 10], Al–Ca–Ni–PЗМ [11], Al–Zn–Mg–Ca [12]. Эти сплавы заметно выделяются среди традиционных силуминов или среднепрочных деформируемых сплавов 3xxx, 5xxx и 6xxx серий высокой технологичностью в процессе литья, обработки давлением, аддитивного производства, а также демонстрируют высокие прочностные и пластические свойства при отсутствии упрочняющей термообработки, включающей использование операции гомогенизации, закалки и старения. По нашему мнению,

система Al–Ca может рассматриваться в качестве перспективной основы для создания вторичных алюминиевых сплавов, что актуально на сегодняшний день [13–15].

По имеющимся данным [16, 17] железо и кальций образуют с алюминием тройное соединение, состав которого соответствует формуле $\text{Al}_{10}\text{CaFe}_2$. Согласно [18], в четверной системе Al–Ca–Fe–Si кристаллизация всех Al–Ca сплавов должна завершаться по эвтектической реакции $L \rightarrow \text{Al} + \text{Al}_4\text{Ca} + \text{Al}_2\text{CaSi}_2 + \text{Al}_{10}\text{CaFe}_2$. При этом эта четверная эвтектика имеет более тонкую микроструктуру, чем бинарная эвтектика (Al) + Al_4Ca . Таким образом, стоит полагать, что сплавы на основе этой многофазной эвтектики могут иметь хорошее сочетание различных технологических и механических свойств. При этом дополнительное легирование малыми добавками лантаноидов или, например, медью [6, 9, 10] рассматривается как дополнительный фактор модифицирования эвтектики.

Одним из успешных примеров алюмокальциевых сплавов, обладающих вышеуказанными преимуществами, является рассмотренный ранее модельный сплав Al3Ca2La1.5Mn [9, 10], в котором эвтектической фазой является твердый раствор $\text{Al}_4(\text{Ca}, \text{La})$ на основе фазы Al_4Ca , а дополнительное упрочнение обеспечено включением в состав сплава марганца. Однако несмотря на благоприятный набор ранее описанных технологических и механических свойств, приобретаемых модельным сплавом в процессе литья и термомеханической обработки, основным вопросом остается целесообразность введения лантана в относительно высоких концентрациях (до 2 мас. %).

Таким образом, основной целью данной работы является оптимизация химического состава сплавов системы Al–Ca–La–Mn с целью сокращения концентрации La до значения менее 1 мас. %, а также для предлагаемых композиций оценка технологичности, изменений микроструктуры и механических свойств в процессе термомеханической обработки.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Выплавку модельных сплавов системы Al3Ca1.5Mn(La) осуществляли в печи Graficarbo с графитовым тиглем. В качестве шихтовых материалов использовали: алюминий А99 (99.99%), лантан (99.9%) и лигатуры Al–15% Ca, Al–20% Mn.

Процесс плавки и литья включал следующие основные этапы: плавление основных компонентов, перемешивание и выдержка расплава для обеспечения однородности состава, удаление шлака, разливка металла при 780–800°C в графитовые изложницы с размерами рабочей полости 10 × 40 × 180 мм для получения плоских слитков

Таблица 1. Химический состав экспериментальных сплавов

Сплав	Концентрация, мас. %					
	Al	Ca	La	Mn	Si	Fe
Al3Ca1La1.5Mn	Ост.	3.14	1.05	1.38	0.1	0.07
Al3Ca0.5La1.5Mn	Ост.	3.14	0.53	1.28	0.1	0.05

для дальнейшей термической и деформационной обработки. Химический состав экспериментальных сплавов представлен в табл. 1.

Плоские слитки без предварительного отжига подвергали горячей прокатке (ГП) до толщины 2 мм (относительная степень деформации 80%) при температуре 400°C. Далее после промежуточного отжига для снятия напряжений при 400°C – 1 ч. (Т/О 400°C) в процессе ГП при 400°C производили докат листа до толщины 1 мм (относительная деформация 90%).

Термообработку (Т/О) литых и деформированных полуфабрикатов из исследованных сплавов проводили в печах SNOЛ с точностью поддержания температуры 3°C.

Анализ микроструктуры проводили методами электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN VEGA 3 и просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ, JEM-2100). Химический состав структурных составляющих определяли методом микро-рентгеноспектрального анализа (МРСА). Изготовление шлифов проводили путем механической и электролитической полировки. Тонкие фольги для ПЭМ готовили методом ионной полировки с помощью установки PIPS (Precision Ion Polishing System, Gatan).

Для проведения количественного фазового анализа (определение объемной доли фаз, параметров решетки фаз) использовали дифрактометр ДРОН-4. Данные были получены с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ и обработаны программным пакетом [19]. Интервал съемки находился в диапазоне углов 2θ от 10° до 110°. Шаг съемки по 2θ – 0.1°. Экспозиция на точку съемки составляла 6 с. Погрешность измерения составила 10% для объемной доли и 0.15% для параметра решетки.

Механические свойства полученных полуфабрикатов определяли путем измерения твердости по Виккерсу (установка DUROLINЕ МН-6) и путем проведения механических испытаний на одноосное растяжение (испытательная машина Zwick/Roll Z250). Оценку количественных характеристик фазового состава сплавов также производили с использованием термодинамических расчетов в программе Thermo-Calc (база данных TТAl5).

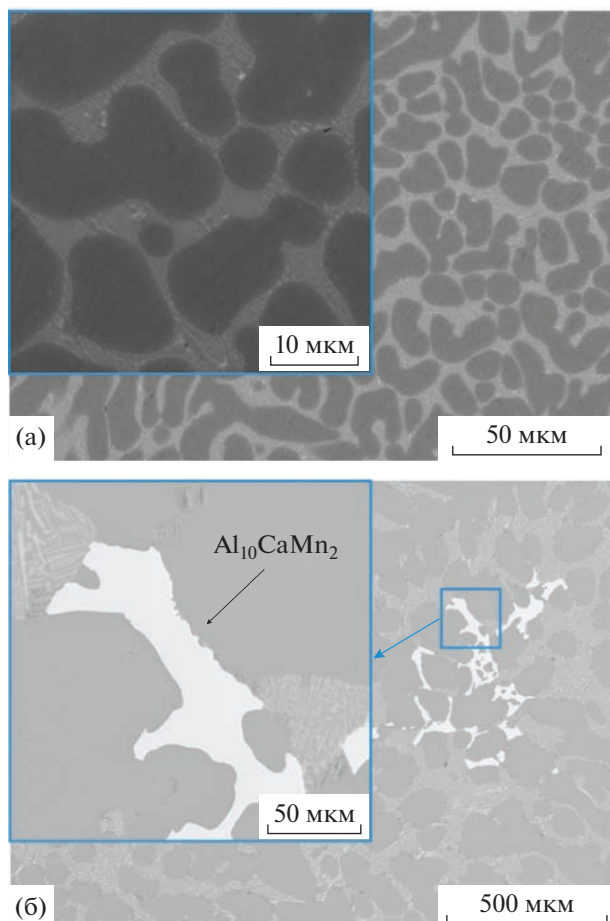


Рис. 1. Структура сплава $\text{Al}_3\text{Ca}_0.5\text{La}_1.5\text{Mn}$ (СЭМ) в литом состоянии. Скорость охлаждения при кристаллизации (а) ~ 10 и (б) $\sim 0.01^\circ\text{C}/\text{с}$ (медленное охлаждение).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На начальном этапе исследований проводили анализ структуры и фазового состава сплавов с использованием методов СЭМ, МРСА, а также данных предыдущих исследований [9, 10].

Микроструктурные исследования показывают, что сплав $\text{Al}_3\text{Ca}_0.5\text{La}_1.5\text{Mn}$ имеет в литом состоянии типичную доэвтектическую структуру (рис. 1), где более светлые эвтектические области (колонии) окружают области алюминиевого твердого раствора. Исходя из имеющихся данных и результатов МРСА, эвтектические частицы в виде компактных колоний сформированы алюмокальциевыми интерметаллидами $\text{Al}_4(\text{Ca}, \text{La})$ со средним характерным размером менее 1 мкм.

Дополнительные микроструктурные исследования медленно охлажденных образцов позволяют охарактеризовать эвтектическую структуру как многофазную. В частности, результаты МРСА позволяют выявить в составе эвтектики тройную Mn-

содержащую фазу, имеющую состав $\text{Al}_{10}\text{CaMn}_2$, ранее описанную в работе [7].

Визуально, образовавшаяся структура идентична представленной ранее для сплава $\text{Al}_3\text{Ca}_2\text{La}_1.5\text{Mn}$ [9, 10].

В процессе деформационной обработки сплавы с концентрацией лантана 0.5 и 1.0 мас. %, аналогично ранее изученному сплаву $\text{Al}_3\text{Ca}_2\text{La}_1.5\text{Mn}$, демонстрируют высокую технологичность. Нагретые до 400°C слитки хорошо поддаются горячей продольной прокатке (без предварительного отжига), что позволяет получать качественные 2 мм листы (степень деформации 80%) без поверхностных и краевых дефектов. По сравнению с литым состоянием в структуре наблюдаются вытянутые в направлении прокатки эвтектические колонии. Ввиду относительно невысокой степени деформации все еще различается исходная структура эвтектических колоний (рис. 2а).

Путем последующей горячей прокатки листа до толщины 1 мм обеспечивается получение более равномерно распределенных в алюминиевой матрице дисперсных эвтектических включений (рис. 2б), способных вносить вклад в упрочнение по механизму Орована [6, 11].

Для деформированных образцов фазовый состав и структуру изучали более детально с использованием методов рентгенофазового анализа (РФА) и ПЭМ. Анализ тонкой структуры после термомеханической обработки (рис. 3) выявил формирование структуры с низкой плотностью дислокаций и хорошо различимыми границами субзерен. По границам субзерен наблюдаются измельченные в процессе деформационной обработки эвтектические частицы субмикронного размера (визуализируются в виде выделений округлой формы размерами $\sim 300 \times 150$ нм), которые способны также выступать в качестве стабилизаторов структуры при рекристаллизации [9].

Как можно видеть из рис. 4, рентгеновская дифракционная картина новых сплавов с пониженным содержанием лантана качественно слабо отличается от таковой для ранее изученного сплава $\text{Al}_3\text{Ca}_2\text{La}_1.5\text{Mn}$. Количественная разница заключается в снижении объемной доли фазы $(\text{Al}, \text{Mn})_4(\text{Ca}, \text{La})$ (табл. 2) при снижении концентрации лантана в сплаве. Так, при снижении концентрации лантана в два раза, то есть до 1.0 мас. %, снижение объемной доли фазы составило ~ 4.0 об. %. При дальнейшем снижении концентрации лантана до 0.5 мас. % объемная доля эвтектической фазы меняется незначительно (определяемая разница находится в пределах погрешности измерения).

При этом стоит отметить, что снижение содержания лантана в сплаве до 0.5–1.0 мас. % ведет не только к снижению объемной доли эвтектической фазы, но и изменению химического состава

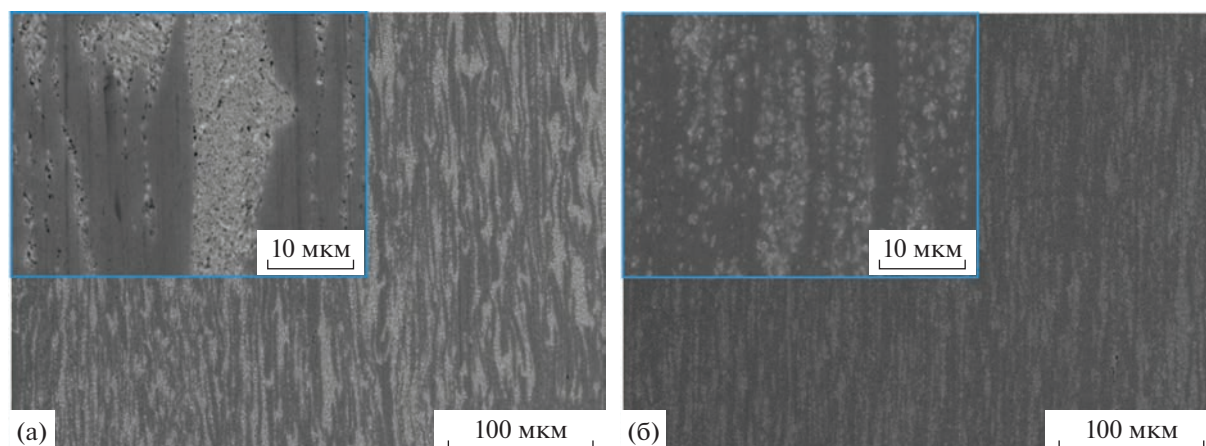


Рис. 2. Структура горячекатаного сплава $\text{Al}_3\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Mn}$ (СЭМ) с суммарной степенью деформации: 80 (а), 90% (б).

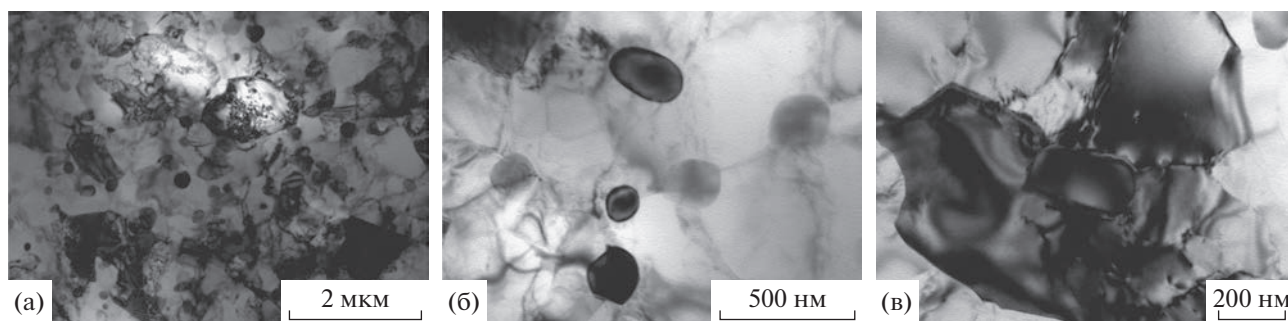


Рис. 3. Структура (ПЭМ) сплава $\text{Al}_3\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Mn}$, прокатанного со степенью деформации 90%: а) субзеренная структура с равномерно распределенными включениями интерметаллидной фазы $(\text{Al}, \text{Mn})_4(\text{Ca}, \text{La})$, б) характерное строение частиц фазы $\text{Al}_4(\text{Ca}, \text{La})$, в) пример расположения частиц фазы $(\text{Al}, \text{Mn})_4(\text{Ca}, \text{La})$ по границам субзерен.

соединения. Согласно данным табл. 2, снижение концентрации La в сплаве с 2 до 1 мас. % приводит к увеличению параметра кристаллической решетки с соединения $(\text{Al}, \text{Mn})_4(\text{Ca}, \text{La})$ на 0.06%. Дальнейшее снижение концентрации La до

0.5 мас. % приводит к увеличению этой разницы до 0.16%. Причем стоит отметить, что данная зависимость согласуется с ранее представленными данными, описывающими высокую взаимную растворимость соединений $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ и Al_4Ca в трой-

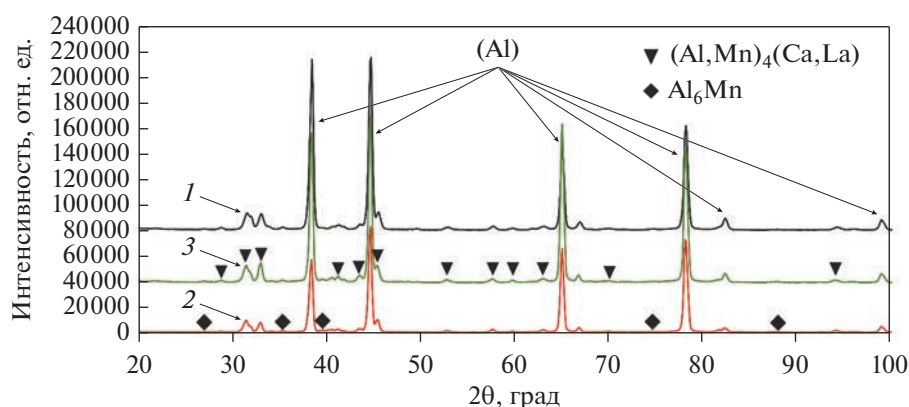


Рис. 4. Сравнительная рентгено-дифракционная картина экспериментальных сплавов $\text{Al}_3\text{Ca}_2\text{La}_{1.5}\text{Mn}$ (1), $\text{Al}_3\text{Ca}_1\text{La}_{1.5}\text{Mn}$ (2), $\text{Al}_3\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Mn}$ (3) после горячей прокатки со степенью деформации 90%.

Таблица 2. Данные РФА по фазовому составу и параметрам решетки интерметаллидов в сплавах системы Al₃Ca(0.5–2)La1.5Mn после горячей прокатки со степенью деформации 90%

№	Состав сплава, мас. %	Фаза	Обозначение Пирсона	Объемная доля фазы, %	Параметры решетки, Å		
					<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1	Al ₃ Ca ₂ La _{1.5} Mn	(Al,Mn) ₄ (Ca,La)	tI10	12.7	4.367	—	11.164
		Al ₆ Mn	oC28	—	—	—	—
2	Al ₃ Ca ₁ La _{1.5} Mn	(Al,Mn) ₄ (Ca,La)	tI10	8.8	4.367	—	11.171
		Al ₆ Mn	oC28	1.3	7.577	6.475	8.864
3	Al ₃ Ca _{0.5} La _{1.5} Mn	(Al,Mn) ₄ (Ca,La)	tI10	9.8	4.369	—	11.182
		Al ₆ Mn	oC28	1.7	7.577	6.475	8.864

ной системе Al–Ca–La [10] и влияние наблюдаемой растворимости на химический состав и структуру интерметаллидных соединений. Таким образом, снижение концентрации лантана в сплаве с 2.0 до 0.5–1.0 мас. % приводит к снижению концентрации La в фазе (Al,Mn)₄(Ca,La), и как следствие к уменьшению количества интерметаллидного соединения.

Также стоит подчеркнуть, что марганец значительно усложняет фазовый состав сплавов Al–Ca–La, так как растворяется и в алюминии, и в фазе (Al,Mn)₄(Ca,La) и может образовывать фазы Al₆Mn, Al₁₀CaMn₂. При этом Al₆Mn, скорее всего, не находится в равновесии с алюминием и при длительном отжиге должен трансформироваться в Al₁₀CaMn₂ (рис. 1б). В целом, четверная система имеет достаточно сложное строение и требует дополнительного изучения. Следует также отметить, что, тогда как в сплавах с содержанием лантана 0.5–1.0 мас. % обнаруживается некоторое количество дисперсоидов фазы Al₆Mn (табл. 2), то в сплаве с содержанием лантана 2.0 мас. % обнаружить их уже не удастся. Последнее связано с естественным уменьшением количества фазы Al₆Mn ввиду растворимости марганца в соединении (Al,Mn)₄(Ca,La), количество которого больше именно в сплаве с повышенным содержанием лантана.

По результатам проведенных структурных исследований можно оценить вклад каждого структурного компонента в упрочнение сплава [6]. В частности, для сплава с содержанием лантана 0.5 мас. % условный предел текучести был рассчитан по формуле:

$$\sigma_{YS} = \sigma_0 + \sigma_{\text{инт}} + \sigma_{SS} + \sigma_{GS}, \quad (1)$$

где σ_0 – предел текучести чистого алюминия (~20 МПа), $\sigma_{\text{инт}}$ – вклад интерметаллидов вторых фаз, σ_{SS} – вклад твердорастворного упрочнения вследствие растворения атомов Mn в (Al), σ_{GS} – вклад зернограницного упрочнения.

Интерметаллидные частицы второй фазы вносят вклад в упрочнение сплава согласно механизму Орована, описанному общей формулой:

$$\Delta\sigma_{\text{инт}} = \frac{M \times 0.4Gb}{\pi\sqrt{1-\nu}} \frac{\ln\left(\frac{\pi R}{2b}\right)}{\lambda}, \quad (2)$$

где M – фактор Тейлора (3.06), G – модуль сдвига (25.4 ГПа), b – вектор Бюргера (0.286 нм), ν – коэффициент Пуассона (0.345), R – средний радиус частиц. Для монодисперсных частиц межчастичное расстояние может быть рассчитано как

$$\lambda = R \left(\sqrt{\frac{2\pi}{3f_v}} - \frac{\pi}{4} \right), \quad (3)$$

где f_v – объемная доля частиц.

Однако формулы (2) и (3) применимы для частиц, обладающих морфологией близкой к сферической. Для относительно вытянутых частиц, на подобие тех, что наблюдаются для эвтектической фазы (Al,Mn)₄(Ca,La), ранее в работе [11] предложена модифицированная формула:

$$\Delta\sigma_{0.2}(e) = \frac{M \times 0.4Gb}{\pi\sqrt{1-\nu}} \frac{\ln\left(\frac{2P_e}{\pi r_0}\right)}{\lambda}, \quad (4)$$

где P_e – средний периметр частиц, (нм).

Следует отметить, что в анализируемом сплаве Al₃Ca_{0.5}La_{1.5}Mn согласно результатам РФА (табл. 2) также обнаруживаются вторичные кристаллы фазы Al₆Mn с гораздо меньшей объемной долей (~1.7%) в сравнении с эвтектической фазой. Ввиду невысокой доли дисперсоидов на фоне значительного количества частиц эвтектической фазы, кристаллы фазы Al₆Mn при электронно-микроскопических исследованиях непосредственно не идентифицировались. Однако вклад дисперсоидов в упрочнение оценивался в совокупности с эвтектическими частицами путем анализа среднего межчастичного расстояния и среднего характерного размера для всех частиц, наблюдаемых при

Таблица 3. Механические свойства сплавов Al3Ca(0.5–2)La1.5Mn в деформированном и отожженном состоянии

Сплав	Режим	σ_B , МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	δ , %
Al3Ca0.5La1.5Mn	ГП 2 мм	262 ± 3	205 ± 2	5.4 ± 0.2
	ГП 2 мм + Т/О 400°C + ГП 1мм	250 ± 5	190 ± 10	7.0 ± 0.5
	ГП 2 мм + Т/О 400°C + ГП 1мм + Т/О 250°C, 1 ч	240 ± 2	187 ± 3	9.0 ± 1.5
Al3Ca2La1.5Mn [9]	ГП 2 мм	292 ± 3	236 ± 2	5.5 ± 0.2
	ГП 2 мм + Т/О 400°C + ГП 1мм	260 ± 2	222 ± 4	8.5 ± 1.5
	ГП 2 мм + Т/О 400°C + ГП 1мм + Т/О 250°C, 1 ч	255 ± 1	214 ± 3	9.6 ± 0.5

ПЭМ исследованиях. При этом межчастичное расстояние λ было оценено по фотографиям структуры и составило ~350 нм.

Твердорастворное упрочнение может быть рассчитано по формуле:

$$\Delta\sigma_{SS} = \sum k_i C_i^{2/3}, \quad (5)$$

где C_i – концентрация растворенных элементов в (Al) (0.76 мас. % Mn, после распада алюминиевого твердого раствора с образованием частиц Al₆Mn в процессе горячей прокатки), k_i – коэффициент пропорциональности (для Mn $k = 80$ МПа/мас. %^{2/3}) [20].

Зернограничное упрочнение рассчитывается согласно зависимости Холла–Петча:

$$\sigma_{GS} = \sigma_0 + k_{HP} d^{-1/2}, \quad (6)$$

где σ_0 – напряжение трения кристаллической решетки 10 МПа, k_{HP} – коэффициент Холла–Петча (0.06 МПа м^{1/2}) [21], d – средний размер зерна исследуемого поликристаллического материала (~1 мкм).

Таким образом, используя экспериментальные и расчетные данные, получены следующие значения: $\sigma_{\text{инт}}$ ((Al, Mn)₄(Ca, La) + Al₆Mn) = 72 МПа, $\sigma_{SS} = 66.4$ МПа и $\sigma_{GS} = 70$ МПа. Расчетное значение предела текучести составляет 208 МПа. Что хорошо согласуется с экспериментальными данными, представленными ниже.

Результаты механических испытаний деформированных полуфабрикатов сплава Al3Ca0.5La1.5Mn показали (табл. 3), что горячекатаные листы толщиной 2 и 1 мм обладают относительно высоким пределом прочности 240–262 МПа, пределом текучести 187–205 МПа, при относительном удлинении 5.4–9.0%. Отжиг горячекатаных образцов при 250°C – 1 ч слабо влияет на механические свойства листов, однако позволяет в значительной мере повысить пластичность. В сравнении с ранее изученным сплавом Al3Ca2La1.5Mn (предел прочности 255–292 МПа, предел текучести 214–236 МПа, относительное удлинение 5.5–9.6%), существенное снижение концентрации лантана до 0.5 мас. % ведет к незначительному снижению прочностных характеристик на ~10–13% при сохранении зна-

чений пластичности. Также следует отметить, что достигнутые в процессе оптимизации свойства сопоставимы со свойствами ранее изученного сплава системы Al3Ca1Cu1.5Mn [6], с преимуществом перед последним в виде повышенной пластичности.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00121, <https://rscf.ru/project/22-19-00121/>.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы на основе структурного анализа и анализа механических свойств была обоснована перспективность снижения концентрации лантана в сплавах системы Al3CaLa1.5Mn с 2 до 0.5 мас. %. Основными научными и практически результатами является следующее:

1. Новые сплавы системы Al3CaLa1.5Mn при содержании лантана 0.5 мас. % благодаря тонкой эвтектической структуре, образованной алюмо-кальциевыми интерметаллидами, способны выдерживать деформационную обработку со степенью деформации не менее 90%.

2. В процессе деформационной обработки эвтектические интерметаллиды измельчаются до субмикронных размеров ~300 нм. Отдельные включения локализируются по границам субзерен алюминиевого твердого раствора (Al).

3. Содержание лантана оказывает комплексное влияние на объемную долю фазы (Al,Mn)₄(Ca,La), через изменение структуры соединения, и на физическо-механические свойства сплава. Снижение в сплаве концентрации лантана в четыре раза (с 2.0 до 0.5 мас. %) приводит к уменьшению объемной доли интерметаллидного соединения всего на ~23% (с ~13 до 10%).

4. Горячая прокатка сплава Al3Ca0.5La1.5Mn позволяет достичь предел прочности 240–260 МПа, предел текучести 185–205 МПа при относительном удлинении 5.5–9.0%.

5. Дополнительный 1-часовой отжиг при 250°C ведет к повышению пластических характеристик сплава Al3Ca0.5La1.5Mn, сопровождающемуся незначительной потерей прочности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dimatteo V., Liverani E., Ascari A., Fortunato A. Weldability and mechanical properties of dissimilar laser welded aluminum alloys thin sheets produced by conventional rolling and Additive Manufacturing // J. Mater. Proces. Tech. 2022. V. 302. P. 117512.
2. Cui L., Peng Z., Chang Y., He D., Cab Q., Guo X., Zeng Y. Porosity, microstructure and mechanical property of welded joints produced by different laser welding processes in selective laser melting AlSi₁₀Mg alloys // Optics and Laser Technology. 2022. V. 150. P. 107952.
3. Ascari A., Fortunato A., Liverani E., Gamberoni A., Tomesani L. New possibilities in the fabrication of hybrid components with big dimensions by means of selective laser melting (SLM) // Phys. Procedia. 2016. V. 83. P. 839–846.
4. Chen L., Wang C., Xiong L., Zhang X., Mi G. Microstructural, porosity and mechanical properties of lap joint laser welding for 5182 and 6061 dissimilar aluminum alloys under different place configurations // Mater. Design. 2020. V. 191. P. 108625.
5. Белов Н.А., Наумова Е.А., Акопян Т.К. Эвтектические сплавы на основе алюминия: новые системы легирования. М.: Руда и металлы, 2016. 256 с.
6. Летягин Н.В., Шуркин П.К., Нгуен З., Кошмин А.Н. Влияние термомеханической обработки на структуру и механические свойства сплава Al₃Ca₁Cu_{1.5}Mn // ФММ. 2021. Т. 122. С. 873–879.
7. Naumova E., Doroshenko V., Barykin M., Sviridova T., Lyasnikova A., Shurkin P. Hypereutectic Al–Ca–Mn–Ni Alloys as Natural Eutectic Composites // Metals. 2021. V. 11. P. 890.
8. Shurkin P.K., Letyagin N.V., Yakushkova A.I., Samoshina M.E., Ozherelkov D.Yu., Akopyan T.K. Remarkable thermal stability of the Al–Ca–Ni–Mn alloy manufactured by laser-powder bed fusion // Mater. Lett. 2021. V. 285. P. 129074.
9. Акопян Т.К., Летягин Н.В., Белов Н.А., Кошмин А.Н., Гизатулин Д.Ш. Анализ микроструктуры и механических свойств нового деформируемого сплава на основе ((Al) + Al₄(Ca,La)) эвтектики // ФММ. 2020. Т. 121. № 9. С. 1003–1008.
10. Akopyan T.K., Letyagin N.V., Sviridova T.A., Korotkova N.O., Prosviryakov, A.S. New Casting Alloys Based on the Al + Al₄(Ca,La) Eutectic // JOM. 2020. V. 72. P. 3779–3786.
11. Akopyan T.K., Belov N.A., Naumova E.A., Letyagin N.V., Sviridova T.A. Al-matrix composite based on Al–Ca–Ni–La system additionally reinforced by L₁₂ type nanoparticles // Trans. Nonferrous Metals Soc. China. 2020. № 30. P. 850–862.
12. Shurkin P.K., Belov N.A., Musin A.F. Aksenov A.A. Novel High-Strength Casting Al–Zn–Mg–Ca–Fe Aluminum Alloy without Heat Treatment // Rus. J. Non-Ferrous Metals. 2020. V. 61. P. 179–187.
13. Raabe D., Tasan, C.C., Olivetti E.A. Strategies for improving the sustainability of structural metals // Nature. 2019. V. 575. P. 64–74.
14. Das S.K., Green J.A.S., Kaufman J.G. The development of recycle-friendly automotive aluminum alloys // JOM. 2007. V. 59. P. 47–51.
15. Das S.K. Designing aluminium alloys for a recycling friendly world // Mater. Sci. Forum. 2006. V. 519–521. P. 1239–1244.
16. Mondolfo L.F. Aluminium Alloys: Structure and Properties. Butterworths: London, UK. 1976. P. 806–841.
17. Ternary Alloys: A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams / by eds. Petzow G., Effenberg G. Weinheim: Wiley-VCH, 1990. V. 3. 647 p.
18. Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T.K., Doroshenko V.V. Phase Diagram of the Al–Ca–Fe–Si System and Its Application for the Design of Aluminum Matrix Composites // JOM. 2018. V. 70. P. 2710–2715.
19. Shelekhov E.V., Sviridova T.A. Programs for X-ray analysis of polycrystalline // Metal Sci Heat Treatment. 2000. V. 42. P. 309–313.
20. Cinkilic E., Yan X., Luo A.A. Modeling Precipitation Hardening and Yield Strength in Cast Al–Si–Mg–Mn Alloys // Metals. 2020. V. 10. P. 1356.
21. Thangaraju S., Heilmaier M., Murty B.S., Vadlamani S.S. On the Estimation of True Hall–Petch Constants and Their Role on the Superposition Law Exponent in Al Alloys // Adv. Eng. Mater. 2012. V. 14. P. 892–897.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.3'21:539.25

МИКРОСТРУКТУРА И ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ УПОРЯДОЧЕННОГО СПЛАВА Cu–56 ат. % Au

© 2023 г. О. В. Антонова^а, О. С. Новикова^{а, *}, А. Ю. Волков^а,
А. А. Ливинец^а, П. О. Подгорбунская^{а, б}

^аИнститут физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 62108 Россия

^бУральский федеральный университет имени первого Президента РФ Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620102 Россия

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

Поступила в редакцию 12.08.2022 г.

После доработки 21.10.2022 г.

Принята к публикации 16.11.2022 г.

Изучена эволюция микроструктуры упорядоченного сплава Cu–56 ат. %Au в ходе пластической деформации. Обнаружено, что под влиянием деформации сначала происходит разрушение с-доменной структуры, ламельная структура демонстрирует более высокую устойчивость к деформационным воздействиям. Показано, что деформация на 70% приводит к формированию в сплаве ультрамелкозернистой двухфазной структуры (порядок + беспорядок). На основе результатов механических испытаний на растяжение проведен анализ деформационного поведения упорядоченного и разупорядоченного сплава. Сделан вывод, что механические свойства умеренно деформированного (на ~20%) упорядоченного сплава Cu–56 ат. % Au могут представлять интерес для практических приложений.

Ключевые слова: система Cu–Au, атомное упорядочение, сверхструктура, механические испытания, просвечивающая электронная микроскопия

DOI: 10.31857/S001532302260112X, EDN: KPRZVE

ВВЕДЕНИЕ

Эквиатомный сплав Cu–50 ат. % Au нашел применение в различных областях техники [1, 2]. В последнее время возник запрос промышленности к разработке сплавов с более высоким комплексом функциональных свойств. Одним из путей решения этой проблемы является переход на нестехиометрический сплав Cu–56 ат. % Au. Установлено [3, 4], что наиболее приемлемой для практического использования является термообработка, заключающаяся в медленном охлаждении этого сплава из высокотемпературной области. В результате такой обработки в сплаве формируется хорошо упорядоченная по типу CuAuII сверхструктура. Однако эволюция микроструктуры упорядоченного сплава Cu–56Au под влиянием пластической деформации до сих пор не рассматривалась, особенности деформационного поведения этого сплава до конца не выяснены.

Анализ литературных источников выявил, что исследователи в основном интересуются влиянием либо очень малых, либо чрезвычайно больших деформационных воздействий на упорядоченные сплавы. Как правило, для определения плоскостей и направлений скольжения сверхструктурных дислокаций, анализа их расщепления или

выявления особенностей перестройки на различных дефектах необходимы малые деформации [5, 6]. В свою очередь, для того, чтобы добиться полного разрушения дальнего атомного порядка в сверхструктурах различного типа используется интенсивная пластическая деформация [7–9].

Очевидно, что в процессе эксплуатации изделие из упорядоченного сплава подвергается различным деформационным воздействиям. Поэтому выяснению влияния умеренных деформаций на эволюцию структуры и свойств упорядоченных золотомедных сплавов в последнее время уделяется все большее внимание [2, 10–12].

Цель работы – изучение эволюции микроструктуры и анализе изменения механических свойств в ходе пластической деформации атомоупорядоченного сплава Cu–56 ат. % Au.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА

Сплав Cu–56 ат. % Au (далее: Cu–56Au) был выплавлен из золота и меди чистотой 99.99% и 99.95% соответственно. Выплавку производили под вакуумом не хуже 10^{-2} Па с разливкой в графитовый тигель. Химический состав сплава был проверен с помощью анализатора JEOL JCSA-733.

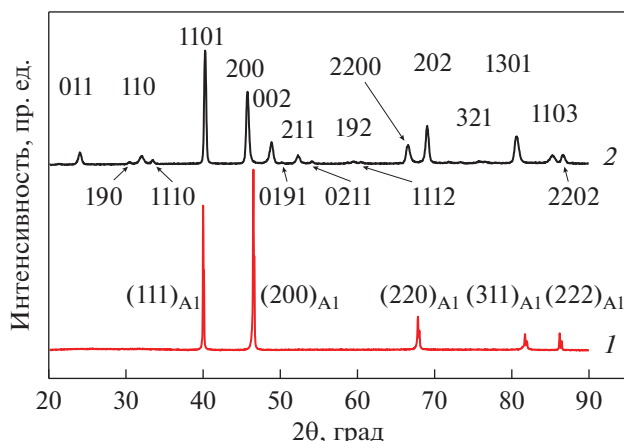


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов сплава Cu–56Au, отожженных при температуре 600°C в течение 1 ч и затем: закаленного в воде (1), охлажденного со скоростью 12 град/ч (2).

Слиток Ø5 мм гомогенизировали 3 ч при температуре 600°C, закаливали путем охлаждения в воде, разрезали на две части. Из одной части слитка методом волочения получали проволоочные образцы, другую часть слитка деформировали прокаткой для получения пластин. Термообработки выполняли в вакуумированных стеклянных или кварцевых ампулах.

В работе изучалось влияние деформации на структуру и механические свойства образцов, находящихся в двух исходных состояниях. Исходно упорядоченное состояние сплава получали отжигом при 600°C в течение 1 ч с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 12 град/ч. Разупорядоченное состояние фиксировали закалкой в воде после отжига при 600°C. Упорядоченное и разупорядоченное состояния формировали в проволоочных заготовках диаметром от 3.0 до 1.5 мм, пластинах толщиной от 1.2 до 0.3 мм, а также в тонких фольгах толщиной от 0.32 мм до 80 мкм. Затем все эти заготовки деформировали до получения: проволоки диаметром 1.5 мм (для проведения механических испытаний), пластин толщиной 0.3 мм (для аттестации фазового состава) и фольг толщиной 80 мкм (для изучения микроструктуры). Описанный выше подход позволил получить образцы с различной степенью деформации (от 0 до 75%).

Механические испытания проводили на испытательной машине Shimadzu AGS-X, скорость растяжения составляла 3 мм/мин. На каждую точку испытывали по 3 проволоочных образца с длиной рабочей части 30 мм. Для проведения рентгеноструктурного анализа (PCA) использовали рентгеновский дифрактометр DMAX 2200 (Rigaku) в режиме постоянной съемки со скоростью 4°/мин. Cu Kα-излучение было монохрома-

тизировано графитовым монокристаллом. Изучение микроструктуры методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на приборе JEM-200CX при ускоряющем напряжении 160 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Аттестация структурного состояния

Согласно полученным PCA-данным (дифрактограмма 1 на рис. 1), в результате закалки от 600°C в сплаве Cu–56Au формируется разупорядоченная ГЦК-структура с параметром решетки: $a = 3.9011 \text{ \AA}$. В свою очередь, после медленного охлаждения от 600°C количество пиков на рентгенограмме резко увеличивается. На рис. 1 (дифрактограмма 2) хорошо видны характерные для упорядоченного состояния дополнительные, сверхструктурные пики. Кроме того, справа и слева от каждого сверхструктурного пика имеются так называемые спутанные пики, обусловленные формированием орторомбической упорядоченной фазы CuAuII.

Сверхструктура CuAuII является длиннопериодной: она составлена из 10 ячеек со сверхструктурой CuAuI, которые разделены пополам сдвиговой антифазной границей [13]. Из приведенной дифрактограммы следует, что образовавшаяся в сплаве Cu–56Au фаза CuAuII имеет следующие параметры кристаллической решетки: $a = 4.067 \text{ \AA}$, $b = 43.382 \text{ \AA}$, $c = 3.790 \text{ \AA}$.

В соответствии с равновесной фазовой диаграммой, сверхструктура CuAuII является высокотемпературной: в сплаве Cu–56Au она образуется в температурном интервале от ~300 до ~360°C [1, 13]. При медленном охлаждении до комнатной температуры следует ожидать формирования сверхструктуры CuAuI. Природу высокой термической стабильности орторомбической фазы CuAuII в исследуемом сплаве еще предстоит выяснить.

Анализ деформационного поведения при растяжении

Закаленный сплав показал самые низкие прочностные свойства: предел текучести составляет $\sigma_{0.2} = 364 \text{ МПа}$. В то же время закаленный сплав имеет самое большое удлинение до разрыва: $\delta = 55\%$. Последующая пластическая деформация закаленного сплава приводит к росту его прочностных свойств при одновременном снижении пластичности. Так, после деформации на 75% предел текучести увеличился до $\sigma_{0.2} = 870 \text{ МПа}$, но удлинение до разрушения составило $\delta = 2\%$.

Механические свойства упорядоченного сплава достаточно высоки: $\sigma_{0.2} = 736 \text{ МПа}$, $\delta = 20\%$. В результате дополнительной деформации проис-

ходит заметное повышение его прочностных свойств. Однако одновременное резкое снижение пластичности привело к тому, что мы не смогли продеформировать образцы упорядоченного сплава больше, чем на 22%. Предел текучести сплава в полученном структурном состоянии: $\sigma_{0.2} = 964$ МПа, но его пластичность составляет $\delta = 2\%$. Таким образом, деформированный на 22% упорядоченный сплав имеет прочностные свойства, которые превышают прочность сильно деформированного закаленного сплава. Деформационные кривые образцов исследуемого сплава в различных структурных состояниях показаны на рис. 2 (см. вставку).

В последнее время анализ результатов механических испытаний на растяжение все чаще сопровождается определением теоретического момента потери устойчивости пластического течения [14]. Согласно этому подходу, разрушение материала должно происходить в “точке Консидера”, т.е. при такой истинной деформации (ϵ), при которой истинное напряжение (отношение нагрузки к площади поперечного сечения образца) (σ) становится равным скорости деформационного упрочнения ($\theta = d\sigma/d\epsilon$). Таким образом, условие Консидера выглядит следующим образом: $\sigma(\epsilon) = \theta(\epsilon)$, и легко определяется графически как пересечение деформационной кривой (в координатах: истинное напряжение–истинная деформация) с соответствующей зависимостью деформационного упрочнения (рис. 2). Истинная деформация вычисляется согласно уравнению: $\epsilon = \ln(S_0/S_f)$, где S_0 и S_f – площади поперечных сечений образца в исходном и конечном состояниях, соответственно [7]. Утверждается [14], что описанный выше подход отражает повышение дислокационной плотности и учитывает возрастание роли этого фактора с увеличением степени деформации.

Выполнение условия Консидера было проверено ранее при анализе деформационного поведения различных сплавов. Оказалось, что подход позволяет достаточно точно определять момент образования шейки в ГЦК-материалах вне зависимости от способа упрочнения (измельчение зерна, твердорастворное упрочнение, выделение второй фазы и т.д.) [14, 15]. Установлено, что подход также хорошо работает и при анализе механических свойств магниевых сплавов, несмотря на анизотропию ГПУ-решетки магния, недостаток систем скольжения и активное двойникование [16, 17].

В разупорядоченном состоянии сплав Cu–56Au является пластичным материалом с ГЦК-решеткой, при растяжении которого перед разрушением формируется шейка. Согласно опубликованным работам [14–16], в этом случае удлинение до разрушения практически совпадает с моментом потери устойчивости пластического течения из

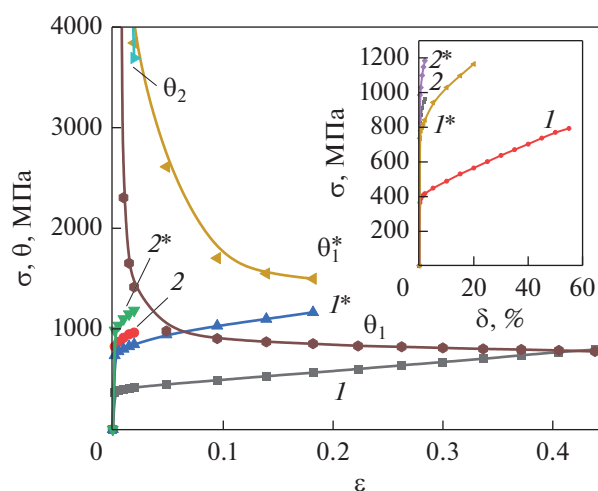


Рис. 2. Зависимости истинного напряжения (I , I^* , 2 и 2^*) и деформационного упрочнения (θ_1 , θ_2 и θ_1^*) от истинной деформации образцов сплава Cu–56Au, находящихся в разупорядоченном (I , θ_1) и упорядоченном (I^* , θ_1^*) состояниях, и пластически деформированных из этих состояний на максимальные степени (2 , θ_2 и 2^* соответственно). На вставке показаны исходные диаграммы растяжения.

условия Консидера. В свою очередь, в упорядоченном состоянии сплав имеет сверхструктуру типа CuAuII с большим количеством различных границ (зеренных, ламельных, c -доменных, антифазных термических и сдвигового типа). Более того, в ходе деформации упорядоченного сплава в нем должно происходить деформационно-индуцированное формирование разупорядоченной фазы [3, 6]. Влияние всех этих факторов на выполнение условия Консидера остается неизвестным. Впрочем, мы не нашли в литературе подобного анализа деформационного поведения упорядоченных сплавов.

Деформационные кривые, полученные для двух исходных состояний (разупорядоченного и упорядоченного), обозначены на рис. 2 как I и I^* соответственно. Здесь же приведены деформационные кривые образцов, деформированных на максимальные степени (75% для разупорядоченного и 22% для упорядоченного). Они обозначены как 2 и 2^* соответственно. Зависимости деформационного упрочнения обозначены как θ с индексами, соответствующими деформационной кривой, на основе которой они построены. Все кривые, которые относятся к упорядоченному состоянию сплава, имеют дополнительный символ (*).

Анализ кривых на рис. 2 дает достаточно много информации. К примеру, хорошо видно, что при растяжении закаленного сплава пересечение деформационной кривой I с соответствующей зависимостью деформационного упрочнения θ_1

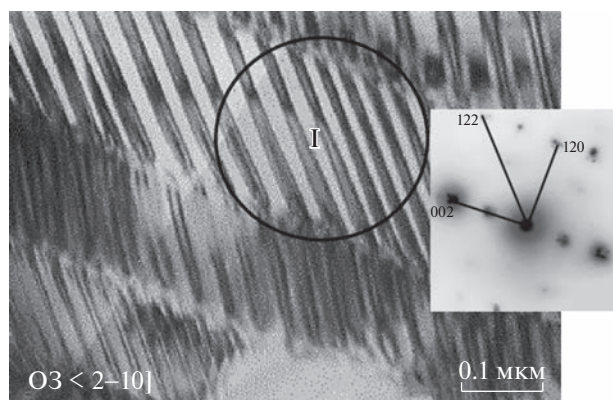


Рис. 3. Микроструктура упорядоченного сплава Cu–56Au и соответствующая МД.

происходит при истинной деформации $\epsilon \approx 0.42$, что практически соответствует моменту разрыва образца ($\epsilon = 0.44$). Можно сделать вывод, что при растяжении разупорядоченного сплава условие Консидера $\sigma(\epsilon) = \theta(\epsilon)$ полностью выполняется.

Кривая I^* на рис. 2 является графиком напряжение-деформация для упорядоченного сплава. Соответствующая зависимость деформационного упрочнения обозначена как θ_1^* , и она расположена выше зависимости деформационного упрочнения закаленного сплава θ_1 . Это наглядно подтверждает значительное увеличение коэффициента деформационного упрочнения в результате атомного упорядочения. Природа этого явления связана с уменьшением в упорядоченном сплаве систем дислокационного скольжения [3, 18]. Из сравнения положения кривых θ_1 и θ_1^* на рис. 2 можно сделать вывод, что коэффициент деформационного упрочнения упорядоченного сплава Cu–56Au приблизительно в 2 раза выше.

Пластическая деформация как закаленного, так и упорядоченного образцов сплава резко повышает их прочностные свойства (кривые 2 и 2*, соответственно). Однако деформированные образцы имеют невысокие пластические свойства и поэтому быстро разрушаются. Интересно, что даже в деформированном состоянии коэффициенты деформационного упрочнения образцов различаются. К примеру, небольшая часть кривой упрочнения деформированного на 75% разупорядоченного сплава видна в верхней части рис. 2 (она обозначена θ_2). В свою очередь, зависимость деформационного упрочнения, полученная для деформированного на 22% упорядоченного сплава, обрывается значительно выше верхней границы рис. 2. На основе этих данных можно предположить, что после деформации упорядоченного сплава на 22% атомный порядок в нем разрушается далеко не полностью.

Основной вывод, который можно сделать на основе анализа результатов на рис. 2, состоит в том, что условие Консидера для упорядоченного сплава не выполняется: кривые I^* и θ_1^* не пересекаются, разрушение образца происходит раньше достижения точки потери устойчивости его пластического течения. Для понимания обнаруженных особенностей деформационного поведения упорядоченного сплава Cu–56Au было проведено электронно-микроскопическое изучение его микроструктуры.

Влияние пластической деформации на микроструктуру упорядоченного сплава

На рис. 3 приведена микроструктура упорядоченного сплава Cu–56Au. В результате охлаждения из высокотемпературной области в сплаве сформировалась совершенная ламельная структура. Каждая из ламелей состоит из c -доменов 90° разориентации. В соответствии с результатами следового анализа, сечение обратной решетки с выделенной области (ламель I) составляет: $\{2-10\}$; направление следов c -доменов в этой ламели: $\langle 122 \rangle$, а границы с соседними ламелями совпадают с направлением $[001]$. Этот вариант ориентаций может быть реализован в случае, если границы доменов располагаются в плоскостях $(01-1)$, а граница ламелей проходит по плоскости $\{110\}$. Более подробно микроструктура упорядоченного сплава Cu–56Au была описана нами в работе [4].

На начальных этапах деформации ламельная структура упорядоченного сплава сохраняется, сначала появляются искажения структуры c -доменов внутри ламелей. Пример микроструктуры деформированного на 10% упорядоченного сплава приведен на рис. 4. На фоне слабого контраста от c -доменов (показаны стрелками), наблюдается хорошо сохранившаяся ламельная структура. Повышенная плотность дислокаций в основном выявляется по границам ламелей. На этой стадии деформации какого-либо разрушения дальнего атомного порядка не происходит: микродифракции (МД) точечные, сверхструктурные рефлексы имеют такую же интенсивность, как в исходном состоянии, их расщепления сохраняются. Результаты РСА подтверждают данные электронной микроскопии: после десятипроцентной деформации на дифрактограммах наблюдаются лишь небольшие уширения сверхструктурных пиков.

При повышении степени деформации происходит дальнейшая деградация структуры ламелей и c -доменов. На рис. 5 показана микроструктура упорядоченного сплава после деформации на 30%. Хорошо видны фрагменты ламельной структуры с разнонаправленными c -доменами. Внутри c -доменов формируется полосчатый контраст (такие участки указаны стрелками), возникнове-

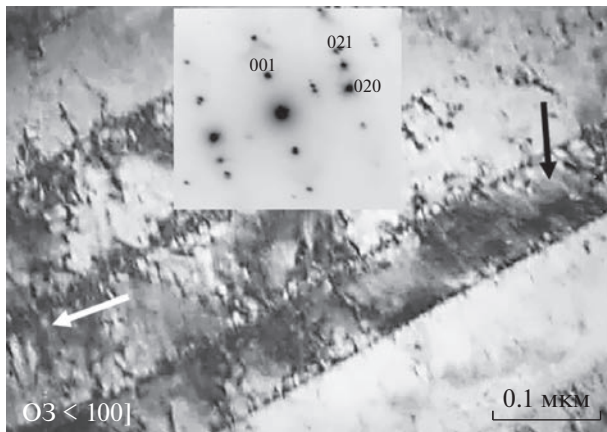


Рис. 4. Ламельная структура деформированного на 10% упорядоченного сплава Cu–56Au; стрелками показаны участки с остатками *c*-доменов, на вставке — соответствующая МД.

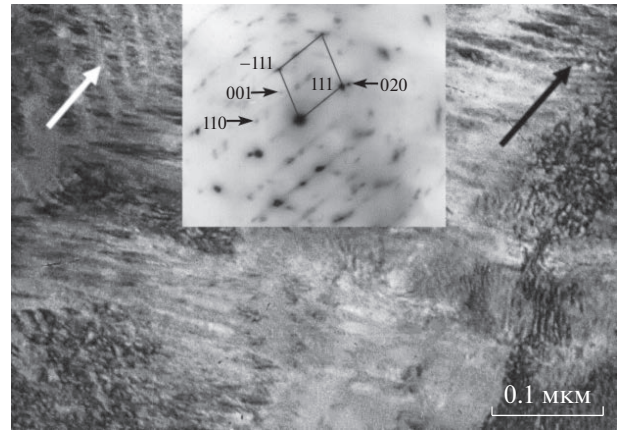


Рис. 5. Микроструктура упорядоченного сплава Cu–56Au после деформации на 30% (на вставке: МД с этого участка с тяжами в направлении $\langle 111 \rangle$).

ние которого, вероятно, связано с высокой дефектностью упорядоченной структуры. На МД (см. вставку на рис. 5) фиксируются сверхструктурные рефлексы пониженной интенсивности. Кроме того, наблюдается азимутальное размытие всех рефлексов (до $\sim 5^\circ$), что может быть вызвано сильными искажениями кристаллической решетки. Можно также отметить появление дополнительных рефлексов, через которые проходят тяжи в направлении $\langle 111 \rangle$. Аналогичные по виду МД наблюдали ранее при изучении мартенистных превращений в различных сплавах [19]. Как известно, появление тяжей в первую очередь вызвано наличием упругих напряжений в кристалле [20]. Таким образом, тяжи на МД на рис. 5 могут быть связаны с неравновесным структурным состоянием, которое формируется в результате деформации исходно упорядоченного сплава.

Как уже было отмечено выше, при получении проволочных образцов для механических испытаний мы не смогли деформировать упорядоченный сплав более чем на 22%. В то же время при прокатке упорядоченного сплава каких-либо затруднений не было. Вероятно, здесь сыграли свою роль преимущества метода прокатки: преобладание сжимающих напряжений. Это позволило деформировать пластинки упорядоченного сплава прокаткой на 50 и 70% для последующего изучения их микроструктуры.

После деформации на 50% микроструктура сплава состоит из деградированной ламельной структуры (рис. 6). Внутри ламелей наблюдаются несовершенные *c*-домены с повышенной дислокационной плотностью. МД с этого участка микроструктуры (см. вставку на рис. 6) является суперпозицией нескольких сечений обратной решетки с параметрами упорядоченного сплава. Однако вблизи основных рефлексов видны дополнительные

слабые отражения, межплоскостные расстояния для которых близки к параметрам разупорядоченной ГЦК-фазы.

Расположение рефлексов на некоторых МД было близким к кольцевому. Это указывает на присутствие высокоугловых границ в деформированном на 50% сплаве. Также следует отметить отклонение расчетных межплоскостных расстояний от табличных значений для упорядоченного и разупорядоченного состояний сплава. Совокупность полученных данных позволяет предположить, что в ходе деформационно-индуцированного фазового превращения порядок $\rightarrow$ беспорядок в исследуемом сплаве формируется сложное структурное состояние.

При увеличении степени деформации до 70% наблюдается сильнодеформированная, ячеистая

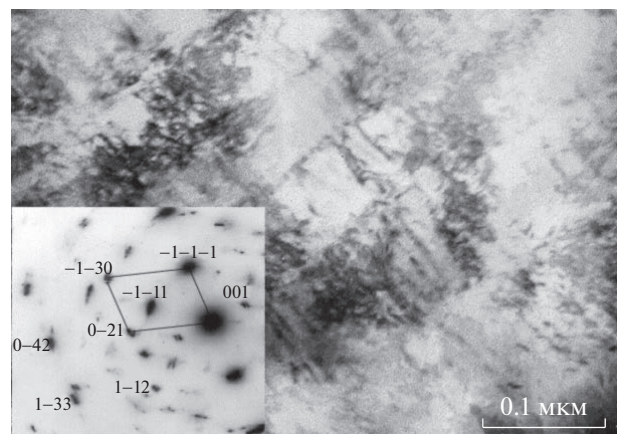


Рис. 6. Микроструктура деформированного на 50% упорядоченного сплава Cu–56Au с остатками *c*-доменов внутри дефектной ламельной структуры (на вставке: МД с данного участка с осью зоны $\langle -312 \rangle$).

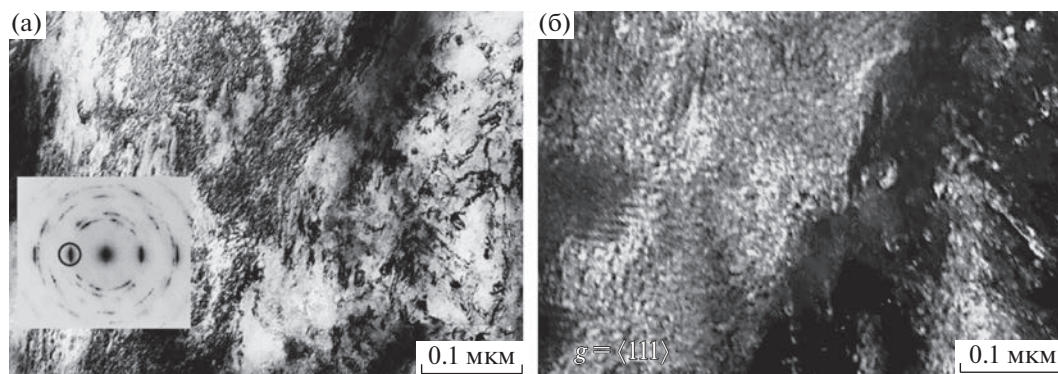


Рис. 7. Микроструктура сплава Cu–56Au после упорядочения по типу CuAuII и деформации на 70%: а – светлопольное изображение двухфазной ультрамелкозернистой структуры и МД с центра образца; б – темнопольное изображение микроструктуры, приведенной на (а), в рефлексе (111), совпадающем для обеих фаз.

структура, в которой трудно выделить четкие границы структурных элементов (рис. 7а). МД с этого участка имеет почти кольцевой вид. На рис. 7б представлено темнопольное изображение микроструктуры, приведенной на рис. 7а, полученное в рефлексе (111). Поскольку в исследуемом сплаве расстояние между плоскостями (111) практически одинаково как для упорядоченной, так и для разупорядоченной фазы, на рис. 7б хорошо выявились остатки ламельной структуры с участками *c*-доменов внутри них, которые соседствуют с наноразмерными кристаллитами разупорядоченной фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ выявил достаточно высокую устойчивость упорядоченного по типу CuAuII сплава Cu–56Au к деформационным воздействиям. На начальных этапах деформации разрушения дальнего порядка в сплаве не происходит, в микроструктуре наблюдается лишь повышение дислокационной плотности. Кроме того, деформация быстро приводит к деградации *c*-доменов, ламельная структура сохраняется значительно дольше. Первые признаки деформационно-индуцированного формирования разупорядоченной фазы появляются при ~30% деформации. Результаты исследования показали, что деформации упорядоченного сплава Cu–56Au на 70% недостаточно для его полного разупорядочения. Для понимания механизма перехода упорядоченного состояния в разупорядоченное требуется проведение детального кристаллографического анализа.

Результаты ПЭМ-исследования микроструктуры хорошо коррелируют с анализом деформационного поведения упорядоченного сплава. Действительно, базируясь на значительном отличии коэффициентов деформационного упрочнения, было сделано предположение о далеко неполном разрушении атомного порядка в дефор-

мированном упорядоченном сплаве. В то же время очень высокие прочностные свойства деформированного на 22% упорядоченного сплава наводят на мысль о наличии в материале значительных внутренних напряжений. Кроме того, можно предположить, что невыполнение условия Консидера при растяжении образцов из упорядоченного сплава (“преждевременный” разрыв образцов при $\delta = 20\%$), связано с перестройкой механизма деформации. Действительно, в какой-то момент скольжение сверхструктурных дислокаций в областях с нарушенным дальним порядком будет затруднено, а скольжение одиночных дислокаций еще не станет энергетически выгодным. В этом случае умеренно деформированный упорядоченный сплав будет демонстрировать повышенные прочностные свойства и низкую пластичность.

Можно сделать вывод, что возможность определения момента потери устойчивости пластического течения какого-либо материала с точки зрения выполнения условия Консидера носит частный характер и в каждом случае требует проведения проверочных экспериментов. Как показали наши исследования, для описания деформационного поведения атомно-упорядоченного сплава такой подход вряд ли может быть использован.

В ходе исследования было обнаружено, что предел текучести деформированного на 22% исходно упорядоченного сплава Cu–56Au приближается к 1 ГПа, что превышает прочность сильно деформированного закаленного сплава. Полученные результаты позволяют рассматривать умеренную деформацию упорядоченных золото-медных сплавов как новое решение проблемы их упрочнения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 21-13-00135).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малышев В.М., Румянцев Д.В. Золото. М.: Металлургия, 1979. 288 с.
2. Garcia-Gonzalez M., van Petegem S., Baluc N., Dupraz M., Honkimaki V., Lalire F., van Swygenhoven H. Influence of thermo-mechanical history on the ordering kinetics in 18 carat Au alloys // *Acta Mater.* 2020. V. 191. P. 186–197.
3. Гринберг Б.А., Сюткина В.И. Новые методы упрочнения упорядоченных сплавов. М.: Металлургия, 1985. 175 с.
4. Volkov A.Yu., Antonova O.V., Glukhov A.V., Komkova D.A., Antonov B.D., Kostina A.E., Livinets A.A., Generalova K.N. Features of the disorder-order phase transition in non-stoichiometric Cu–56 at % Au alloy // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 891. P. 161938.
5. Syutkina V.I., Yakovleva E.S. The mechanism of deformation of the ordered CuAu alloy // *Phys. Stat. Sol.* 1967. V. 21. № 2. P. 465–480.
6. Syutkina V.I., Volkov A.Yu. Formation of strength properties of ordered alloys // *Phys. Met. Metallogr.* 1992. V. 73. № 2. P. 205–211.
7. Antonova O.V., Volkov A.Yu. Changes of microstructure and electrical resistivity of ordered Cu–40Pd (at %) alloy under severe plastic deformation // *Intermetallics.* 2012. V. 21. P. 1–9.
8. Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Марченкова Е.Б., Пушин А.В. Деформационно-индуцированное атомное разупорядочение и ОЦК-ГЦК-превращение в сплаве Гейслера $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$, подвергнутом мегапластической деформации кручением под высоким давлением // *ФММ.* 2020. Т. 121. С. 374–380.
9. Glezer A.M., Timshin I.A., Shchetinin I.V., Gorshenkov M.V., Sundeev R.V., Ezhova A.G. Unusual behavior of long-range ordered parameter in Fe_3Al superstructure under severe plastic deformation in Bridgman anvils // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 744. P. 791–796.
10. Rentenberger C., Mangler C., Scheriau S., Pippan R., Karthaler H.P. TEM study of local disordering: a structural phase change induced by high-pressure torsion // *Mater. Sci. Forum.* 2008. V. 584–586. P. 422–427.
11. Larcher M.N.D., Cayron C., Blatter A., Soullignac R., Loge R.E. The thermally activated distortion with amplification effect and related variant selection in red gold alloys // *Acta Mater.* 2020. V. 198. P. 242–256.
12. Larcher M.N.D., Cayron C., Blatter A., Soullignac R., Loge R.E. Persistence of variant selection in red gold alloys // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 899. P. 163364.
13. Iwasaki H., Ogawa S. X-Ray measurement of order in CuAuII // *JPSJ.* 1967. V. 22. № 1. P. 158–164.
14. Малыгин Г.А. Анализ структурных факторов, определяющих образование шейки при растяжении металлов и сплавов с ГЦК-решеткой // *ФТТ.* 2005. Т. 47. № 2. С. 236–241.
15. Yang X., Xu C., Zheng R., Guan S., Ma C. Towards strength-ductility synergy through an optimized thermo-mechanical treatment in hypoeutectic Al–Si alloys // *Mater. Lett.* 2021. V. 295. P. 129850.
16. Yang Q., Ghosh A.K. Deformation behavior of ultra-grain (UFG) AZ31B Mg alloy at room temperature // *Acta Mater.* 2006. V. 54. P. 5159–5170.
17. Merson D., Linderov M., Brilevsky A., Danyuk A., Vinogradov A. Monitoring Dynamic Recrystallisation in Bioresorbable Alloy Mg–1Zn–0.2Ca by Means of an In Situ Acoustic Emission Technique // *Materials.* 2022. V. 15. P. 328.
18. Гринберг Б.А., Иванов М.А. Интерметаллиды Ni_3Al и TiAl : микроструктура, деформационное поведение. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 359 с.
19. Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н. Предпереходные явления и мартенситные превращения. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 368 с.
20. Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уэлан М. Электронная микроскопия тонких кристаллов. Пер. с англ. / под ред. Л.М. Утевского. М.: Мир, 1968. 575 с.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 536.911

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

© 2023 г. М. В. Матюнина^{a, *}, М. А. Загребин^{a, b}, В. В. Соколовский^{a, c}, В. Д. Бучельников^a

^aЧелябинский государственный университет, ул. Бр. Кашириных, 129, Челябинск, 454001 Россия

^bЮжно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет),
просп. В.И. Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия

^cНИТУ “МИСИС”, Ленинский просп., 4, Москва, 119049 Россия

*e-mail: matunins.fam@mail.ru

Поступила в редакцию 20.09.2022 г.

После доработки 06.10.2022 г.

Принята к публикации 20.10.2022 г.

Исследовано влияния легирования Al на стабильность фаз $D0_3$ и $L1_2$ в магнитоэстрокионных сплавах Fe–Ga и Fe–Ga–Al с высоким содержанием немагнитных атомов ≈ 27 ат. %. С использованием методов теории функционала электронной плотности для исследуемых кристаллических структур $D0_3$ и $L1_2$ получены модули тетрагонального сдвига $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ и температуры Дебая Θ_D . Показано, что замена 4.58 ат. % Ga атомами Al приводит к увеличению Θ_D и уменьшению значений C' . В рамках комбинированного подхода *ab initio* и моделирования методом Монте-Карло были проведены расчеты свободных энергий, и определены температуры фазового перехода $D0_3$ – $L1_2$. Показано, что добавка Al в систему Fe–Ga уменьшает разность энергий структур $D0_3$ и $L1_2$.

Ключевые слова: сплавы Fe–Ga, фазовые переходы, *ab initio* расчеты, моделирование методом Монте-Карло

DOI: 10.31857/S001532302260126X, EDN: KQKUTU

ВВЕДЕНИЕ

Обнаруженные в начале 2000-х гг. гигантские значения магнитоэстрокиции в сплавах Fe–Ga (галфенолы) позволяют рассматривать данные материалы в качестве альтернативы высокострокиционным редкоземельным магнетикам. При величине магнитоэстрокиции $\approx 350 \times 10^{-6}$ в магнитных полях насыщения $H < 250$ Э галфенолы демонстрируют высокий предел прочности, узкий магнитный гистерезис, хорошую пластичность, слабую зависимость магнитомеханических свойств в диапазоне температур от -20 до 80°C и высокую температуру Кюри [1–7]. Обнаруженные свойства способствовали расширению применимости магнитоэстрокиционных материалов, и, в частности, сплавов Fe–Ga, в электронных приборах в качестве датчиков, магнитоэстрокиционных приводов в микроэлектромеханических системах и сенсорных устройствах [8].

Основное внимание исследователей при изучении структурных и магнитных свойств сплавов Fe–Ga сфокусировано на исследовании особенностей фазового состава и фазовых превращений, а также их влияния на магнитоэстрокицию, упругие и магнитоупругие свойства [7, 9]. Как отмечается в обзорной статье [10], равновесные фазовые диа-

граммы сплавов Fe–Ga, представленные в ряде работ [11–17], характеризуются присутствием фаз A2 (структура типа α -Fe, $Im\bar{3}m$), B2 (структура типа CsCl, $Pm\bar{3}m$), $D0_3$ (структура типа BiF_3 , $Fm\bar{3}m$), $D0_{19}$ (структура типа $MgCd_3$, $P6_3/mmc$), $L1_2$ (структура Cu_3Au , $Pm\bar{3}m$). На практике условия кристаллизации сплавов Fe–Ga в большей степени соответствуют образованию метастабильного фазового состояния, так как для получения равновесных фаз требуется длительный отжиг. При температурах ниже 923 К в широком интервале концентрации наряду с равновесной фазой $L1_2$ наблюдается присутствие фазы A2 и метастабильной фазы $D0_3$ [10]. Исследование влияния фазового состава на магнитоэстрокицию λ_{001} показало следующее: увеличение магнитоэстрокиции вплоть до первого пика в сплавах с содержанием Ga вблизи 18 ат. % связано с наличием однофазной области A2, тогда как последующее уменьшение λ_{001} обусловлено образованием структуры $D0_3$ и одновременным сосуществованием фаз A2 и $D0_3$; второй пик магнитоэстрокиции связан с наличием однофазной области $D0_3$ и существенным уменьшением величины модуля тетрагонального сдвига $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ в композициях с содержанием

Ga около 27 ат. % [2, 7]. Стоит отметить, что в медленно охлажденных образцах $3/2\lambda_{001}$ меньше на величину $\approx 70 \times 10^{-6}$ в сравнении с закаленными образцами.

Исследования при помощи нейтронографии литых сплавов Fe–Ga в концентрационном диапазоне от 9 до 33 ат. % Ga [18] показали, что в образцах с концентрацией Ga 27–28 ат. % фазовые переходы происходят значительно интенсивнее по сравнению с композициями с содержанием Ga около 19 ат. %. Исходными фазами являются неупорядоченная A2 и упорядоченная метастабильная структура $D0_3$, и в процессе отжига или медленного охлаждения происходит переход метастабильной $D0_3$ в стабильную фазу $L1_2$, что оказывает существенное влияние на магнитострикционные свойства, так как равновесная фаза $L1_2$ имеет отрицательную магнитострикцию, и ее образование снижает магнитострикцию всего образца [19]. Оценка магнитострикции λ_{001} в кристаллической структуре $L1_2$, выполненная при помощи теории функционала плотности [20], показала, что при концентрации Ga 28,125 ат. % значение λ_{001} отрицательное, что согласуется с экспериментом.

Одним из направлений исследования сплавов Fe–Ga является попытка подавления образования структуры $L1_2$ путем легирования третьим элементом [10]. Электронные конфигурации химических элементов Al и Ga подобны друг другу, благодаря чему сплавы Fe–Al и Fe–Ga обладают схожими характеристиками. Добавка Al в α -Fe приводит к усилению магнитострикции до значений примерно 184×10^{-6} в композициях с содержанием немагнитных атомов ≈ 18 ат. % [21]. Влияние частичной замены атомов Ga атомами Al в сплавах Fe–Ga с содержанием немагнитных атомов не превышающим 18 ат. % исследовано в ряде работ [3, 21–23]. С одной стороны, магнитострикция сплавов Fe–Ga–Al уменьшается приблизительно пропорционально доле атомов Al, с другой стороны, отмечается повышение механических характеристик, включая обрабатываемость [23]. В работе [22] показано, что в сплавах $\text{Fe}_{82}(\text{Ga} + \text{Al})_{18}$ присутствие атомов Al приводит к стабилизации фазы $D0_3$. В отличие от систем Fe–Ga в сплавах Fe–Al не происходит формирования структуры $L1_2$ [24], и можно предположить, что определенная концентрация атомов Al в сплавах Fe–Ga с высоким содержанием немагнитных атомов незначительно повлияет на магнитострикционные свойства, при этом будет способствовать подавлению образования нежелательной для магнитострикционных свойств структуры $L1_2$.

Целью настоящей работы является исследование влияния небольшой добавки атомов Al ≈ 5 ат. % в сплав $\text{Fe}_{73,44}\text{Ga}_{26,56}$ на фазовый переход $D0_3$ – $L1_2$

при помощи комплексного подхода, основанного на сочетании первопринципных методов и метода Монте-Карло. Исследование фазового перехода $D0_3$ – $L1_2$ представляет практический интерес, т.к. основные функциональные свойства сплавов Fe–Ga определяются наличием этих фаз в образцах.

II. ДЕТАЛИ ВЫЧИСЛЕНИЙ *ab initio* РАСЧЕТЫ

Ab initio расчеты были выполнены в рамках теории функционала плотности при температуре $T = 0$ K, реализованной в программных пакетах VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [25, 26] и SPR-KKR (Spin-Polarized Relativistic Korringa–Kohn–Rostoker code) [27]. Обменно-корреляционное взаимодействие учитывалось в приближении обобщенного градиента в формулировке PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) [28]. Для моделирования расчетных структур $D0_3$ (пространственная группа симметрии № 225) и $L1_2$ (пространственная группа симметрии № 221) и задания необходимых концентраций легирующих элементов были выбраны 64-атомные суперячейки $\text{Fe}_{47}\text{Ga}_{17}$ и $\text{Fe}_{47}\text{Ga}_{14}\text{Al}_3$, соответствующие сплавам $\text{Fe}_{73,44}\text{Ga}_{26,56}$ и $\text{Fe}_{73,44}\text{Ga}_{21,88}\text{Al}_{4,68}$. В кристаллической решетке $D0_3$ стехиометрического состава ($\text{Fe}_{75}\text{Ga}_{25}$) атомы Fe располагаются на позициях Уайкова 8c с координатами $(1/4, 1/4, 1/4)$ и $(3/4, 3/4, 3/4)$ и 4b $(1/2, 1/2, 1/2)$, атомы Ga полностью занимают позиции 4a $(0, 0, 0)$ [8]. В случае структуры $L1_2$ атомы Fe занимают позиции 3c $(0, 1/2, 1/2)$, а атомы Ga – 1a $(0, 0, 0)$ [8]. Так как в выбранных композициях содержание немагнитных атомов выше, чем в сплаве стехиометрического состава, необходимо было определить позиции ионов для наиболее выгодного расположения избытка немагнитных атомов Ga (Ga и Al) на регулярных позициях Fe: 4b и 8c решетки $D0_3$ и 3c решетки $L1_2$. С этой целью был использован подход специальных квазислучайных структур (special quasirandom structures), реализованный в пакете ATAT (Alloy Theoretic Automated Toolkit) [29]. Геометрическая оптимизация структур и расчеты модулей тетрагонального сдвига были выполнены при помощи программного пакета VASP. Релаксация ионной структуры с фиксированными формой ячеек и степенями свободы ионов описывались при помощи метода проекционных присоединенных волн PAW (projector augmented wave) [26]. В рамках PAW псевдопотенциалов использовались следующие электронные конфигурации: Fe ($3p^6 3d^7 4s^1$), Ga ($3d^{10} 4s^2 4p^1$) и Al ($3s^2 3p^1$). Энергия обрезания плоских волн составила 400 эВ, величина обрезания кинетической энергии зарядов – 800 эВ. Интегрирование зоны Бриллюэна выполнялось на

k -сетке размером $8 \times 8 \times 8$ точек, построенной по схеме Монхорст–Пака (Monkhorst-Pack) [30].

Расчет модулей тетрагонального сдвига C' , коэффициентов Пуассона ν и температуры Дебая Θ_D был проведен согласно выражениям, связывающим указанные величины с постоянными тензора упругой деформации для кубических (C_{11} , C_{12} , C_{44}) и тетрагональных (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , C_{66}) систем [31]. Непосредственно расчет постоянного тензора упругой деформации проводился путем вычисления полной энергии кристалла как функции приложенных к равновесной элементарной ячейке различных типов деформаций в диапазоне $\epsilon = \pm 3\%$ [31]. Температура Дебая определялась при помощи следующего соотношения:

$$\Theta_D = \hbar \left(6\pi^2 V_0^{1/2} n \right)^{1/3} f(\nu) \sqrt{\frac{B}{k_B^2 M}} N_A, \quad (1)$$

$$f(\nu) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2+2\nu}{3-6\nu} \right)^{3/2} + \left(\frac{1+\nu}{3-3\nu} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3}, \quad (2)$$

где k_B – постоянная Больцмана, V_0 – объем недеформированной ячейки, n – количество атомов в элементарной ячейке, N_A – постоянная Авогадро, M – молярная масса соединения, а $f(\nu)$ – масштабирующая функция, зависящая от коэффициента Пуассона ν .

На основании оптимизированных параметров решетки исследуемых структур были вычислены параметры магнитного обменного взаимодействия Гейзенберга J_{ij} с помощью метода функций Грина Корринги–Кона–Ростокера, реализованного в пакете SPR-KKR [27] в приближении РВЕ. Нестехиометрические композиции и структурный беспорядок задавались с помощью одноузельного приближения когерентного потенциала (single-site coherent potential approximation), которое позволяет построить усредненный потенциал для узла решетки, занятого несколькими типами атомов [27].

РАСЧЕТЫ ПРИ КОНЕЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУРЫ ПЕРЕХОДА

Для определения возможности фазового перехода или его отсутствия необходимо рассчитать свободные энергии исследуемых структур как функции температуры. Непосредственно температура фазового перехода может быть определена из пересечения кривых свободных энергий. Отметим, что аналогичная идея для описания перехода в сплаве Fe–Ga была предложена в работах [32, 33]. Свободная энергия каждой фазы может быть представлена суммой вкладов полной энергии основного состояния $E_{\min}$ при $T = 0$ К, энергии магнитной подсистемы $E_{\text{маг}}$, энергии нулевых коле-

баний в приближении Дебая $E_0(\Theta_D) = 9/8 k_B \Theta_D$ и энтропии:

$$F = E_{\min} + E_{\text{маг}} + E_0(\Theta_D) - T(S_{\text{маг}} + S_{\text{реш}}), \quad (3)$$

где $S_{\text{маг}}$ – энтропия магнитной части, связанная со спиновой системой магнетика, $S_{\text{реш}}$ – энтропия кристаллической решетки, связанная с колебаниями атомов. Для расчета магнитного и решеточного вкладов в энтропию использовались известные выражения [33]. Энергия магнитной подсистемы получена при конечной температуре при помощи метода Монте-Карло (МК) моделирования трехмерной классической модели Гейзенберга без учета магнитного поля и анизотропии:

$$H = - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j, \quad (4)$$

здесь $\mathbf{e}_i$ и $\mathbf{e}_j$ – единичные векторы, задающие направления спинов, а J_{ij} – обменный интеграл магнитного взаимодействия между атомами, расположенными в узлах решетки i и j соответственно. Значения магнитных моментов атомов $|\mathbf{m}_i|$ и $|\mathbf{m}_j|$ учтены в J_{ij} [34] при проведении *ab initio* расчетов. Моделирование МК выполнено при помощи стандартного алгоритма Метрополиса [35] на трехмерных решетках с периодическими граничными условиями размером $N = L^3$, где L – количество элементарных кубических ячеек. Модельная решетка $D0_3$, содержащая 3456 атомов, задавалась набором $6 \times 6 \times 6$ 16-ти атомных ячеек, для фазы $L1_2$ был задан набор из 4-х атомных элементарных ячеек размером $11 \times 11 \times 11$ и содержал 5324 атома. Моделирование проводилось при повышении температуры в зависимости от количества шагов МК. Один шаг МК соответствовал N попыткам изменения спиновых переменных e_i , где N – количество атомов в решетке. Число шагов Монте-Карло, приходящихся на один шаг по температуре, составило 5×10^5 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены основные структурные характеристики, полученные в результате *ab initio* вычислений. Геометрическая оптимизация кубических кристаллических структур $L1_2$ и $D0_3$ сплава $\text{Fe}_{73.44}\text{Ga}_{21.88}\text{Al}_{4.68}$ (столбцы с индексом 2 табл. 1) показала, что фаза $L1_2$ наиболее энергетически выгодна, как и в случае бинарного сплава. Замена части атомов Ga атомами Al приводит к незначительному увеличению равновесного параметра решетки фазы $L1_2$ и уменьшению в фазе $D0_3$, при этом энергия основного состояния $E_{\min}$ систем Fe–Ga–Al больше по абсолютному значению. Можно отметить, что в тройных системах разность энергий $L1_2$ и $D0_3$ составляет 0.031 эВ/атом, а в случае сплава Fe–Ga – 0.035 эВ/атом. В систе-

мах Fe–Al в исследуемом концентрационном диапазоне наблюдается фаза $D0_3$, и не формируется фаза $L1_2$ [24]. Полученные результаты могут указывать на то, что большее содержание атомов Al приведет к стабилизации фазы $D0_3$. Модуль тетрагонального сдвига тройного сплава незначительно уменьшился и для структуры $D0_3$ $C' < 0$, что указывает на возможность развития перехода по типу мартенситного как и в сплаве $Fe_{73.44}Ga_{26.56}$. Для дальнейшего удобства описания характеристик структуры $D0_3$ с учетом тетрагонального искажения введем обозначение $D0_{22}$. Степень тетрагонального искажения структуры $D0_3$, определенная ранее в работе [36], составляет 1.25. Проведенные расчеты зависимости энергии от степени тетрагонального искажения кубической структуры $D0_3$ сплава Fe–Ga–Al показали, что добавка Al уменьшает степень тетрагональности системы и c/a составляет 1.20. Для бинарных и тройных сплавов в фазе $D0_{22}$ были определены C' , коэффициент Пуассона ν и температуры Дебая Θ_D . Модуль тетрагонального сдвига существенно выше нуля, что указывает на устойчивость фазы $D0_{22}$. Как и в случае энергии основного состояния, значения температуры Дебая в фазе $L1_2$ наибольшие, и замена атомов Ga атомами Al приводит к увеличению значений Θ_D . Такое поведение указывает на более прочную химическую связь в структуре $L1_2$.

В табл. 1 представлены рассчитанные значения полного магнитного момента $\mu_{\text{полн}}$ и среднего магнитного момента атомов Fe $\bar{\mu}_{\text{Fe}}$. Полученные значения $\bar{\mu}_{\text{Fe}}$ хорошо согласуются с экспериментальными данными [37], согласно которым для сплава $Fe_{73}Ga_{27}$ $\bar{\mu}_{\text{Fe}}^{D0_3} = 2.02 \mu_B/\text{атом}$ и $\bar{\mu}_{\text{Fe}}^{L1_2} = 2.36 \mu_B/\text{атом}$. Структура $L1_2$ обладает наибольшим магнитным моментом и добавка атомов Al приводит к незначительному увеличению $\mu_{\text{полн}}$ и $\bar{\mu}_{\text{Fe}}$. Данное изменение может быть обусловлено увеличением равновесного параметра решетки. В работе [38] было показано, что наибольшим магнитным моментом обладают атомы Fe, находящиеся на наибольшем расстоянии от атомов немагнитных элементов. В случае структуры $D0_{22}$, тетрагональное искажение решетки приводит к увеличению $\mu_{\text{полн}}$ на $\approx 0.1 \mu_B/\text{атом}$ в сплавах $Fe_{73.44}Ga_{26.56}$ и $Fe_{73.44}Ga_{21.88}Al_{4.68}$, однако в тройных сплавах $\mu_{\text{полн}}$ и $\bar{\mu}_{\text{Fe}}$ ниже.

Для более детальной оценки влияния атомов Al на систему Fe–Ga были проведены расчеты плотности электронных состояний (ПЭС), представленные на рис. 1. Полученные профили ПЭС тройных сплавов практически повторяют профили бинарных сплавов, что объясняет незначительное влияние атомов Al на намагниченность. Данное поведение может быть связано с одинаковой валентностью атомов Ga и Al и невысоким

Таблица 1. Равновесный параметр решетки a_0 (Å), энергия основного состояния $E_{\text{мин}}$ (эВ/атом), модуль тетрагонального сдвига C' (ГПа), коэффициент Пуассона ν , температура Дебая Θ_D (К), полный магнитный момент $\mu_{\text{полн}}$ ($\mu_B/\text{атом}$) и средний магнитный момент атомов Fe $\bar{\mu}_{\text{Fe}}$ ($\mu_B/\text{атом}$), рассчитанные при помощи теории функционала плотности для сплавов $Fe_{73.44}Ga_{26.56}$ (1) и $Fe_{73.44}Ga_{21.88}Al_{4.68}$ (2) в кубических кристаллических структурах $L1_2$ и $D0_3$ и в структуре $D0_{22}$ с тетрагональным искажением

	$L1_2$		$D0_3$		$D0_{22}$	
	1	2	1	2	1	2
a_0	3.648	3.650	5.751	5.747	5.381	5.435
c/a	1.00	1.00	1.00	1.00	1.25	1.20
$E_{\text{мин}}$	–6.958	–7.012	–6.923	–6.981	–6.930	–6.987
C'	25.970	23.911	–0.381	–0.750	68.235	51.172
ν	0.336	0.333	0.389	0.389	0.344	0.337
Θ_D	414	422	322	326	394	406
$\mu_{\text{полн}}$	1.696	1.698	1.523	1.496	1.636	1.616
$\bar{\mu}_{\text{Fe}}$	2.356	2.358	2.017	1.967	2.171	2.139

содержанием Al в сплаве. Интересно отметить, что тетрагональные искажения структуры $D0_3$ приводят к изменению профилей ПЭС в состоянии спин-вниз как в валентной зоне, так и в зоне проводимости.

В целом, в $D0_{22}$ можно отметить уменьшение высоты пиков и сглаживание профилей ПЭС в валентной зоне в состояниях спин-вверх и спин-вниз. В зоне проводимости в $D0_3$ пик на уровне 1.5 эВ расщепляется на 2 пика в $D0_{22}$.

На рис. 2 представлены зависимости параметров магнитного обменного взаимодействия J_{ij} от расстояния d/a между атомами i и j , полученные при помощи программного пакета SPR-KKR для исследуемых кристаллических структур сплавов $Fe_{73.44}Ga_{26.56}$ и $Fe_{73.44}Ga_{21.88}Al_{4.68}$. В фазах $D0_3$ и $D0_{22}$ можно выделить два типа атомов Fe: атомы Fe, расположенные на позициях Уайкова $8c$ – Fe_1 , и атомы Fe расположенные на позициях $4b$ – Fe_2 . Наибольшее ферромагнитное обменное взаимодействие ($J_{ij} > 0$) наблюдается в фазе $D0_3$ сплава $Fe_{73.44}Ga_{26.56}$ между парами атомов Fe_1 – Fe_2 и составляет 23.9 мэВ в первой координационной сфере (см. рис. 2б). Между атомами Fe_1 – Fe_1 величина $J_{ij} = 8.46$ мэВ, в то время как обменные взаимодействия пар атомов Fe_2 – Fe_2 составляют 0.65 мэВ. Замена атомов Ga атомами Al незначительно уменьшает величину взаимодействий Fe_1 – Fe_2 , Fe_1 – Fe_1 и Fe_2 – Fe_2 . Схожая ситуация наблюдается и для фазы $D0_{22}$ с той разницей, что J_{ij} несколько

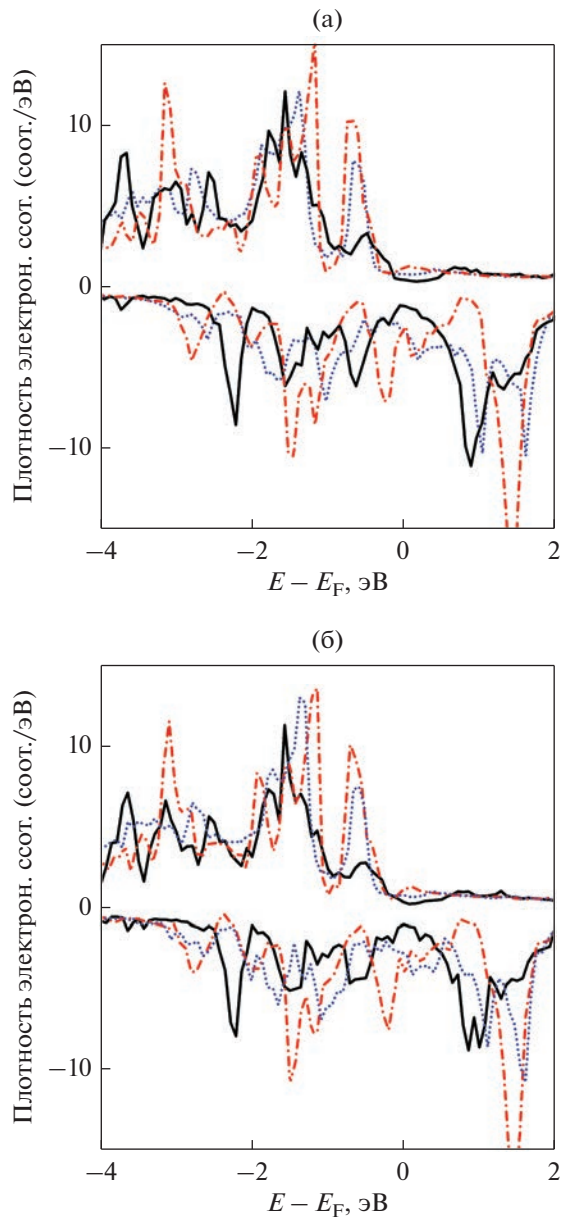


Рис. 1. Полная плотность электронных состояний сплавов: а) $\text{Fe}_{73.44}\text{Ga}_{26.56}$ и б) $\text{Fe}_{73.44}\text{Ga}_{21.88}\text{Al}_{4.68}$ в кристаллических структурах $L1_2$ (сплошная линия), $D0_3$ (штрихпунктирная линия) и $D0_{22}$ (пунктирная линия).

больше для тройных сплавов (см. рис. 2в). Незначительное увеличение параметров обменного взаимодействия при добавлении атомов Al в систему Fe–Ga можно наблюдать и для структуры $L1_2$ (см. рис. 2а).

На завершающем этапе были исследованы температуры фазового перехода $D0_3$ – $L1_2$ сплавов $\text{Fe}_{73.44}\text{Ga}_{26.56}$ и $\text{Fe}_{73.44}\text{Ga}_{21.88}\text{Al}_{4.68}$. В соответствии с формулой (3) был проведен расчет свободных

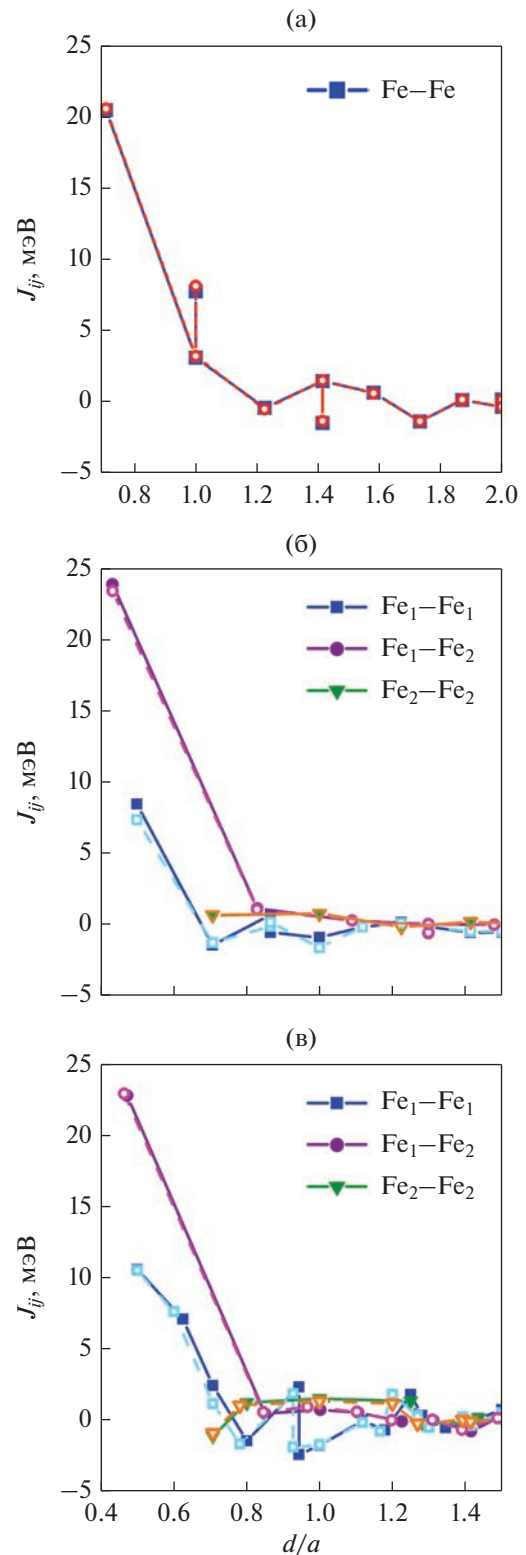


Рис. 2. Зависимость параметров магнитного обменного взаимодействия J_{ij} от расстояния d/a между атомами i и j кристаллических структур: а) $L1_2$, б) $D0_3$ и в) $D0_{22}$ сплавов $\text{Fe}_{73.44}\text{Ga}_{26.56}$ (закрашенные символы) и $\text{Fe}_{73.44}\text{Ga}_{21.88}\text{Al}_{4.68}$ (открытые символы)

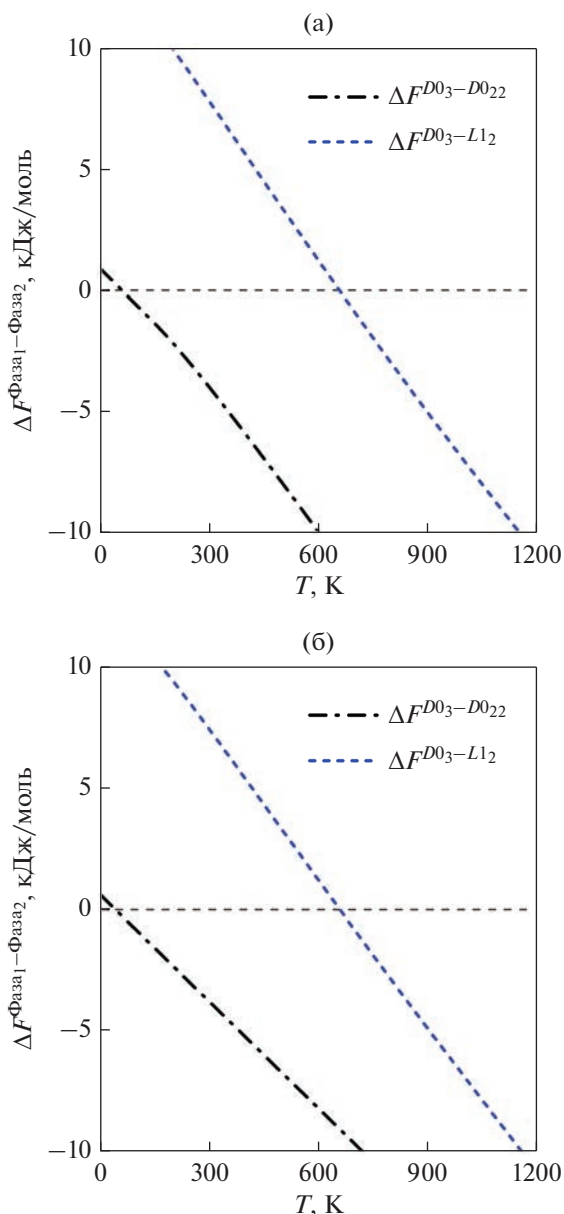


Рис. 3. Температурная зависимость разности свободных энергий рассматриваемых фаз $D0_3$, $D0_{22}$ и $L1_2$ сплавов: а) $\text{Fe}_{73.44}\text{Ga}_{26.56}$ и б) $\text{Fe}_{73.44}\text{Ga}_{21.88}\text{Al}_{4.68}$.

энергий исследуемых кристаллических структур. На рис. 3 представлены температурные зависимости разности свободных энергий $\Delta F_{D0_3-L1_2}$ и $\Delta F_{D0_3-D0_{22}}$. Для сплава $\text{Fe}_{73.44}\text{Ga}_{26.56}$ температура фазового перехода между структурами $D0_3$ и $L1_2$ составила 658 К (см. рис. 3а). Согласно экспериментальным данным фазовый переход $D0_3 \rightarrow L1_2$ в сплавах $\text{Fe}_{73}\text{Ga}_{27}$ происходит в диапазоне температур 698–798 К [38]. Полученное расчетное значение 658 К близко к нижней границе экспериментального температурного интервала. В реальных сплавах в области фазового перехода имеет

место нарушение дальнего упорядочения рассматриваемых сплавов в следствие диффузионных процессов. В рамках выбранной схемы расчетов, при моделировании методом Монте-Карло не учитываются диффузионные смещения атомов с увеличением температуры. В частности, рассмотрение данных процессов возможно в рамках молекулярной динамики. Температура перехода $D0_3 \rightarrow L1_2$ в сплаве $\text{Fe}_{73.44}\text{Ga}_{21.88}\text{Al}_{4.68}$ изменилась незначительно и составила 659.5 К (см. рис. 3б). Как показано в табл. 1, структура $D0_3$ является неустойчивой к тетрагональным деформациям и наименее энергетически выгодная как в бинарных, так и тройных сплавах. Построенные температурные зависимости свободных энергий для структур с тетрагональным искажением не дали пересечения энергий $D0_{22}$ и $L1_2$. Одновременно с этим анализ разности энергий $\Delta F_{D0_3-D0_{22}}$ указывает на возможный переход $D0_{22} \rightarrow D0_3$ в области низких температур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При помощи теории функционала плотности в сочетании с моделированием методом Монте-Карло было проведено исследование влияния добавки атомов Al на структурные и магнитные свойства сплава $\text{Fe}_{73.44}\text{Ga}_{26.56}$ в кристаллических структурах $D0_3$ и $L1_2$. Замена 4.68 ат. % Ga атомами Al приводит к увеличению значений температуры Дебая и уменьшению модулей тетрагонального сдвига в структурах $D0_3$ и $L1_2$. Геометрическая оптимизация показала, что, как и в случае бинарных сплавов, наиболее энергетически выгодной является структура $L1_2$, при этом разность энергий структур $D0_3$ и $L1_2$ в тройных сплавах уменьшается. Рассчитанные значения модулей тетрагонального сдвига $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ в фазе $D0_3$ сплава $\text{Fe}_{73.44}\text{Ga}_{21.88}\text{Al}_{4.68}$ отрицательны, что, как и в случае бинарного сплава указывает на возможность развития перехода по типу мартенситного. Для кубической структуры $D0_3$ были проведены расчеты зависимости энергии от тетрагонального искажения, и в случае сплава $\text{Fe}-\text{Ga}-\text{Al}$ глобальный минимум энергии для $D0_{22}$ соответствует $c/a = 1.20$, в то время как в сплавах $\text{Fe}-\text{Ga}$ степень тетрагональности составила 1.25. В рамках комбинированного подхода *ab initio* и моделирования методом Монте-Карло были проведены расчеты свободных энергий и определены температуры фазового перехода $D0_3-L1_2$, полученные путем пересечения свободных энергий исследуемых фаз. В сплаве $\text{Fe}_{73.44}\text{Ga}_{26.56}$ температура перехода составила 658 К, что близко к нижней границе температурного интервала, экспериментально обнаруженного для сплавов $\text{Fe}_{73}\text{Ga}_{27}$ [38]. В слу-

чае сплава $\text{Fe}_{73.44}\text{Ga}_{21.88}\text{Al}_{4.68}$ температура перехода на 1.5 К выше и составляет 659.5 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-12-00179 (исследование сплава $\text{Fe}_{73.44}\text{Ga}_{26.56}$) и государственного задания Минобрнауки РФ № 075-01391-22-00 (исследование сплава $\text{Fe}_{73.44}\text{Ga}_{21.88}\text{Al}_{4.68}$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Clark A., Wun-Fogle M., Restorff J., Lograsso T. Magnetostrictive Properties of Gallenol Alloys Under Compressive Stress // Mater. Trans. 2002. V. 43. № 5. P. 881–886.
2. Clark A.E., Hathaway K.B., Wun-Fogle M., Restorff J., Lograsso T.A., Keppens V., Petculescu G., Taylor R. Extraordinary magnetoelasticity and lattice softening in bcc Fe–Ga alloys // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. № 10. P. 8621–8623.
3. Clark A.E., Restorff J.B., Wun-Fogle M., Lograsso T.A., Schlagel D.L. Magnetostrictive properties of body-centered cubic Fe–Ga and Fe–Ga–Al alloys // IEEE Trans. Magn. 2000. V. 36. № 5. P. 3238–3240.
4. Guruswamy S., Srisukhumbowornchai N., Clark A., Restorff J., Wun-Fogle M. Strong, ductile, and low-field-magnetostrictive alloys based on Fe–Ga // Scripta Mater. 2000. V. 43. № 3. P. 239–244.
5. Kellogg R., Russell A., Lograsso T., Flatau A., Clark A., Wun-Fogle M. Tensile properties of magnetostrictive iron–gallium alloys // Acta Mater. 2004. V. 52. № 17. P. 5043–5050.
6. Kellogg R.A. Development and modeling of iron-gallium alloys. 2003.
7. Xing Q., Du Y., McQueeney R., Lograsso T. Structural investigations of Fe–Ga alloys: Phase relations and magnetostrictive behavior // Acta Mater. 2008. V. 56. № 16. P. 4536–4546.
8. Handbook of magnetic materials / Ed. By K.H.J. Buschow. North Holland, 2012. V. 20.
9. Ikeda O., Kainuma R., Ohnuma I., Fukamichi K., Ishida K. Phase equilibria and stability of ordered bcc phases in the Fe-rich portion of the Fe–Ga system // J. Alloys and Compounds. 2002. V. 347. № 1–2. P. 198–205.
10. Golovin I., Palacheva V., Mohamed A., Balagurov A. Structure and properties of Fe–Ga alloys as promising materials for electronics // Phys. Met. Metal. 2020. V. 121. № 9. P. 851–893.
11. Kubaschewski O. Iron-Binary phase diagrams. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 1982.
12. Köster W., Gödecke T. Über den Aufbau des Systems Eisen-Gallium zwischen 10 und 50 at. % Ga und dessen Abhandlichkeit von der Wärmebehandlung. I. Das Diagramm der raumzentrierten Phasen // Zeitschrift für Metallkunde. 1977. V. 68. № 10. P. 582–589.
13. Köster W., Gödecke T. Über den Aufbau des Systems Eisen-Gallium zwischen 10 und 50 at. % Ga und dessen Abhandlichkeit von der Wärmebehandlung. II. Ein Unterkühlungsdiagramm und Diagramme für die Vorgänge beim Anlassen ofengekühlter und abgeschreckter Legierungen // Zeitschrift für Metallkunde. 1977. V. 68. № 10. P. 661–668.
14. Köster W., Gödecke T. Über den Aufbau des Systems Eisen-Gallium zwischen 10 und 50 at. % Ga und dessen Abhandlichkeit von der Wärmebehandlung. III. Das Gleichgewichtsdiagramm // Zeitschrift für Metallkunde. 1977. V. 68. № 10. P. 758–764.
15. Okamoto H. The Fe–Ga (iron–gallium) system // Bulletin of alloy phase diagrams. 1990. V. 11. № 6. P. 576–581.
16. Dasarathy C. Order-Disorder Change in Fe–Ga Alloys // J. Iron Steel Institute. 1964. V. 202. № 1. P. 51.
17. Bras J., Couderc J., Fagot M., Ferre J. Transformation ordered-disordered solution in Fe–Ga // J. Acta Metal. 1977. V. 25. № 9. P. 1077–1084.
18. Golovin I., Balagurov A., Bobrikov I., Sumnikov S., Mohamed A. Cooling rate as a tool of tailoring structure of Fe–(9–33%) Ga alloys // Intermetallics. 2019. V. 114. P. 106610.
19. Palacheva V., Emdadi A., Emeis F., Bobrikov I., Balagurov A., Divinski S., Wilde G., Golovin I. Phase transitions as a tool for tailoring magnetostriction in intrinsic Fe–Ga composites // Acta Mater. 2017. V. 130. P. 229–239.
20. Matyunina M., Zagrebin M., Sokolovskiy V., Buchelnikov V. Magnetostriction of $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ alloys from first principles calculations // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 476. P. 120–123.
21. Restorff J., Wun-Fogle M., Hathaway K., Clark A., Lograsso T.A., Petculescu G. Tetragonal magnetostriction and magnetoelastic coupling in Fe–Al, Fe–Ga, Fe–Ge, Fe–Si, Fe–Ga–Al, and Fe–Ga–Ge alloys // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. № 2. P. 023905.
22. Golovin I., Palacheva V., Zadorozhnyy V.Y., Zhu J., Jiang H., Cifre J., Lograsso T.A. Influence of composition and heat treatment on damping and magnetostrictive properties of Fe–18% (Ga + Al) alloys // Acta Mater. 2014. V. 78. P. 93–102.
23. Liu Y., Li J., Gao X. Effect of Al substitution for Ga on the mechanical properties of directional solidified Fe–Ga alloys // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 423. P. 245–249.
24. Stein F., Palm M. Re-determination of transition temperatures in the Fe–Al system by differential thermal analysis // International journal of materials research. 2007. V. 98. № 7. P. 580–588.
25. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 11169–11186.
26. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 1758.
27. Ebert H., Ködderitzsch D., Minár J. Calculating condensed matter properties using the KKR–Green’s function method—recent developments and applications // Rep. Prog. Phys. 2011. V. 74. № 9. P. 096501.
28. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Letters. 1996. V. 77. P. 3865–3868.
29. van de Walle A., Asta M., Ceder G. The alloy theoretic automated toolkit: A user guide // Calphad. 2002. V. 26. № 4. P. 539–553.
30. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. № 12. P. 5188.

31. *Kart S.O., Cagin T.* Elastic properties of Ni_2MnGa from first-principles calculations // *J. Alloys Compounds*. 2010. V. 508. № 1. P. 177–183.
32. *Milyutin V., Kuznetsov A., Matyunina M., Zagrebin M., Sokolovskiy V., Gornostyrev Y., Beaunon E., Balagurov A., Buchelnikov V., Golovin I.* Mechanism of high magnetic field effect on the $D0_3$ – $L1_2$ phase transition in Fe–Ga alloys // *J. Alloys Compounds*. 2022. V. 919. P. 165818.
33. *Matyunina M.V., Sokolovskiy V.V., Zagrebin M.A., Buchelnikov V.D.* Structural, magnetic and magnetocaloric properties of Fe–Ga alloys // *Chelyabinsk Physical and Mathematical Journal*. 2020. V. 5. № 4(2). P. 580–591.
34. *Körmann F., Dick A., Hickel T., Neugebauer J.* Pressure dependence of the Curie temperature in bcc iron studied by ab initio simulations // *Phys. Rev. B*. 2009. V. 79. № 18. P. 184406.
35. *Landau D.P., Binder K.* A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics. 2 edition. Cambridge University Press, 2005.
36. *Matyunina M., Zagrebin M., Sokolovskiy V., Buchelnikov V.* Properties of Fe–Ga and Fe–Ga–V Alloys: Ab Initio Study // *Mater. Research Proceedings*. 2018. V. 9. P. 162–166.
37. *Kawamiya N., Adachi K., Nakamura Y.* Magnetic properties and Mössbauer investigations of Fe–Ga alloys // *J. Phys. Soc. Japan*. 1972. V. 33. № 5. P. 1318–1327.
38. *Matyunina M., Zagrebin M., Sokolovskiy V., Pavlukhina O., Buchelnikov V., Balagurov A., Golovin I.* Phase diagram of magnetostrictive Fe–Ga alloys: insights from theory and experiment // *Phase Trans.* 2019. V. 92. № 2. P. 101–116.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.24:539.89

ТЕМПЕРАТУРНО-СКОРОСТНЫЕ УСЛОВИЯ ДЕФОРМАЦИИ И СТРУКТУРООБРАЗУЮЩИЕ ПРОЦЕССЫ В НИКЕЛЕ ПРИ СДВИГЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

© 2023 г. К. Ю. Карамышев^а, *, Т. И. Чашухина^а, Л. М. Воронова^а,
М. В. Дегтярев^а, В. П. Пилюгин^а

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

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

Поступила в редакцию 15.09.2022 г.

После доработки 13.10.2022 г.

Принята к публикации 21.10.2022 г.

Методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии исследована структура никеля, деформированного сдвигом под давлением при температуре от 100 до 250°C. Установлена связь структуры и температурно-скоростных условий деформации, которые характеризуются параметром Холломоны–Зенера (Z). Показано, что при изменении температурно-скоростных условий деформации происходит изменение доминирующего структурообразующего процесса и формирующейся структуры. Выделены интервалы $\ln Z$, соответствующие этим процессам: динамическому возврату – $\ln Z > 25$; динамической рекристаллизации $21 < \ln Z < 25$; динамической полигонизации – $\ln Z < 21$.

Ключевые слова: никель, сдвиг под давлением, температурно-скомпенсированная скорость деформации, динамическая рекристаллизация, динамическая полигонизация

DOI: 10.31857/S0015323022601234, **EDN:** KPYLBK

ВВЕДЕНИЕ

Образование субмикроструктурной (СМК) структуры в металлах и сплавах при деформации приводит наряду с упрочнением к снижению температуры начала рекристаллизации. Данный факт воспринимается как снижение термической стабильности структуры материала [1]. Переход деформационной СМК-структуры к равновесному состоянию при отжиге может произойти двумя путями: путем роста отдельных центров рекристаллизации или за счет одновременного совершенствования границ и формы образующих структуру микроструктур.

В никеле рекристаллизация проходит по первому пути. В результате отдельные зерна уже на начальном этапе рекристаллизации увеличивают свой размер до 1 мкм и более, что приводит к невозможности образования рекристаллизованной субмикроструктурной структуры [2].

Можно повысить стабильность структуры за счет снижения запасенной энергии деформации. Для этого деформацию проводят при повышенной температуре, в том числе в условиях динамической рекристаллизации (ДР).

Известно, что структурообразование в условиях ДР зависит от температурно-скоростных условий деформации, которые часто характеризуют

параметром Холломоны–Зенера (Z) [3–5]. Для материалов строят диаграммы структурных состояний, которые характеризуют тип структуры в зависимости от температуры и скорости деформации, нанося на одну из осей значения параметра Z . Например, на диаграмме структурных состояний для установившейся стадии деформации алюминиевых сплавов АВ и АК8 [3] выделяют 3 области: область полигонизации; область рекристаллизации, а также смешанную область, в которой проходят оба процесса. Значения $\ln Z$, при которых протекает рекристаллизация, лежат в интервале от 24 до 32.

В работе [4] рассматривается изменение $\ln Z$ при деформации низкоуглеродистой стали горячей осадкой. Выявлено, что при больших значениях $\ln Z$ механизмом формирования структуры является динамический возврат (ДВ), а при низких значениях – ДР.

В работе [6] при деформации растяжением жаропрочного сплава типа нимоник было установлено, что ДР развивается в интервале значений $\ln Z$ от 34 до 42, при увеличении $\ln Z$ больше 42 ДР не наступает, в этом случае происходит деформационное упрочнение, которое в условиях растяжения приводит к разрушению материала. При $\ln Z$ меньше 34 развитию ДР препятствует динамический возврат, в этом случае в материале фор-

мируется субзеренная структура динамической полигонизации.

В работе [7] наблюдали ДР при деформации меди сдвигом под высоким давлением (СПД) при комнатной температуре. Динамическая рекристаллизация в меди развивалась при тех же значениях $\ln Z$, что и в нимонике [6].

Границы стадий структурных состояний определяют по изменению наклона зависимости анализируемого параметра от $\ln Z$. В качестве такого параметра используют напряжение течения [4], твердость [7], энергию границ [8] или коэффициент скоростной чувствительности [9].

В никеле ДР при комнатной температуре не наблюдается [2, 10]. В работе [11] деформацию никеля проводили методом СПД при 150°C. Было обнаружено, что динамическая рекристаллизация в никеле при данной температуре начинается при следующих условиях: $e > 2.5$; $\ln Z < 25$. Температура деформации 150°C оказалась недостаточной для того, чтобы основным структурообразующим процессом стал динамический возврат.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния температурно-скоростных условий деформации сдвигом под давлением при 100–250°C (что соответствует гомологической температуре от 0.21 до 0.30) на структурообразующие процессы и установлению стадий структурных состояний в никеле.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовали монокристаллический Ni (99.98 мас. %). Образцы имели форму диска диаметром 5 мм и толщиной 0.3 мм. Плоскость образца была параллельна плоскости {111} монокристалла. Деформацию проводили при температурах 100, 150, 200 и 250°C сдвигом под давлением 6 ГПа в наковальнях Бриджмена из сплава ВК6 с поворотом наковальни на 5 оборотов. Истинную деформацию (e) рассчитывали по формуле [7]:

$$e = \ln \left(1 + \left[\frac{\varphi^* r_i}{h_{ir}} \right]^2 \right)^{1/2} + \ln \frac{h_0}{h_{ir}},$$

где φ — угол поворота наковальни (рад); r_i — расстояние от центра образца; h_0 — исходная толщина образца; h_{ir} — толщина образца после деформации на соответствующем радиусе. Истинная деформация на расстоянии 1.5 мм от центра образца при разной температуре деформирования составила 7.8–8.8. Погрешность определения истинной деформации составляла 0.2.

Температурно-скоростные характеристики деформации (параметр Холломоуна–Зинера) рассчитывали по формуле [6]:

$$\ln Z = \ln \frac{\Delta e}{\Delta \tau} + \left(\frac{\Delta H}{RT} \right),$$

где $\Delta e/\Delta \tau = \dot{\epsilon}$ — истинная скорость деформации; ΔH — энергия активации роста зерен (92 кДж/моль [11]); R — универсальная газовая постоянная; T — температура деформации (К). Погрешность определения $\ln Z$ составила 0.5.

Структуру никеля исследовали в плоскости сдвига на расстоянии 1.5–1.0 мм от центра образца методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью JEM 200CX и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием QUANTA200 Pegasus с приставкой для анализа картин дифракции обратно рассеянных электронов — EBSD. EBSD анализ проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ, шаг сканирования варьировали от 0.04 до 0.30 мкм, а площадь сканирования — от 0.26 до 4.70 мм². При анализе из рассмотрения исключали точки с индексом конфиденциальности (CI) ниже 0.1 и зерна, содержащие 4 и менее пикселей. По данным электронной микроскопии (ПЭМ и СЭМ) определяли размеры элементов структуры (d) — дислокационных ячеек и микрокристаллитов, рекристаллизованных зерен, с погрешностью, не превышающей 10%. Термином “микрокристаллит” мы называем упруго искаженный элемент структуры, практически не содержащий дислокации и окруженный большеугловыми границами (БУГ) деформационного происхождения. По результатам EBSD-анализа определяли средний угол разориентировки зерен, долю рекристаллизованной структуры и рассчитывали плотность геометрически необходимых дислокаций. К рекристаллизованным относили зерна, в которых разброс ориентировки (GOS) не превышал 2.5°. Плотность дислокаций рассчитывали по формуле [12]:

$$\rho_{\text{GDN}} = \frac{\alpha \theta_{\text{КАМ}}}{bx},$$

где α — постоянная (для ГЦК $\alpha = 3$), b — вектор Бюргерса (для никеля 0.249 нм [13]), x — шаг сканирования, $\theta_{\text{КАМ}}$ — средняя кернер разориентации (рад), определенная как средний угол разориентировки между выбранной точкой (пикселем) и всеми соседними пикселями во второй координатной сфере.

Накопленную энергию деформации рассчитывали по формуле [14]:

$$E = \frac{\rho_{\text{GDN}} b^2 G}{2},$$

где G — модуль сдвига (для никеля 73 ГПа [15]).

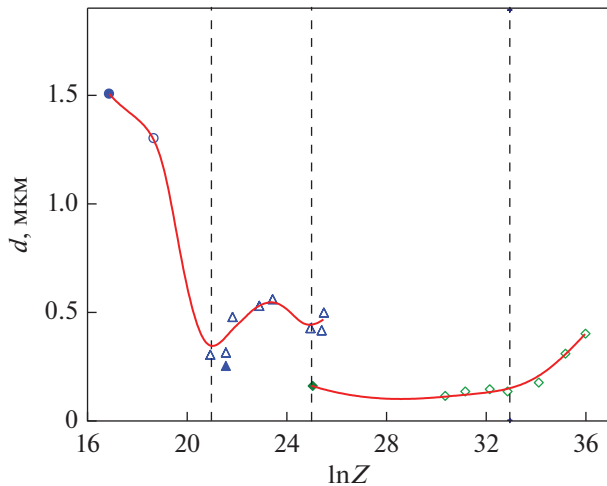


Рис. 1. Зависимость среднего размера элементов структуры (d) никеля от температурно-скоростных условий деформации ($\ln Z$). $\diamond$ – 20 [10]; Δ – 150 [11]; $\blacklozenge$ – 100; $\blacktriangle$ – 150; $\circ$ – 200; $\bullet$ – 250°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения в образцах никеля СМК структуры проводили СПД на 5 оборотов наковальни. Скорость вращения наковальни была постоянной, но при изменении температуры изменялась деформируемость никеля и, соответственно, истинная скорость деформации. Кроме того, истинная скорость деформации сдвигом под давлением существенно изменяется по радиусу образца, поскольку за равное время деформирования на периферии и в центре образца достигается разная истинная деформация [7]. Поэтому истинную скорость деформации рассчитывали на фиксированном расстоянии (1.5 мм) от центра образца. Расчетные значения истинной деформации и параметра $\ln Z$, а также средние размеры элементов структуры, соответствующие различным температурам деформации, приведены в табл. 1.

Для определения интервалов $\ln Z$, на каждом из которых доминирующим является определенный структурообразующий процесс, были привлечены данные, полученные нами ранее при исследовании никеля, деформированного при 20 и 150°C [10, 11]. В результате был построен график

зависимости среднего размера элементов структуры от $\ln Z$ (рис. 1). На полученном графике можно наблюдать 3 точки, в которых происходит изменение зависимости. В области $16 < \ln Z < 21$ средний размер элементов структуры снижается, затем изменяется немонотонно, а при $\ln Z = 25$ скачкообразно снижается. В интервале $25 < \ln Z < 33$ значение d сохраняется практически постоянным, дальнейший рост $\ln Z$ сопровождается увеличением размеров элемента структуры. Такое поведение зависимости может свидетельствовать об изменении доминирующего в материале структурообразующего процесса при изменении температурно-скоростных условий деформации.

Предыдущие исследования [10] показали, что деформация при 20°C до $e = 5.3$ происходит в условиях деформационного упрочнения и сопровождается измельчением элементов структуры. Дальнейшая деформация приводит к развитию ДВ, который становится доминирующим релаксационным процессом. Значения $\ln Z$, приведенные на рис. 1 для деформации при 20°C, были рассчитаны по данным работы [10]. Сопоставление эволюции структуры при деформации [10] с рассчитанными значениями $\ln Z$ показало, что переходу от деформационного упрочнения к ДВ соответствует $\ln Z = 33$.

На рис. 2 показана структура, полученная в результате деформации на 5 оборотов при температуре 20 и 100°C. После деформации $e = 9.6$ при 20°C структура образована преимущественно микроструктурными (СМК-структура, рис. 2а). После деформации $e = 8.8$ при температуре 100°C (рис. 2б, 2в) микроструктурные становятся более равноосными. Коэффициент формы (отношение длины проекции микроструктурного к ширине проекции) с ростом температуры деформации снижается от 2.1 до 1.4. Следует отметить, что уменьшение коэффициента формы связывают с действием динамического возврата [16]. Повышение температуры деформации до 100°C (снижение $\ln Z$ до 25.0) не привело к изменению типа структуры, а средний размер элементов структуры незначительно увеличился (табл. 1).

Приведенные на рис. 1 значения $\ln Z$ для деформации при 150°C взяты из работы [11]. Интервал значений составляет $21 < \ln Z < 25$. В работе [11] была исследована эволюция структуры в данных условиях деформации и показано, что в никеле, деформированном при 150°C с $e > 2.5$, развивается динамическая рекристаллизация, имеющая циклический характер. Вероятно, с циклическостью ДР связано немонотонное изменение d от $\ln Z$ (рис. 1).

Дополнительные исследования, проведенные в настоящей работе методом EBSD-анализа, позволили установить, что в результате деформации с $e = 8.6$ при $\ln Z = 21.5$ сформировалась бимодальная структура, состоящая из относительно крупных зерен (более 1 мкм) и мелких (около 0.1 мкм),

Таблица 1. Параметры деформации e и $\ln Z$ при разных температурах деформации и соответствующие характеристики структуры

$T_{\text{деф}}, ^\circ\text{C}$	$e(\pm 0.2)$	$\ln Z(\pm 0.5)$	$d, \text{мкм}$	$\rho_{\text{GDN}}, \text{м}^{-2}$
20 [10]	9.6	33.0	0.13	—
100	8.8	25.0	0.16	—
150	8.6	21.5	0.27	3×10^{15}
200	8.8	18.7	1.4	6×10^{14}
250	8.3	16.9	1.7	6×10^{14}

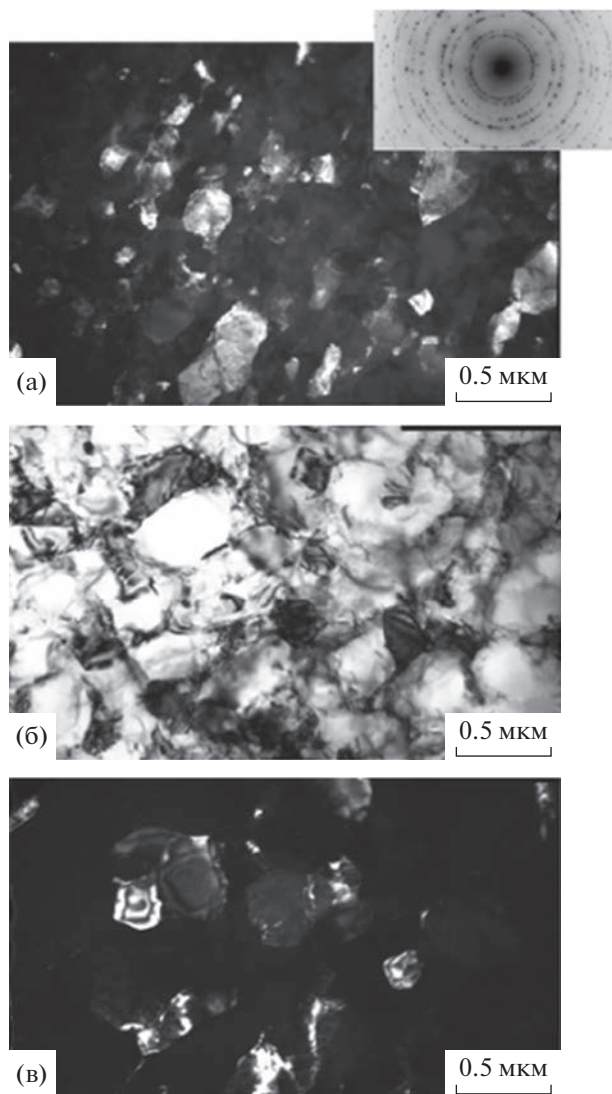


Рис. 2. Структура никеля, деформированного на 5 оборотов наковальни при температуре: а – 20°C ($\epsilon = 9.2$, $\ln Z = 33.0$), б, в – 100°C ($\epsilon = 8.8$, $\ln Z = 25.0$); а, в – темнопольное изображение в рефлексе типа (110), б – светопольное изображение (ПЭМ).

образующих ожерелье по границам крупных зерен (рис. 3).

Доля мелких зерен превышает 75% от общего числа зерен. Средний угол разориентировки во всем ансамбле зерен составляет 31°. ПЭМ-исследование показало, что структуру образуют различные элементы: рекристаллизованные зерна, свободные от дислокаций; зерна, содержащие дислокационную субструктуру; микрокристаллиты (рис. 4). Часто плотность дислокаций неравномерно распределена в теле зерна. Такая структура характерна для ДР [3, 6]. Средний размер зерен и субзерен по данным ПЭМ составляет 0.27 мкм, по данным СЭМ – 0.24 мкм.

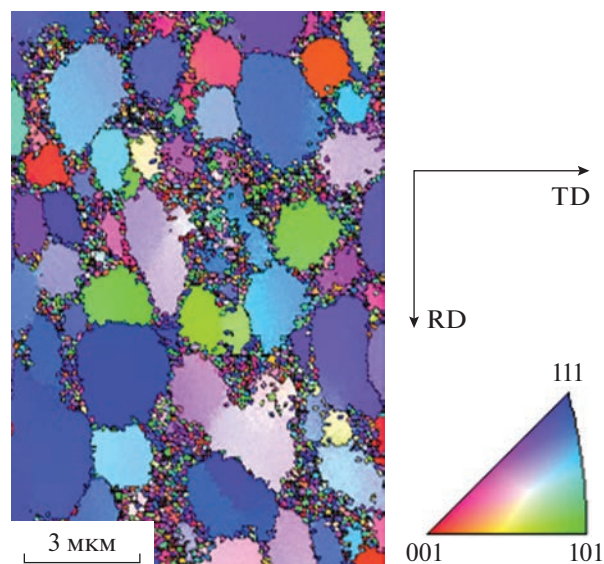


Рис. 3. Ориентационная карта в цветах обратной полюсной фигуры с наложением схемы БУГ никеля, деформированного при 150°C (СЭМ).

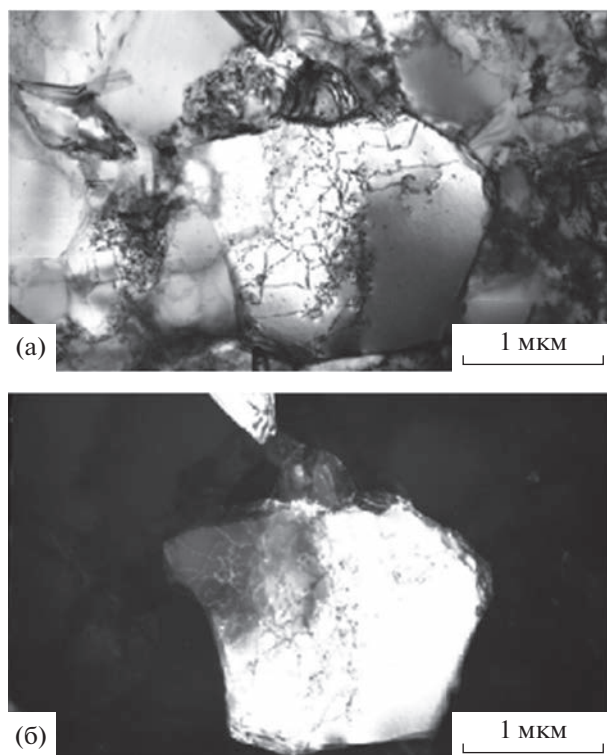


Рис. 4. Микроструктура никеля, деформированного при температуре 150°C ($\epsilon = 8.6$, $\ln Z = 21.5$); а – светопольное изображение, б – темнопольное изображение (ПЭМ).

Таким образом, повышение температуры деформации от 100 до 150°C привело к существенному изменению типа структуры (изменению доминирующего структурообразующего процесса) и увеличению размеров ее элементов (рис. 3, 4).

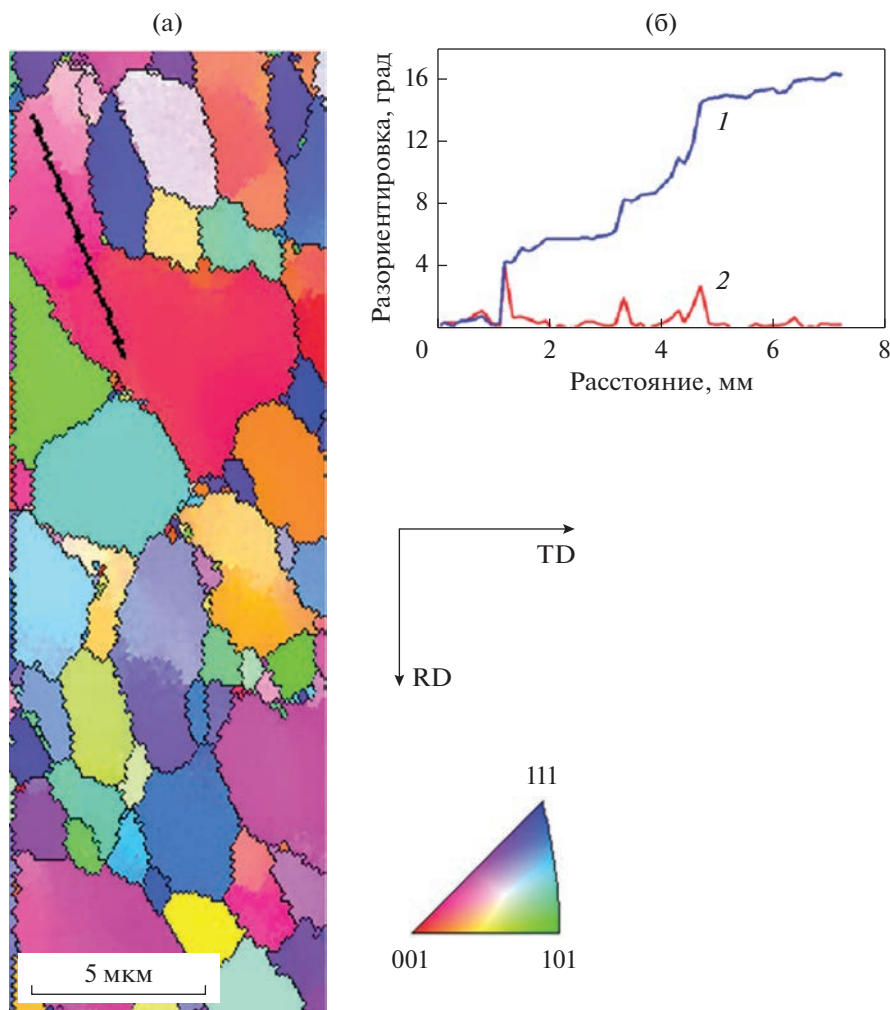


Рис. 5. а — Ориентационная карта в цветах обратной полюсной фигуры с наложением схемы БУГ никеля, деформированного при 200°C, б — разориентировка вдоль линии сканирования, 1 — относительно исходной точки, 2 — между соседними точками (СЭМ).

Деформация никеля при 200°C сопровождается неравномерным ростом зерен. Согласно СЭМ-исследованиям, размер отдельных наиболее крупных зерен превышает 10 мкм (рис. 5а). В таких зернах наблюдаются дислокационные стенки, создающие внутри зерна локальные разориентировки до 5° (рис. 5б), что является результатом динамической полигонизации (ДП) [3]. Средний размер зерна составляет 1.4 мкм. ПЭМ исследования также показали образование дислокационных стенок внутри некоторых зерен (рис. 6).

После деформации при температуре 250°C более явно выявляются последствия ДП (рис. 7). Возрастает разориентировка на субграницах внутри зерен, достигая 7 градусов (рис. 7б). Снижается доля площади, занятой рекристаллизованными зернами (рис. 8). Сохраняется средний угол разориентировки — 30°.

Доля площади, занятой зернами, размеры которых превышают средний размер зерна в пять раз, составляет около 20%. Это может свидетельствовать о склонности структуры ко вторичной рекристаллизации при последующем нагреве [17].

По границам некоторых крупных зерен наблюдаются мелкие зерна. Следует отметить, что таких мелких зерен больше, чем после деформации при 200°C, но значительно меньше, чем после СПД при 150°C. Средний размер зерна 1.7 мкм, максимальный 17 мкм. ПЭМ-исследования показали присутствие в структуре как дислокационных субграниц, так и БУГ, а также неравномерное распределение плотности дислокаций внутри зерен (рис. 9).

Таблица 1 и рис. 8 демонстрируют, что при деформации в интервале температур 150–200°C произошло значительное (на порядок) понижение плотности дислокаций, и, как следствие, запасенной энергии, что говорит о развитии релак-

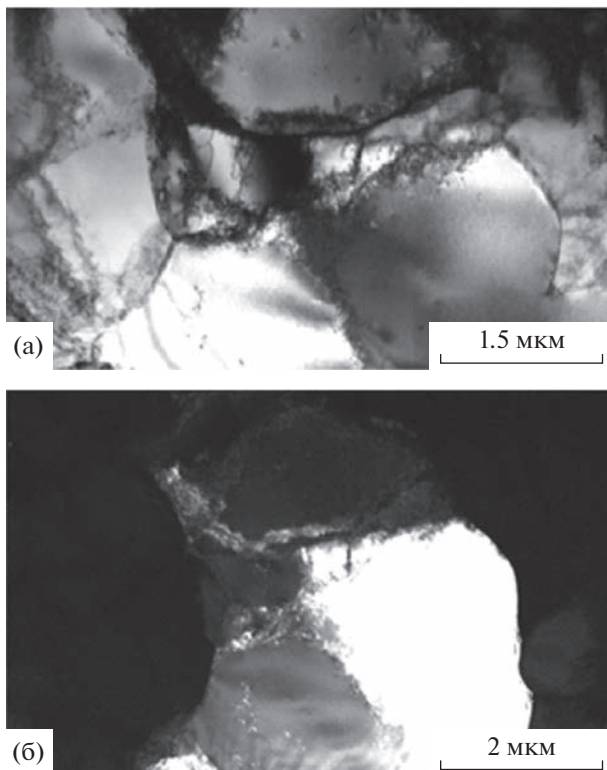


Рис. 6. Микроструктура никеля, деформированного при температуре 200°C ($\epsilon = 8.8$, $\ln Z = 18.7$); а – светлопольное изображение, б – темнопольное изображение (ПЭМ).

сационного процесса (динамической рекристаллизации или возврата). Дальнейшего изменения плотности дислокаций при повышении температуры деформации не наблюдается.

При 200 и 250°C дислокации, образующиеся в ходе деформации в рекристаллизованных зернах, не накапливаются в отдельных объемах зерен, а аннигилируют или формируют дислокационные стенки. В результате напряжения, необходимые для формирования новых зародышей ДР, не достигаются. Аналогичные наблюдения были сделаны неоднократно, например, в [18] при исследовании алюминия, деформированного при различных температурах. В этой работе было показано, что при температуре деформации ниже $0.7 T_{пл}$ протекает динамическая рекристаллизация, а деформация при температуре выше $0.7 T_{пл}$ ($0.88-0.97 T_{пл}$) динамическая рекристаллизация уступает место динамической полигонизации, формирующей субструктуру с малоугловыми границами. Таким образом, наши результаты позволяют сделать заключение о смене релаксационного процесса с ДР на ДП.

Было проведено сравнение структуры, полученной в ходе деформации при 100–250°C, со структурой, которая сформировалась в результате статической рекристаллизации при 100–250°C СМК-структуры, полученной СПД при комнатной температуре [2, 19].

Средний размер статически рекристаллизованного зерна после отжига при 100, 150, 200 и

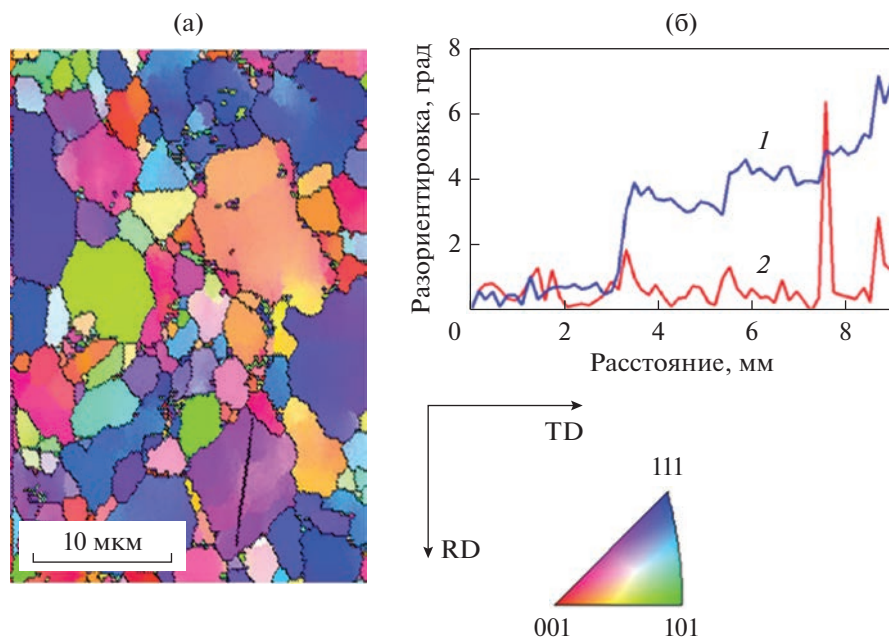


Рис. 7. а – Ориентационная карта в цветах обратной полюсной фигуры с наложением схемы БУГ никеля, деформированного при 250°C, б – разориентировка вдоль линии сканирования, 1 – относительно исходной точки, 2 – между соседними точками (СЭМ).

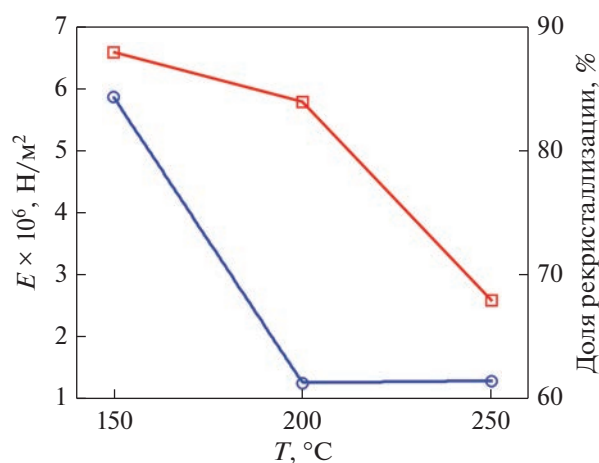


Рис. 8. Зависимость запасенной энергии (○) и доли площади, занятой рекристаллизованными зернами (□), от температуры деформации в никеле.

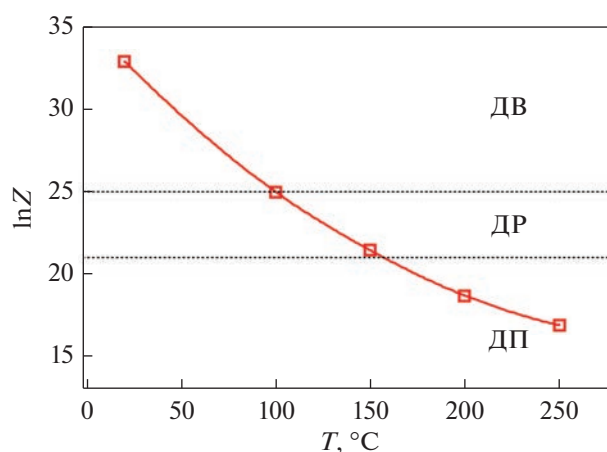


Рис. 10. Зависимость температурно-скоростных условий деформации ($\ln Z$) от температуры деформации никеля.

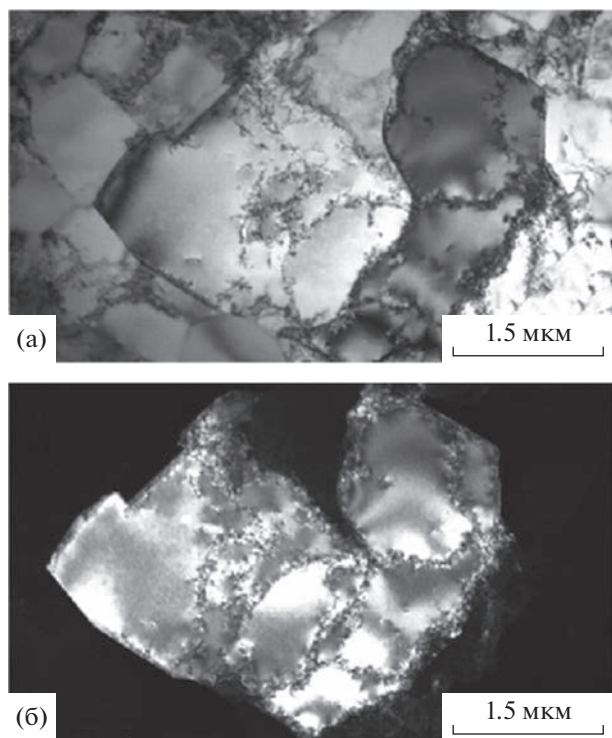


Рис. 9. Микроструктура никеля, деформированного при температуре 250 °C ($\epsilon = 8.3$, $\ln Z = 16.9$); а – светлое поле, б – темное поле.

250 °C составляет 0.2, 0.3, 5 и 4 мкм соответственно. Средние размеры элементов структуры после деформации при температуре, соответствующей температуре отжига СМК структуры, приведены в таблице. Видно, что СПД при 100 и 150 °C (в условиях динамического возврата и рекристаллизации) приводит к формированию структуры

такой же дисперсности, как и отжиг при этих температурах. СПД при 200 и 250 °C (в условиях динамической полигонизации) формирует структуру с зерном в 2–3 раза более мелким, чем статическая рекристаллизация. Это согласуется с установленным в настоящей работе снижением запасенной энергии деформации (рис. 8).

На рис. 10 приведена диаграмма структурных состояний, реализованных в никеле после СПД на 5 оборотов наковальни на расстоянии 1.5 мм от центра образца. Структурные исследования показали, что при температуре деформации 20 и 100 °C доминирующим релаксационным процессом является ДВ; при 150 °C развивается ДР; а при 200 и 250 °C – ДП. Исходя из полученных результатов, можно выделить интервалы $\ln Z$, в каждом из которых доминирующим оказывается какой-то определенный структурообразующий процесс: 1) динамический возврат ($\ln Z > 25$); 2) динамическая рекристаллизация ($21 < \ln Z < 25$); 3) динамическая полигонизация ($\ln Z < 21$).

Благодаря полученным данным, при проведении деформации сдвигом под давлением без привлечения структурных исследований можно прогнозировать доминирующий релаксационный процесс, протекающий в никеле, и соответствующее ему структурное состояние.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии проведены исследования никеля, деформированного сдвигом под давлением при температурах от 20 до 250 °C.

Установлено, что при температурах деформации 20–100 °C наблюдаются признаки динамического возврата. При 150 °C в никеле развивается

динамическая рекристаллизация. При 200 и 250°C в рекристаллизованных зернах наблюдаются дислокационные стенки, что свидетельствует о динамической полигонизации.

Основной релаксационный механизм при структурообразовании со снижением $\ln Z$ изменяется в последовательности ДВ, ДР, ДП:

- 1) $\ln Z > 25$ — динамический возврат;
- 2) $21 < \ln Z < 25$ — динамическая рекристаллизация;
- 3) $\ln Z < 21$ — динамическая полигонизация.

В результате деформации при 200–250°C, формируется структура с зерном в 2–3 раза более мелким, чем в результате статической рекристаллизации при отжиге в том же интервале температур СМК-структуры, полученной при комнатной температуре. Вероятно, это связано со снижением запасенной энергии деформации при динамической полигонизации.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (теме “Давление” № 122021000032-5) с использованием оборудования ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН. Авторы благодарят Н.В. Николаеву за помощь в проведении эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Носкова Н.И., Мулюков Р.Р. Субмикроструктурные и нанокристаллические материалы. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 279 с.
2. 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.
3. Горелик С.С., Добаткин С.В., Капуткина Л.М. Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: МИСИС. 2005. 432 с.
4. Narayana Murty S.V.S., Shiro Torizuka, Kotobu Nagai. Microstructural evolution during simple heavy warm compression of a low carbon steel: Development of a processing map // Mater. Sci. and Eng. A. 2005. V. 410–411. P. 319–323.
5. Lu Li, Yu Wang, Hao Li, Wei Jiang, Tao Wang, Cun-Cai Zhang, Fang Wang. Effect of the Zener–Hollomon parameter on the dynamic recrystallization kinetics of Mg–Zn–Zr–Yb magnesium alloy // Comp. Mater. Sci. 2019. V. 166. P. 221–229.
6. Левит В.И., Смирнов М.А. Высокотемпературная термомеханическая обработка аустенитных сталей и сплавов. Челябинск: ЧГТУ, 1995. 276 с.
7. Чашухина Т.И., Дегтярев М.В., Романова М.Ю., Воронова Л.М. Динамическая рекристаллизация в меди, деформированной сдвигом под давлением // ФММ. 2004. Т. 98. Вып. 6. С. 98–107.
8. Li Y.S., Zhang Y., Tao N.R., Lu K. Effect of the Zener–Hollomon parameter on the microstructures and mechanical properties of Cu subjected to plastic deformation // Acta Mater. 2009. V. 57. P. 761–772.
9. Evgueni I. Poliak. Dynamic recrystallization control in hot rolling // Procedia Manufactur. 2020. V. 50. P. 362–367.
10. Пилюгин В.П., Гапонцева Т.М., Чашухина Т.И., Воронова Л.М., Щинова Л.И., Дегтярев М.В. Эволюция структуры и твердости никеля при холодной и низкотемпературной деформации под давлением // ФММ. 2008. Т. 105. Вып. 4. С. 438–448.
11. Дегтярев М.В., Воронова Л.М., Чашухина Т.И., Пилюгин В.П., Реснина Н.Н. Эволюция структуры никеля в ходе деформации сдвигом под высоким давлением при 150°C // ФММ. 2017. Т. 118. № 3. С. 270–277.
12. Moussa C., Bernacki M., Besnard R., Bozzolo N. About quantitative EBSD analysis of deformation and recovery substructures in pure Tantalum // IOP Conf. Series: Mater. Sci. and Eng. 2015. V. 89. P. 012038.
13. Zhang H.W., Huang X., Pippin 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 P. 1698–1707.
14. Betanda Y.A., Helbert A.-L., Brisset F., Mathon M.-H., Waeckerlé Th., Baudin Th. Measurement of stored energy in Fe–48% Ni alloys strongly cold-rolled using three approaches: Neutron diffraction, Dillamore and KAM approaches // Mater. Sci. Eng. A. 2014. V. 614. P. 193–198.
15. Дриц М.Е., Будберг П.Б., Бурханов Г.С., Дриц А.М., Пановко В.М. Свойства элементов: Справ. Изд // М.: Металлургия. 1985. 672 с.
16. Langford G., Cohen M. Strain hardening of iron by severe plastic deformation // Trans ASM. 1969. V. 62. P. 623–638.
17. Новиков В.Ю. Вторичная рекристаллизация. М.: “Металлургия”, 1990. 128 с.
18. Беляев С.П., Лихачев В.А., Мышляев М.М., Сеньков О.Н. Динамическая рекристаллизация алюминия // ФММ. 1981. Т. 52. Вып. 3. С. 617–626.
19. Воронова Л.М., Дегтярев М.В., Чашухина Т.И. Кинетика роста зерна при нагреве никеля, деформированного сдвигом под давлением // ФММ. 2021. Т. 122. № 6. С. 600–607.

ПОПРАВКА

ПОПРАВКА К СТАТЬЕ

DOI: 10.31857/S0015323022700012, **EDN:** KRKWBN

Название статьи С. Г. Богданова, О. А. Голосова, А. Н. Пирогова, М. С. Лютиковой, Н. В. Глушковой, опубликованной в № 11, 2022 журнала “Физика металлов и материаловедение”, следует читать “СУБСТРУКТУРА ДИСПЕРСИОННОГО U–0.09Mo/Al ТОПЛИВА С ВЫСОКИМ ВЫГОРАНИЕМ”.